

МОСКАЛИК Михаил Юрьевич

**РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АМИДИРОВАНИЯ  
С УЧАСТИЕМ ТРИФЛАМИДА И ЕГО АНАЛОГОВ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

**Официальные оппоненты: Третьяков Евгений Викторович**

доктор химических наук, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), лаборатория аналогов карбенов и родственных интермедиатов, ведущий научный сотрудник

**Трусова Марина Евгеньевна**

доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, директор

**Руссавская Наталья Владимировна**

доктор химических наук, доцент, ФГБУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техносферной безопасности, профессор

**Ведущая организация:**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
(г. Екатеринбург)

Защита состоится 5 мая 2021 года в 9.00 на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>. Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, учёному секретарю диссертационного совета; e-mail: [dissovet@irioch.irk.ru](mailto:dissovet@irioch.irk.ru).

Автореферат разослан «    »    2021 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета, к. х. н.

Арбузова Светлана Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Синтез азотсодержащих соединений является одной из важнейших задач органической химии, решение которой дает новые продукты с широким спектром полезных свойств, что стимулирует химиков развивать и совершенствовать ключевые подходы для их получения. Среди огромного множества азотсодержащих соединений, особое место занимают сульфонамиды, благодаря своей доступности, стабильности и практической значимости для медицины, ветеринарии, сельского хозяйства, и использованию в качестве реагентов, лигандов и катализаторов.

С 30-х годов XX века, когда был запатентован промышленный краситель сульфазризоидин, и было обнаружено, что его метаболит – сульфаниламид (*n*-аминобензолсульфонамид) – обладает противомикробной активностью, начались активные исследования химии сульфонамидов, в результате чего был получен широкий ряд так называемых антагонистов фолиевой кислоты, которые по-прежнему применяются. На протяжении многих лет сульфаниламид подвергался различным химическим модификациям, приводя к новым соединениям, обладающим высокой антимикробной активностью и низкой токсичностью. Биологическая активность сульфонамидов очень разнообразна. Известны сульфонамидные антидиабетические, противосудорожные, противовирусные, противоаритмические и противовоспалительные препараты. Совсем недавно были синтезированы сульфонамиды, которые перспективны в качестве противоопухолевых агентов.

Среди широкого ряда сульфонамидов особое место занимают перфторалкилсульфонамиды, и прежде всего – трифторметансульфонамид. В органическом синтезе производные трифламида широко используются в качестве эффективных катализаторов или реагентов, что обусловлено их высокой кислотностью, липофильностью, каталитической активностью и особыми химическими свойствами. Значения  $pK_a$  трифламида и *N*-метилтрифламида равны 11.06 и 12.70 в метаноле, и 6.33 и 7.56 в воде. Низкая нуклеофильность производных трифламида в совокупности с высокой  $NH$ -кислотностью дает возможность применять их в широком спектре методов органического синтеза как катализаторы, содержащие трифторметансульфонамидный или -бисимидный фрагмент. Они находят применение в реакциях Михаэля, Фриделя-Крафтса, Дильса-Альдера, Манниха и др. Одним из наиболее важных свойств производных трифламида с точки зрения биологической активности является их липофильность и  $NH$ -кислотность. Особые физические и химические свойства производных трифламида используются в медицине и фармацевтике для разработки и синтеза лекарственных препаратов для лечения глаукомы, гипертонии, болезни Альцгеймера, в качестве профилактики или лечения дегенерации мышечной ткани, в качестве противовирусных и нестероидных противовоспалительных препаратов, антиконвульсантов, средств от пылевых клещей. Трифламиды используются также в сельском хозяйстве как пестициды, инсектициды и фунгициды.

Присутствие трифторметильной группы у атома серы сильно влияет на реакционную способность сульфонамидов по сравнению с алкил- или арензамещенными аналогами вследствие сильного индуктивного эффекта группы  $CF_3$ . Однако, группа  $CF_3$  в трифламидах действует только как «модификатор» электронных свойств группы  $RSO_2$ , которая сама является сильным акцептором электронов. Так, индуктивные константы  $\sigma_F$  групп  $MeSO_2$ ,  $PhSO_2$  и  $CF_3SO_2$  равны 0.59, 0.63 и 0.84 соответственно, то есть эффект группы  $CF_3$  близок к таковому у хлора в качестве заместителя по отношению к атому водорода. Таким образом, можно сделать вывод, что сильный электроноакцепторный эффект сульфонильной группы приводит сульфонамиды к такому порогу реакционной способности, после которого даже умеренный «модифицирующий» эффект группы  $CF_3$  может привести к переходу количества в качество и появлению новых химических

превращений, что и делает производные трифламида интересными объектами для теоретического и экспериментального исследования.

В органическом синтезе формирование группы  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ - в молекуле часто осуществляют обработкой ангидридом или галогенангидридом трифторметансульфоновой кислоты соответствующих N-нуклеофилов, что, как правило, требует низких температур, присутствия дополнительных оснований и сопровождается осмолением реакционной системы. Использование же в качестве реагентов производных трифламида позволяет решать задачу построения азотсодержащих молекул, в которых у азота уже содержится трифторметилсульфонильная группа. Таким образом снимается проблема дополнительной функционализации и потенциально уменьшается количество стадий в процессе синтеза, что, несомненно, придает работе особую актуальность в области фторорганической химии.

Данная работа представляет собой исследование в области синтеза и строения циклических и линейных N-замещенных производных трифламида. Работа выполнена в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН в соответствии с планом НИР по теме «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (Проект V.44.5.6., № рег. АААА-А16-116112510006-4) и при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00425-а, 07-03-91559-ННИО\_а, 08-03-91954-ННИО\_а, 09-03-16016-моб\_з\_рос, 10-03-00110-а, 12-03-31295, 13-03-00055, 16-33-00313, 17-03-00213, 18-33-20131).

**Цель работы** заключалась в развитии синтетической методологии получения новых линейных и гетероциклических производных трифламида на основе его двух- и трехкомпонентных реакций конденсации с участием формальдегида и реакций присоединения к алкенам и диенам в окислительных условиях, а также сопоставлении реакционной способности трифламида, аренсульфонамидов и соответствующих карбоксамидов.

*В ходе выполнения работы планировалось:*

- Изучить влияние условий на направление реакций конденсации с участием трифламида и формальдегида.
- Исследовать реакции конденсации с участием трифламида, формальдегида, и второй амидной компоненты.
- Исследовать реакции трифламида с алкенами в окислительной системе ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ );
- Исследовать реакции трифламида и аренсульфонамидов с несопряженными и сопряженными линейными и циклическими диенами, а также гетеродиенами в окислительной системе ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ );
- Исследовать реакции присоединения сульфонамидов к винилсиланам в окислительных условиях;
- Исследовать реакции присоединения трифторацетамида к алкенам и диенам в окислительной системе ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ );
- Сравнить синтетический потенциал трифламида, аренсульфонамидов и трифторацетамида в реакциях присоединения к непредельным субстратам в окислительных условиях.

**Научная новизна и практическая значимость.** В ходе исследований развито новое научное направление в химии фторорганических соединений и химии сульфонамидов, включающее синтез и превращения производных трифторметансульфонамида в реакциях с формальдегидом и непредельными субстратами.

Проведено систематическое исследование конденсации формальдегида с трифламидом в различных условиях и трехкомпонентных реакций конденсации с участием второй амидной компоненты. Показано, что в двухкомпонентной реакции с формальдегидом трифламид дает соответствующие производные 1,3,5-диоксазина, 1,5,3,7-диоксиадиазокана и комплекс с 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом. Трехкомпонентные конденсации трифламида и формальдегида дают как линейные, так и гетероциклические продукты. С амидами дикарбоновых кислот результат реакции зависит от числа метиленовых групп в амиде: помимо продуктов трифламидометилирования по одной и обеим амидным группам, оксамид дает N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифторметансульфонамид; малонамид – только соответствующий 2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]-ундекан-1,7-дион.

Впервые изучено взаимодействие алкенов с трифламидом в системе (*t*-BuOCl + NaI) в MeCN и показано его принципиальное отличие от аналогичных реакций аренсульфонамидов. Реакции трифламида со стиролом и винилциклогексаном протекают с образованием 2,5- или 2,6-дизамещенных-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазинов, а также, для всех субстратов – линейных аддуктов окислительного трифламидирования.

Исследованы реакции присоединения трифламида к линейным и циклическим диенам. Впервые, по реакции трифламида с 1,5-гексадиеном, реализован одnoreакторный метод синтеза 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабикло[3.2.1]октана. Аренсульфонамиды в этой реакции дают лишь *цис*- и *транс*-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(органилсульфонил)пирролидина.

Обнаружен первый пример одnoreакторной сборки 3,6-диазабикло[3.1.0]гексанов в реакции трифламида с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном и 2,3-диметилбута-1,3-диеном. С аренсульфонамидами образуются исключительно продукты окислительного 1,4-присоединения, содержащие два аренсульфонамидных остатка в молекуле. Реакции фенилзамещенных бута-1,3-диенов с сульфонамидами в окислительных условиях очень чувствительны к количеству концевых фенильных групп субстрата и типу заместителя у атома серы в сульфонамиде. Описанные взаимодействия принципиальным образом отличаются от известных реакций сульфонамидов с диенами в окислительных условиях, которые, в основном, направлены в сторону 1,2-присоединения с образованием 2-алкенилазиридинов.

Впервые показано, что реакции трифламида с циклопентадиеном и циклогексадиенами в системе (*t*-BuOCl + NaI) идут как присоединение по одной или обоим двойным связям субстрата. На примере реакции с 1,5-циклооктадиеном в той же системе впервые осуществлен одnoreакторный синтез 9-(трифторметилсульфонил)-9-азабикло[4.2.1]нонана.

Исследованы реакции окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена под действием различных окислителей в разных растворителях. В отличие от ранее изученных подобных реакций, показано протекание скелетных перегруппировок с включением фрагментов растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты, имеющие в своей структуре трифторметансульфонамидную группу.

Исследованы реакции окислительного сульфонамидирования винилсиланов трифламидом и аренсульфонамидами. Обнаружено, что диметил(дивинил)силан в системе (*t*-BuOCl + NaI) дает с аренсульфонамидами продукты галогенирования, азиридирования и гетероциклизации (1,4-азасилинаны). Реакция трифламида с диметил(дивинил)силаном и дифенил(дивинил)силаном идет с разрывом связей Si–C<sub>sp2</sub> и C=C и образованием одного и того же основного продукта – 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидина. Направление реакции триметил(винил)силана с сульфонамидами, индуцируемой N-бромсукцинимидом, зависит от природы растворителя и реагента. В дихлорметане образуются продукты

бромсульфонамидирования. В ацетонитриле аренсульфонамиды реагируют с образованием продуктов бромсульфонамидирования и дибромирования, тогда как с трифламидом образуется исключительно N-трифторметилсульфонилзамещенный амидин – продукт захвата растворителя.

Впервые систематически изучены реакции трифторацетамида с алкенами и диенами в окислительных условиях. С алкенами образуются исключительно продукты иодамидирования. С диенами направление превращений в основном соответствует изученным аналогичным реакциям сульфонамидов, за исключением реакции с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном, которая дает три продукта – N,N'-(фенилметандиил)бис(трифторацетамид), 4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)-3-хлорпирролидин и N-(2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил)трифторацетамид. Сопоставление полученных результатов с таковыми для нефторированных карбоксамидов, аренсульфонамидов и трифламида ярко демонстрирует зависимость направления реакций от типа амидной функции.

**Достоверность и надежность** основана на использовании современных методов синтеза, идентификации и анализа полученных соединений методами спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , масс-спектрометрии (HRMS), рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и элементного анализа.

**Личный вклад автора.** Все изложенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены, в том числе, на 7-й Всероссийской конференции «Химия фтора», г. Москва (2006), 15-м Европейском Симпозиуме по химии фтора, г. Прага (2007), Всероссийской конференции «Современные проблемы органической химии», г. Новосибирск (2007), Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Кисловодск (2009), Всероссийской молодежной конференции-школе «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии 21 века», г. Санкт-Петербург (2010), IX-ой Всероссийской конференции «Химия фтора», г. Москва (2012), XIV-ом Европейском симпозиуме по реакционной способности органических соединений, г. Прага (2013), Международной конференции «XVI-ая молодёжная школа-конференция по органической химии», г. Пятигорск (2013), III-ей Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Пятигорск (2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 36 статей, в том числе 4 обзора, и тезисы 14 докладов.

**Объем и структура работы:** Работа изложена на 429 страницах. Первая глава (обзор литературы) посвящена реакциям конденсации N-нуклеофилов с альдегидами, взаимодействию различных производных сульфонамидов, а также трифторацетамида с алкенами и диенами. Вторая глава – обсуждение результатов собственных исследований. Подробности эксперимента изложены в третьей главе. Завершается диссертация выводами и списком литературы из 494 наименований. Диссертация включает 37 рисунков и 34 таблицы.

Автор выражает искреннюю признательность своим коллегам, принимавшим участие в этой работе на всех ее этапах: к.х.н. Мещерякову В. И., к.х.н. Астаховой В. В., а также к.х.н. Чернышеву К. А., к.х.н. Стерховой И. В., к.х.н. Ушакову И. А. за помощь в установлении и доказательстве структур полученных соединений.

*Особая благодарность моему учителю – д.х.н., профессору Шаиняну Баграту Арменовичу.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

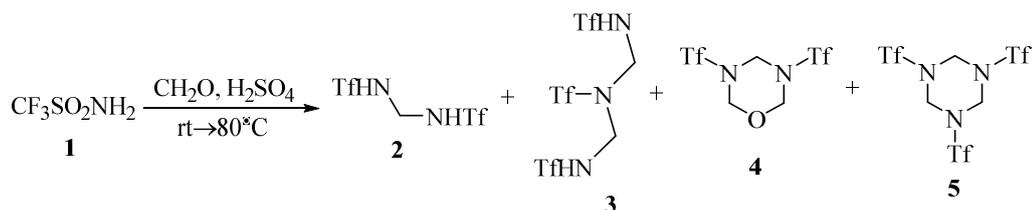
### 1. Двух и трехкомпонентные реакции конденсации с участием трифламида и формальдегида

Несмотря на то, что реакции конденсации с участием формальдегида занимают важное место в органической химии, их изучению с участием трифламида до приведенных ниже исследований была посвящена лишь одна работа (*ЖОрХ*, **2005.**, Т. 41, № 9. С. 1409-1414). Показанная в ней высокая чувствительность реакции трифламида с формальдегидом к условиям проведения побудила нас более детально изучить эти превращения.

#### 1.1. Реакции конденсации трифламида с формальдегидом

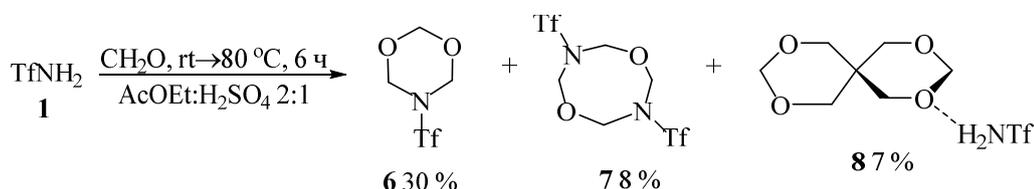
Ранее было показано, что конденсация трифламида **1** с формальдегидом в серной кислоте дает два линейных продукта **2** и **3**, а также два азинана **4** и **5** (Схема 1):

Схема 1



В рамках данной работы, детальное исследование показало, что в 98%-ной серной кислоте при соотношении трифламид **1**:CH<sub>2</sub>O = 3:2 при комнатной температуре амид **3** образуется с количественным выходом за 25 минут. При перемешивании реакционной смеси 2 ч при комнатной температуре количественно образуется исключительно триазиан **5**. Далее была исследована реакция трифламида и формальдегида в смеси этилацетат–серная кислота и были получены диоксазинан **6**, диоксадиазокан **7** и комплекс **8** (Схема 2):

Схема 2



Структура спироциклического комплекса **8** установлена с помощью РСА (Рис. 1). Образование его было неожиданным, поскольку ни один из реагентов не содержит четвертичного атома углерода. Предложена схема его образования на основе циклизации пентаэритрита под действием CH<sub>2</sub>O (Схема 3):

Схема 3

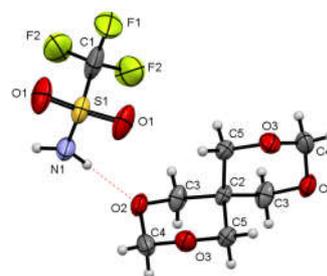
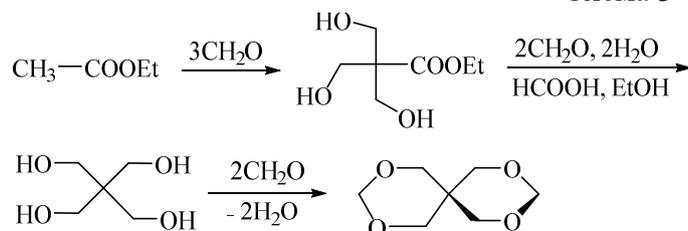


Рис. 1. РСА продукта **8**

Мы предположили, что спироцикл образуется в результате циклизации пентаэритрита под действием формальдегида. Пентаэритрит, в свою очередь, получается путем последовательной альдольной конденсации формальдегида по активированной метильной группе этилацетата и

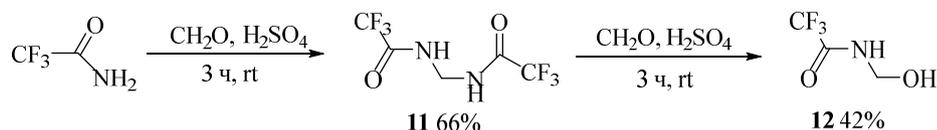
восстановлением сложноэфирной группы в этиловом эфире 3-гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты. Для подтверждения этой гипотезы мы провели реакцию в отсутствие трифламида. ЯМР-мониторинг реакции формальдегида с этилацетатом в растворе последнего в присутствии конц. серной кислоты показал, что основными в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  являются сигналы 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундекана, в т.ч. – сигнал четвертичного атома углерода при 34.4 м.д., что подтверждает сделанное предположение. Обнаруженное превращение представляет собой первый пример восстановления сложноэфирной группы до спиртовой под действием формальдегида.

## 1.2. Трехкомпонентные реакции конденсации с участием формальдегида и трифламида

Для реакций конденсации трифламида с формальдегидом и, в качестве второй компоненты, карбоксиамида или сульфоамида, возникает вопрос принципиальной возможности осуществления таких превращений, так как трифламид является гораздо более слабым нуклеофилом по сравнению с другими амидами.

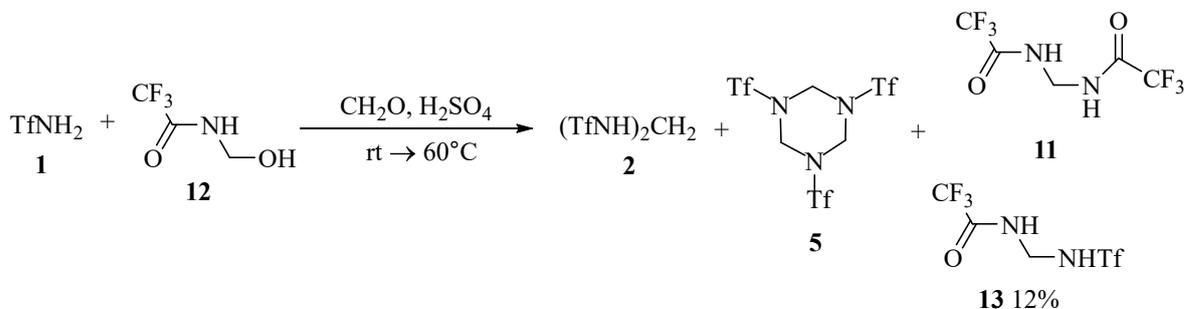
Было показано, что реакция трифламида **1**, ацетамида и параформа в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или трифламида **1**, параформа и ацетонитрила в 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  дает смешанный амид  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{NHCOCH}_3$  **9** с выходом 65 или 36%. Продукта конденсации ацетамида с формальдегидом  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{CH}_2$  **10** нами обнаружено не было. Трехкомпонентная реакция трифламида **1**, параформа и трифторацетамида в концентрированной серной кислоте приводит к образованию триазинана **5**. Для сравнения поведения сульфоамидов и карбоксиамидов в реакции оксиметилирования мы провели взаимодействие трифторацетамида с параформом в соотношении 2:1 в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В отличие от трифламида **1**, трифторацетамид не образует циклических продуктов; единственным продуктом оказался  $(\text{CF}_3\text{CONH})_2\text{CH}_2$  **11**. Попытка провести циклизацию последнего по реакции с параформом в серной кислоте привела к N-гидроксиметил(трифторацетамиду) **12** (Схема 4):

Схема 4



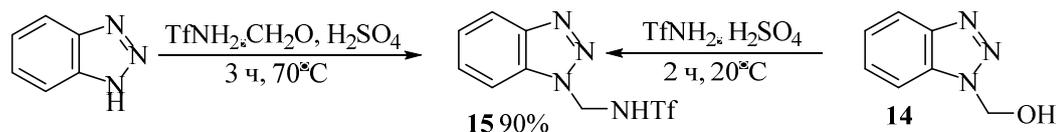
Соединение **12** было использовано для получения смешанного продукта конденсации с трифламидом **1**. При проведении реакции трифламида **1**, параформа и N-(гидроксиметил)трифторацетамида **12** в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  продукт **13** был выделен из смеси соединений методом колоночной хроматографии (Схема 5):

Схема 5

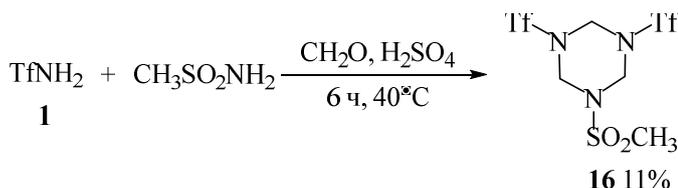


Аналогичным образом, при взаимодействии 1-(гидроксиметил)бензотриазола **14** с трифламидом **1** образуется смешанный продукт конденсации **15**. При этом, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  образуется >30% бис(трифторметилсульфониламино)метана **2**. Избежать образования соединения

**2** удается путем проведения одnoreакторной трехкомпонентной реакции бензотриазола с параформом и трифламидом **1** при нагревании (Схема 6):

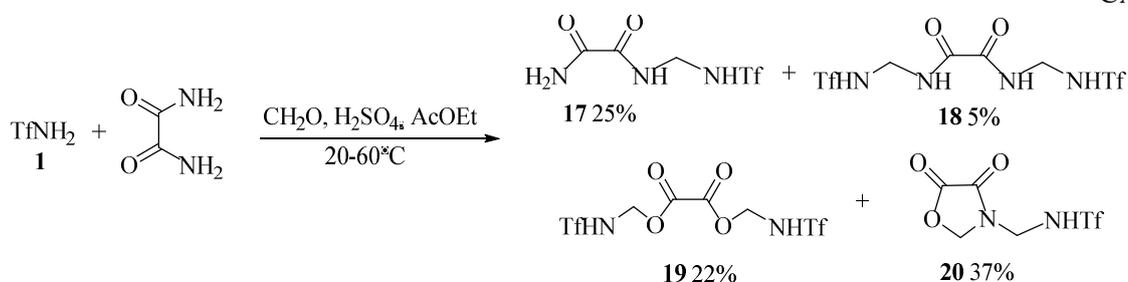


Смешанный циклический продукт конденсации двух разных сульфонамидов, близкий аналог соединения **5**, 1-метилсульфонил-3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазиан **16**, образуется наряду с линейным продуктом конденсации при взаимодействии эквимольной смеси трифламида **1** и метансульфонамида с параформом в  $H_2SO_4$  (Схема 7):



### 1.3 Конденсация трифламида и формальдегида с амидами и имидами двухосновных карбоновых кислот

При использовании в качестве второй амидной компоненты амидов дикарбоновых кислот  $H_2NCO(CH_2)_nCONH_2$  результат конденсации с параформом и трифламидом определяется числом мостиковых метиленовых групп. В реакции конденсации трифламида **1** и параформа с простейшим представителем этого ряда, оксамидом были получены линейные продукты **17-19** и продукт гетероциклизации **20** (Схема 8):



Неожиданно идет трехкомпонентная реакция конденсации малонамида с параформом и трифламидом **1**. Из реакционной смеси был выделен высокоплавкий продукт **21**, который образуется в результате трехкомпонентной гетероциклизации с участием не только обеих амидных групп малонамида, но и его активной метиленовой группы (Схема 9):

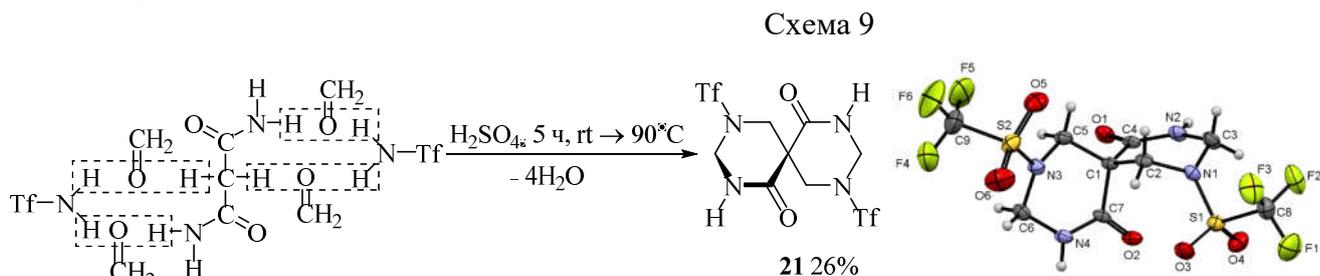
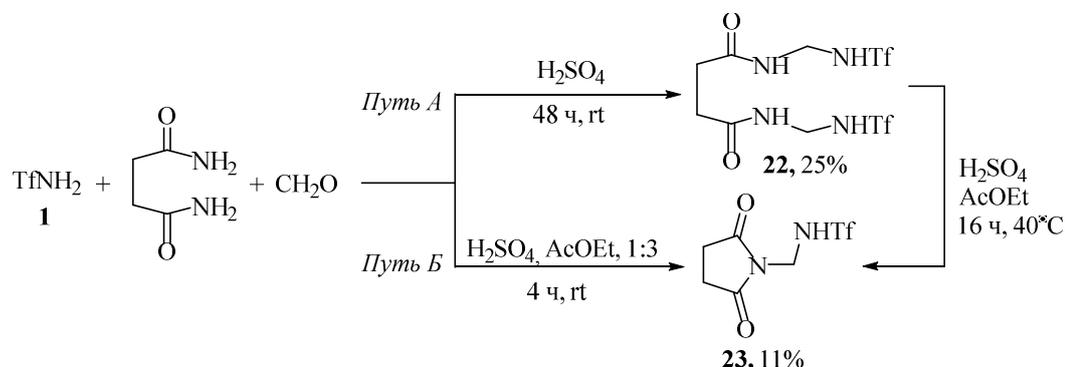


Рис. 2. РСА продукта **21**

В продолжение исследований было изучено взаимодействие сукцинамида, сукцинимида и фталимида с трифламидом **1** и формальдегидом. В среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  был получен продукт тройной конденсации по обеим амидным группам **22**. Та же реакция в этилацетате неожиданно привела к циклическому продукту амидометилирования **23** (Схема 10):

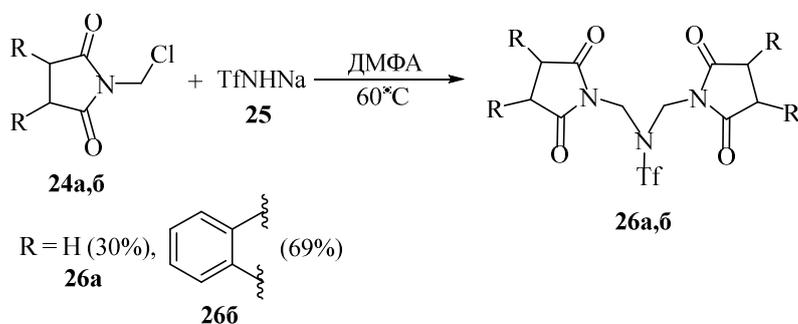
Схема 10



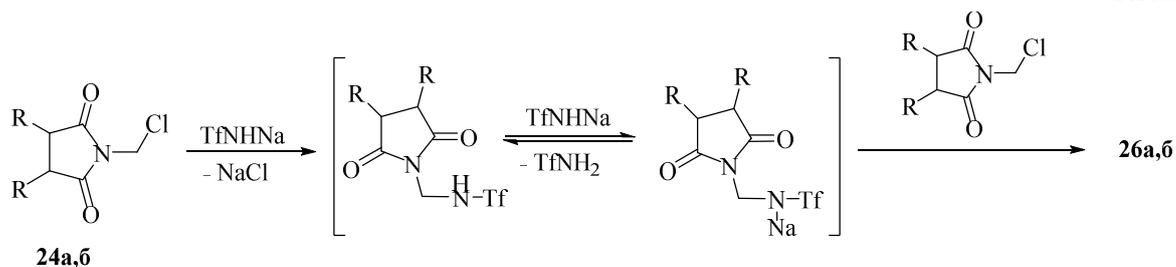
Специальным экспериментом было показано, что продукт **22** при слабом нагревании ( $40^\circ\text{C}$ ) в течение 16 ч в смеси этилацетат–серная кислота почти полностью ( $\sim 90\%$ ) циклизуется в N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимид **23**.

На примере сукцинимида был исследован альтернативный способ получения продукта **23**, а также его аналога в реакции с фталимидом, взаимодействием натриевой соли трифламида с N-хлорметильными производными этих имидов, поскольку в трехкомпонентном исполнении реакции не протекают. N-гидроксиметильные производные сукцинимида и фталимида, полученные по реакции с формалином, хлорировали  $\text{PCl}_5$  и полученные N-хлорметилимиды **24a,b** вводили в реакцию с натриевой солью трифламида **25** в ДМФА. Результат оказался неожиданным – в обоих случаях были получены бис-замещенные трифламиды **26a,b** (Схема 11):

Схема 11



Соединение **26a** образуется в качестве единственного продукта реакции при эквимольном соотношении реагентов и при избытке N-хлорметилимида: характерный дублет  $\text{NCH}_2$  при 4.8 м.д. в ожидаемом продукте **23** в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси отсутствует. Это означает, что промежуточный продукт **23** реагирует с N-хлорметилсукцинимидом **24a** быстрее, чем натриевая соль трифламида, очевидно, из-за большей кислотности и, как следствие, сдвигом вправо равновесия на схеме 12:



При кипячении в присутствии TfNHNa производные имидов раскрываются до N-(трифторметилсульфонил)фталамида **27** и сукцинамовой кислоты **28**.

## 2. Окислительное присоединение трифламида или аренсульфонамидов к алкенам или диенам

### 2.1. Взаимодействие трифламида с алкенами в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

В данном разделе описаны результаты исследования окислительного трифламидирования алкенов в системе *t*-BuOCl + NaI с целью получения новых N-трифторметилсульфонилзамещенных гетероциклов. Реакцию трифламида со стиролом проводили в ацетонитриле в темноте и в инертной атмосфере, как и остальные реакции в присутствии *t*-BuOCl + NaI. В результате методом колоночной хроматографии было выделено три продукта. Основным оказался продукт присоединения двух трифламидных остатков к двойной связи стирола **29** (Схема 13):

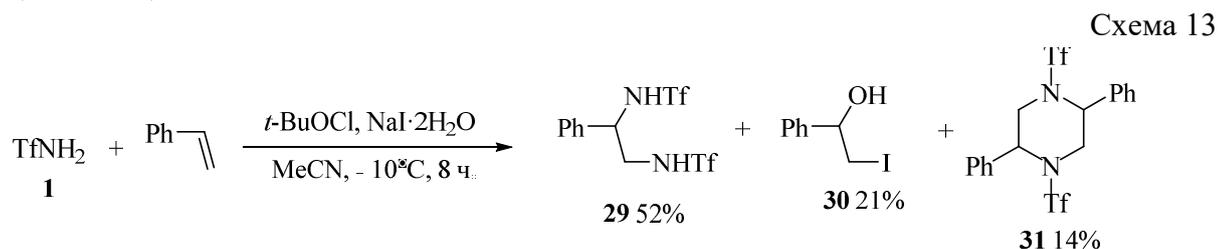
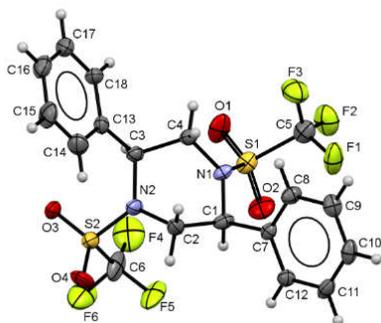


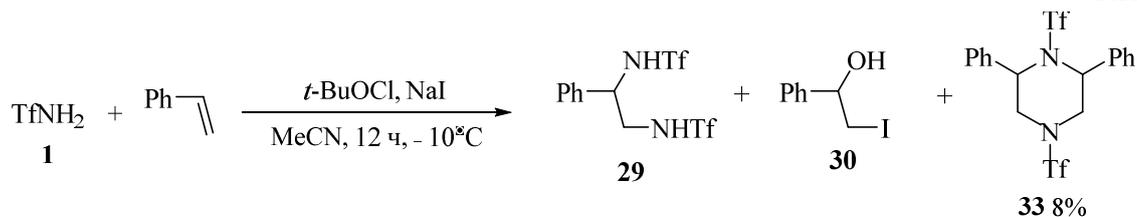
Схема 13

1-Фенил-2-иод-этанол **30** был выделен с выходом 21% и идентифицирован спектрально, а также по совпадению температуры плавления с литературным значением. Третий продукт **31** дает в спектре ЯМР <sup>1</sup>H картину, в целом схожую со спектрами соединений **29** и **30**. Его элементный состав соответствовал составу 2-(фенил)-1-(трифторметилсульфонил)азиридина **32**, однако детальный анализ ЯМР спектров, данные HRMS и PCA однозначно показали структуру *цис*-2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазина **31**, формально являющегося димером соответствующего азиридина **32**.

Рис. 3. PCA продукта **31**

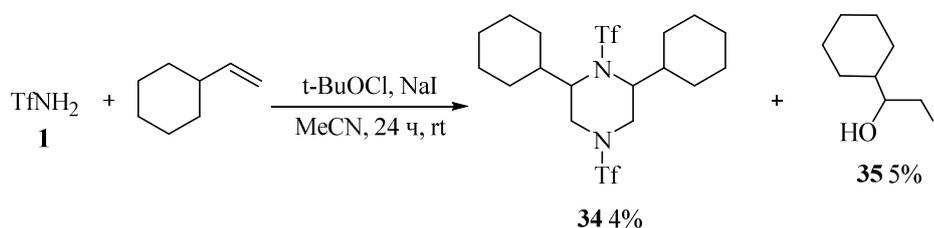
Неожиданный результат был получен при проведении этой же реакции не с дигидратом, а с сухим иодидом натрия. Реакция протекала аналогично вышеописанной с образованием тех же продуктов раскрытия азиридинового кольца: аддукта **29** и 1-фенил-2-иод-этанола **30**, однако третий выделенный продукт **33** отличался от пиперазина **31** (Схема 14):

Схема 14



В продолжение изучения реакций окислительного присоединения трифламида к алкенам в присутствии окислительной системы *t*-BuOCl+NaI были исследованы взаимодействия с *n*-хлорстиролом и винилциклогексаном с целью выявления влияния заместителей при винильной группе на протекание реакции. Взаимодействие с винилциклогексаном проводилось как при комнатной температуре, так и при охлаждении ( $-10^\circ\text{C}$ ). Независимо от температуры, было выделено два продукта, **34** и **35** (Схема 15):

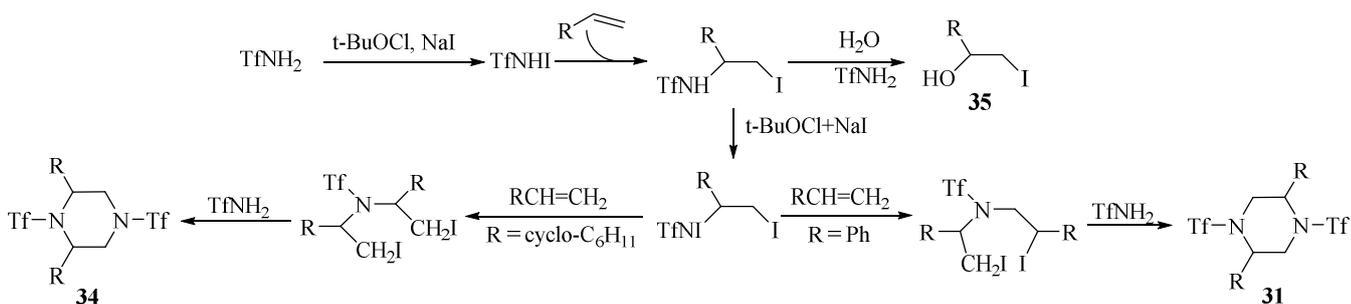
Схема 15



В отличие от реакции со стиролом, линейный продукт бис-трифламидирования  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$  не был идентифицирован даже в следовых количествах.

Из литературы известно, что при взаимодействии *t*-BuOCl с амидами карбоновых кислот в присутствии NaI образуются *N*-иодамиды. Также известно, что реакция *N*-галогенамидов с алкенами в безводных условиях приводит к продуктам их галогенамидирования. В присутствии воды, *N*-галогенамиды реагируют с терминальными алкенами, образуя 1-алкил-2-иодэтанола. С учётом этого, можно предложить схему образования продуктов **31**, **34** и **35** (Схема 16):

Схема 16

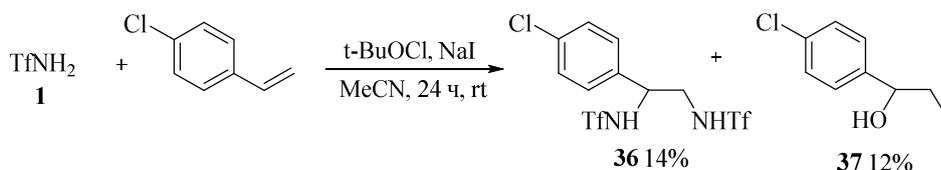


Различная регионаправленность иодамидирования винилциклогексана и стирола (электрофильная атака атома иода, соответственно, на терминальный и интернальный углеродный атом связи C=C) может быть обусловлена тем, что, согласно квантово-химическим расчётам (HF/6-311G\*\*), высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) в винилциклогексане в большей степени локализована на терминальном олефиновом атоме углерода, тогда как в стироле она локализована в большей степени на интернальном атоме углерода.

В отличие от реакции с винилциклогексаном, взаимодействие *n*-хлорстирола с трифламидом приводит к образованию линейных продуктов окислительного присоединения **36** и спирта **37** в

соотношении ~1:1 по данным ЯМР. В отличие от ранее изученной реакции со стиролом, производные пиперазина в реакции с *n*-хлорстиролом не обнаружены (Схема 17):

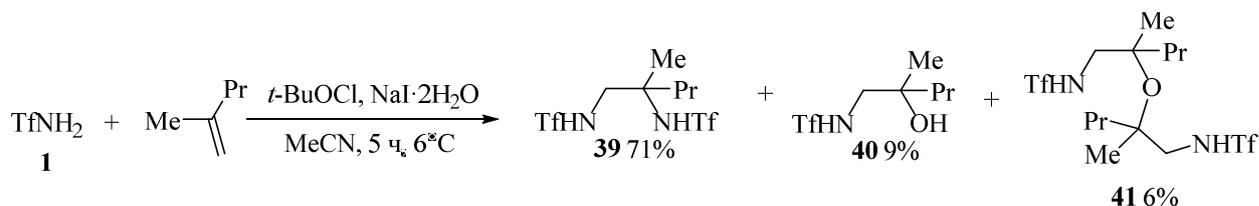
Схема 17



В реакции со стиролом соотношение диаддукта **29** и иодоспирта **30**, аналогичных соединениям **36** и **37**, составляло 5:2; уменьшение доли диаддукта **36** в реакции с *n*-хлорстиролом согласуется с предположением об анхимерном содействии арильной группы, так как для R = *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> этот эффект слабее, чем для Ph. Поскольку, как мы предполагаем, пиперазины образуются за счёт электрофильного иодамирования второй молекулы алкена промежуточным TfN(I)CH(R)CH<sub>2</sub>I, понижение электронной плотности на винильной группе для R = *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> по сравнению с R = Ph согласуется с предложенным механизмом и отсутствием продукта гетероциклизации.  $\alpha$ -Метилстирол в реакции с трифламидом, как в системе с NaI·2H<sub>2</sub>O, так и с сухим NaI дает только 1-иод-2-фенилпропан-2-ол **38**.

Для того, чтобы проверить, не является ли инертность по отношению к трифламиду общим свойством алкенов с геминальными заместителями, мы провели реакцию трифламида с 2-метилпентеном-1. В этом случае были выделены продукты **39**, **40**, **41** (Схема 18):

Схема 18

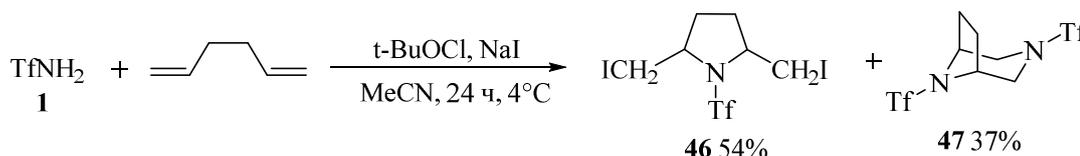


Таким образом, исследование взаимодействия различных алкенов с трифламидом **1** в окислительной системе *t*-BuOCl–NaI–MeCN показало, что эти реакции идут принципиально отлично от ранее изученных в той же системе реакций аренсульфонамидов, приводящих к образованию азиридинов.

## 2.2. Реакции трифламида и сульфонамидов с 1,5-гексадиеном

В продолжение исследований мы изучили взаимодействие трифламида **1** и сульфонамидов **42-45** (сульфамида **42**, тозиламида **43**, фенилсульфонамида **44** и метансульфонамида **45**) с 1,5-гексадиеном. В реакции с трифламидом **1** было выделено два продукта с общим выходом 91%, которые разделяли методом колоночной хроматографии и идентифицировали как пирролидин **46** и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан **47**, образующиеся в соотношении 3:2 (Схема 19):

Схема 19



Окончательно строение **47** было подтверждено методом РСА (Рис. 4):

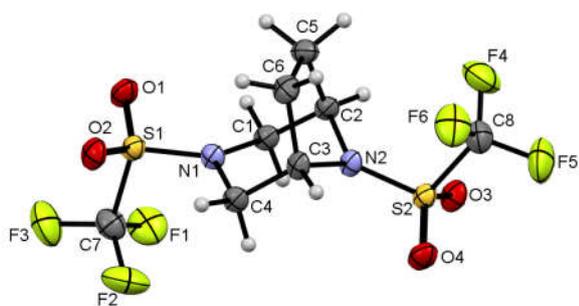
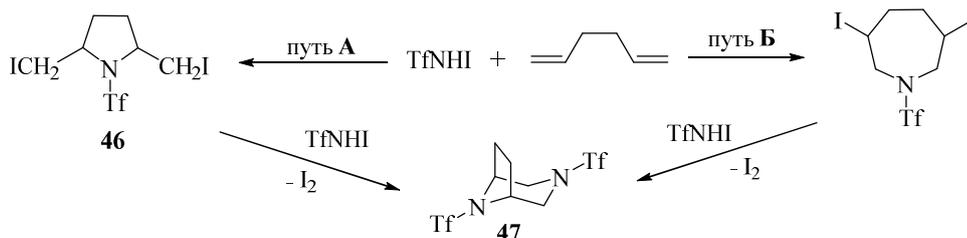


Рис. 4. РСА продукта 47.

Образование бициклического продукта **47** является первым примером одностадийной однореакторной сборки 3,8-диазабицикло[3.2.1]-октанового каркаса. Можно предположить два механизма образования продукта бициклизации **47** – через 2,5- (путь А) или 1,6-присоединение промежуточно образующегося N-иодтрифламида к 1,5-гексадиену на первой стадии (путь Б) (Схема 20):

Схема 20



На пути А формирование бицикла **47** возможно только при условии *цис*-расположения двух иодметильных групп в пирролидине. В связи с этим, установление структуры соединения **46** представляло особый интерес. Специальный эксперимент показал, что соединение **46** не реагирует с трифламидом в присутствии *t*-BuOCl+NaI в ацетонитриле. И действительно, методом РСА (Рис. 5) установлено, что соединение **46** имеет две иодметильные группы в *транс*-положении по отношению к гетероциклическому кольцу.

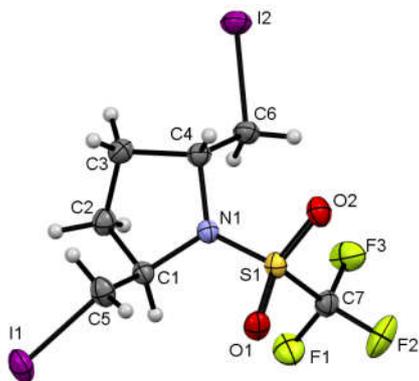
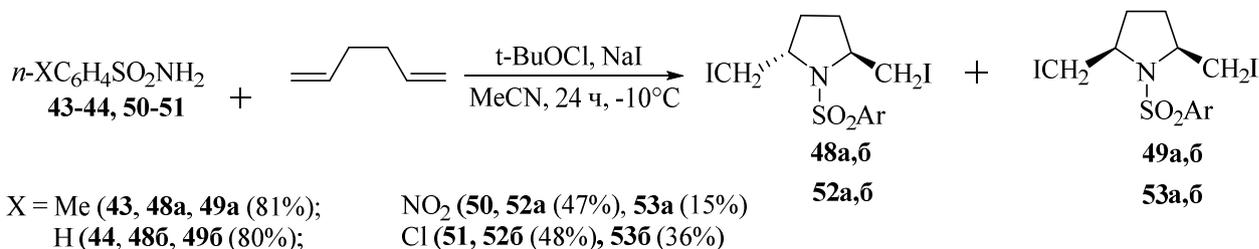


Рис. 5. РСА продукта 46.

Это объясняет, почему соединение **46** не реагирует с трифламидом, но не закрывает вопрос о том, каким образом образуется продукт **47** – путем Б или путем А через переходный *цис*-изомер **46**. Решить этот вопрос помогли дополнительные эксперименты с участием 1,5-гексадиена и аренсульфонамидов **50** и **51**. Здесь были получены два продукта реакции практически в равных количествах и идентифицированы как *транс*- и *цис*-изомеры пирролидинов **48**, **49**, **52** и **53** (Схема 21):

Схема 21



Таким образом, 1,5-гексадиен реагирует с трифламидом в системе *t*-BuOCl + NaI, образуя *транс*-пирролидин **46** и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан **47**.

С аренсульфонамидами  $\text{ArSO}_2\text{NH}_2$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Tol}$ ) реакция останавливается на стадии образования *транс*- и *цис*-изомеров **48** и **49** (1:1). *Цис*-изомер **49a** не циклизуется до соответствующего 3,8-дизамещенного 3,8-диазабицикло[3.2.1]октана **47**. Соединения **48a** и **49a** разделяли методом колоночной хроматографии. Структуру **49a** определили методом РСА (Рис. 6).

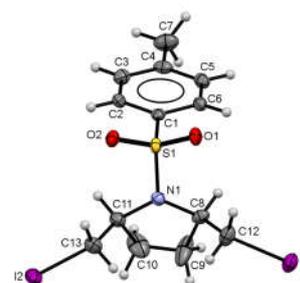
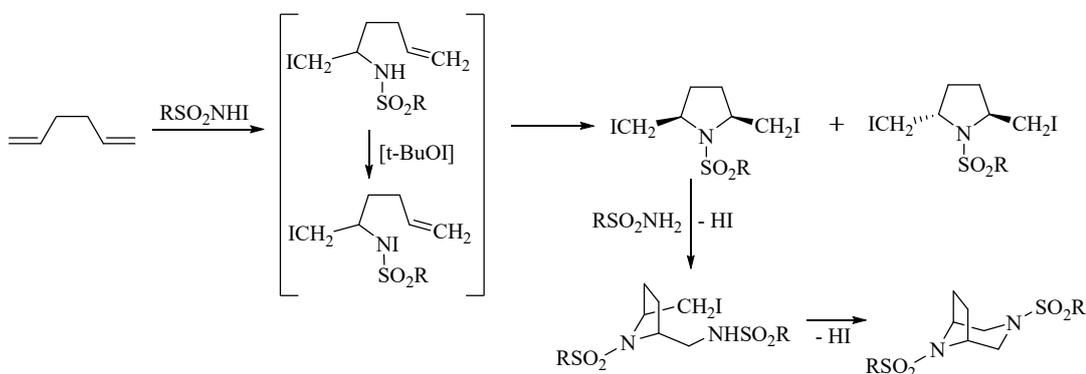


Рис. 6. РСА продукта **49a**.

В реакции с аренсульфонамидами бициклические продукты, аналогичные **47**, не образуются. Более того, специальный эксперимент показал, что ни один из изомеров пирролидина **48a** и **49a** не реагирует с трифламидом **1** в этих условиях.  $^1\text{H}$  ЯМР анализ реакционной смеси показал наличие непрореагировавшего трифламида и изомеров **48a** и **49a** в том же соотношении, что было взято в реакцию. Формально, данный факт можно считать аргументом против образования соединения **47** по пути А на схеме выше и в пользу альтернативного маршрута Б. Однако, наличие в качестве продуктов обоих изомеров **48** и **49** в реакции 1,5-гексадиена с аренсульфонамидами **43** и **44** делает маловероятным любой механизм образования бицикла **47** без участия *цис*-изомера **46**. Скорее всего, отсутствие продуктов бициклизации аналогичных **47** с участием аренсульфонамидов может быть проявлением различной реакционной способности трифламида и аренсульфонамидов. Мы предложили, учитывая это, следующий механизм образования продуктов моно- и бициклизации (Схема 22):

Схема 22



Метансульфонамид **45** с 1,5-гексадиеном продуктов в данных условия не дает. Инертность метансульфонамида **45**, по-видимому, является результатом проявления его более слабых электрофильных свойств, чем у аренсульфонамидов и трифламида. Отсутствие бициклических продуктов в реакциях 1,5-гексадиена с аренсульфонамидами **43**, **44** и пассивность пирролидинов **48** и **49** в отношении трифламида дают основания предполагать, что реакции замещения атомов иода очень чувствительны к электроноакцепторным свойствам группы  $\text{RSO}_2$  в молекуле 1,5-бис(иодметил)-1-(сульфонил)пирролидинов. Наконец, инертность *транс*-*N*-трифторметилсульфонилпирролидина **46** к трифламиду **1** указывает на то, что последние две стадии, замещения атома иода и циклизация, взаимосвязаны, в ином случае мы должны были обнаружить продукты моно- или дизамещения иода трифламидом **1** в соответствующих пирролидинах **48**, **49**.

Взаимодействие 1,5-гексадиена с сульфонамидом **50** приводит к образованию *транс*- и *цис*-изомеров 2,5-бис(иодметил)-1-[(*n*-нитрофенил)сульфонил]пирролидина **52a**, **53a** в соотношении *цис:транс* = 1:3. Аналогично идет и реакция с сульфонамидом **51**. В этом случае *транс*- и *цис*-

изомеры **52b**, **53b** образуются в эквимольном соотношении, *цис:транс* = 1:1. Соединения **52a** и **53a** были разделены благодаря их различной растворимости в изопропанол, а **52b** и **53b** – путем дробной кристаллизацией из этилацетата. Строение продукта **52b** было доказано методом РСА (Рис. 7).

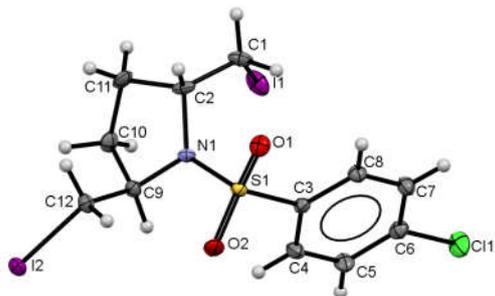


Рис. 7 РСА продукта **52b**

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей показал присутствие непрореагировавших *цис*-изомеров **53a** и **53b** в том же соотношении с *транс*-изомерами **52a** и **52b**, что и в исходной смеси. Поскольку различия в электронных эффектах *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> групп относительно невелики ( $\sigma_I = 0.61$  и  $0.71$ ), это подтверждает тезис о специфической реакционной способности трифламида, отличной от таковой даже у самого близкого к нему *n*-нитробензолсульфонамида **50**.

Таким образом, окислительная реакция 1,5-гексадиена с трифламидом дает *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин **46** и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан **47**, тогда как с аренсульфонамидами реакция останавливается на стадии образования изомерных пирролидинов **48-49**, **52-53**.

### 2.3. Присоединение трифламида или аренсульфонамидов к производным 1,3-бутадиенов

В продолжении были изучены реакции сульфонидамидирования и гетероциклизации сопряженных линейных диенов – 2,3-диметилбута-1,3-диена, 2,5-диметилгекса-2,4-диена, 1,4-дифенилбута-1,3-диена, 1,1,4,4-дифенилбута-1,3-диена в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI).

Как показывает анализ литературы, реакция окислительного присоединения трифламида к 1,3-диенам может протекать в нескольких направлениях: 1,2-присоединение к одной или двум двойным связям, гетероциклизация с образованием 3-пирролинов, или азиридинование по одной или двум двойным связям. Проведенное нами исследование позволило предложить простой одnoreакторный синтез 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанового каркаса, основанный на реакции трифламида с 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном в системе *t*-BuOCl+NaI. Реакция с 2,3-диметилбута-1,3-диеном приводит к единственному продукту **54** с выходом 80% (Схема 23). Окончательно структура соединения **54** была доказана с помощью РСА (Рис. 8).

Схема 23

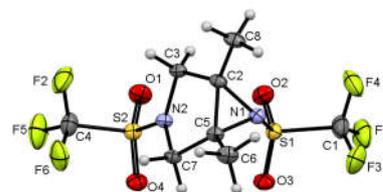
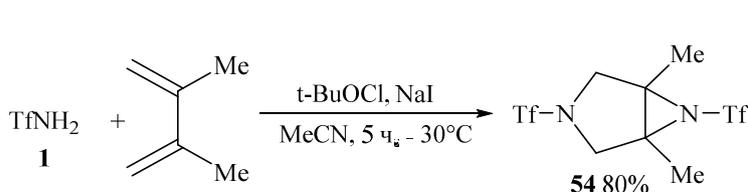


Рис. 8 РСА продукта **54**

Реакцию трифламида **1** с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном проводили как при комнатной температуре, так и при охлаждении до  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре никакие фтор-

содержащие продукты обнаружены не были; единственным продуктом, выделенным с выходом 83%, был 4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ол **55**. Трифламид в этом превращении не участвует. Иначе идет реакция при более глубоком охлаждении реакционной смеси. При  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  были выделены бицикл **56** и смесь диастереомеров пирролидина **57** в соотношении 1:1 (Схема 24). Структура продукта **56** была доказана с помощью метода РСА (Рис. 9).

Схема 24

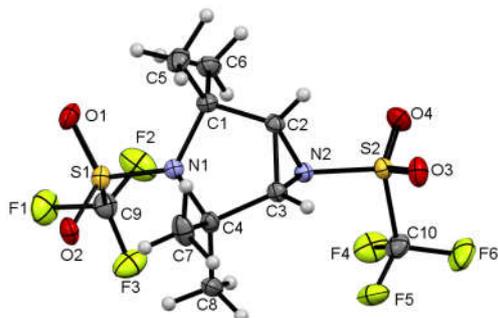
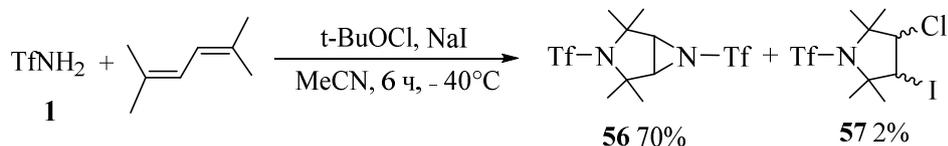
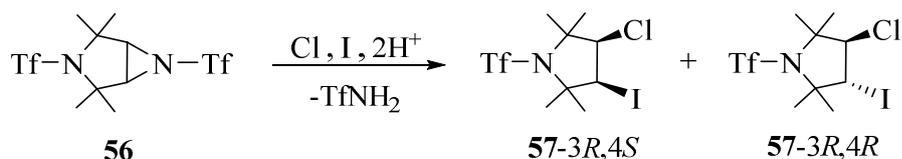


Рис. 9 РСА продукта **56**.

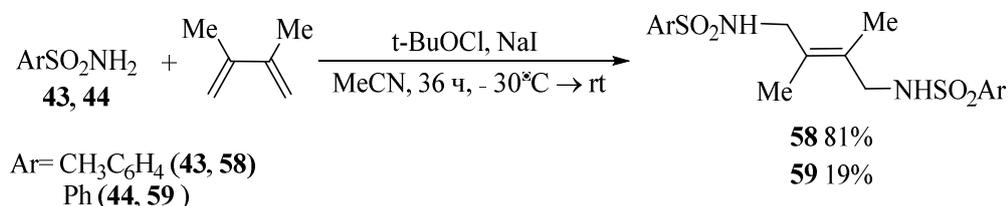
Понижение температуры реакции до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  увеличивает выход продукта **56** до 70% и резко снижает выход **57** до следовых количеств. Это позволяет заключить, что продукт **57** образуется путем нуклеофильной атаки азиридинового кольца анионами  $\text{Cl}^-$  или  $\text{I}^-$ , присутствующими в реакционной смеси, которая сопровождается раскрытием азиридинового цикла (Схема 25):

Схема 25



Специфическое поведение трифламида, отличающееся от других сульфонамидов, в том числе в реакциях с алкенами и диенами в окислительных условиях, побудили нас изучить реакцию 2,3-диметилбута-1,3-диена с тозиламидам **43** и бензолсульфонамидом **44**. Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при охлаждении до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако, в отличие от реакции с трифламидом, взаимодействие 2,3-диметилбута-1,3-диена тозиламидам **43** или бензолсульфонамидом **44** не зависит от температура и не приводит к продуктам гетероциклизации (Схема 26):

Схема 26



Для продукта **58** структура была подтверждена с помощью РСА (Рис. 10):

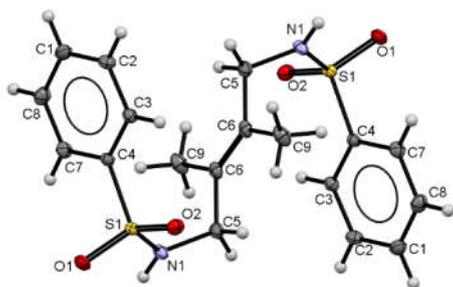
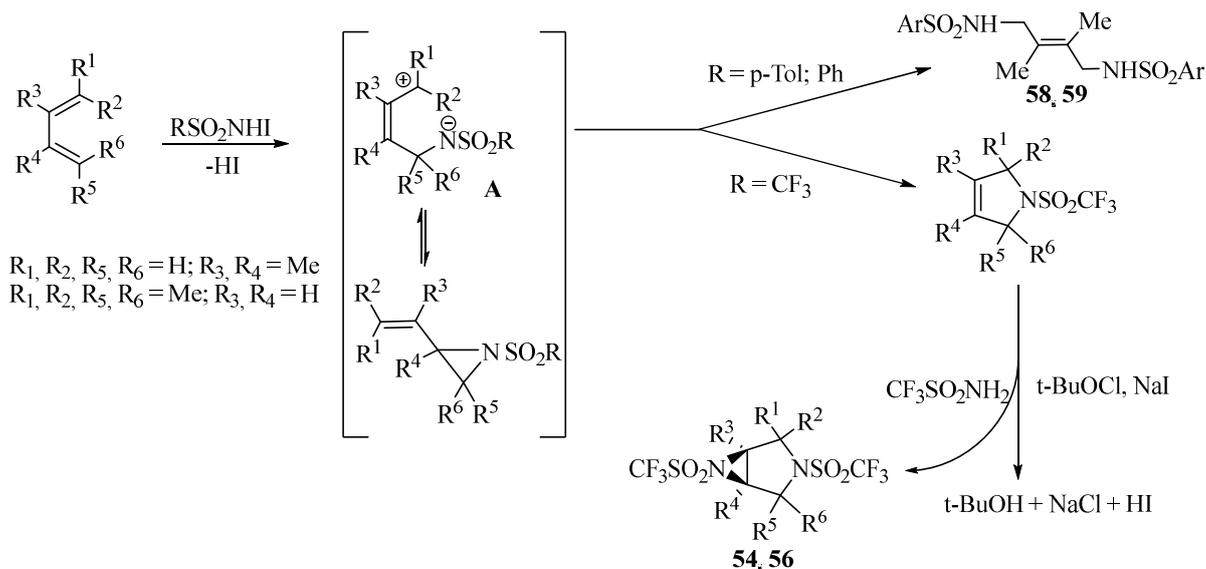


Рис. 10 PCA продукта **58**.

Механизмы реакции сульфонамидов **1**, **43** и **44** с 1,3-диенами должны быть схожи до некоторой точки на поверхности потенциальной энергии, после которой реакция расходится на два пути, первый из которых приводит к внутримолекулярной гетероциклизации до 3-пирролинов (с трифламидами), а второй – к линейным аддуктам (с аренсульфонамидами) (Схема 27):

Схема 27



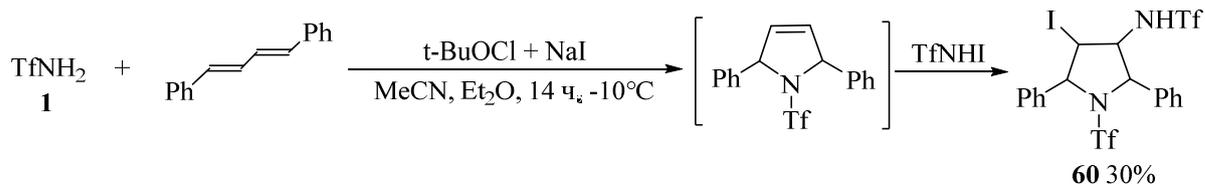
Нельзя исключать и равновесие между цвиттер-ионом **A** и винил-азиридином, поскольку время образования этих интермедиатов остается под вопросом. Для производных трифламида дальнейшее азиридинование 3-пирролинов приводит к 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанам **54** и **56**.

Формированию конечных продуктов предшествует образование иодониевых интермедиатов путем электрофильного иодирования двойных связей в присутствии  $RSO_2NHI$ . 3-Пирролины могут получаться непосредственно путем 1,4-циклоприсоединения, либо через 1,2-присоединение с последующей перегруппировкой образующегося 2-винилазиридина. Однако, главный вопрос – это причины различной реакционной способности трифламида и аренсульфонамидов. Мы считаем, что основной причиной является разница в основности и нуклеофильности атома азота. Вследствие сильного акцепторного эффекта группы  $CF_3$ , основность азота в интермедиате **A** должна быть ниже, чем для  $R=Ar$ . Это согласуется с разными значениями  $pK_a$  трифламида (6.33 в воде, 9.7 в ДМСО) и аренсульфонамидов (16.1 для  $PhSO_2NH_2$  и 16.3 для  $TsNH_2$  в ДМСО) и с результатами теоретических расчетов. Для анионов  $CF_3SO_2NH^-$  и  $PhSO_2NH^-$  заряды  $q_{NH}$  равны соответственно 0.579 и 0.624. На первый взгляд, нуклеофильность, как и энергия ВЗМО должна понижаться вследствие влияния группы  $CF_3$ . Действительно,  $E_{ВЗМО}$  для  $CF_3SO_2NH^-$  и  $PhSO_2NH^-$  равны 0.224 и 0.189 эВ, соответственно. Однако более тщательный анализ показывает, что в анионе  $CF_3SO_2NH^-$  около 40% ВЗМО локализовано на атоме азота, а в  $PhSO_2NH^-$  эта величина заметно ниже, 28%, и следующая занятая орбиталь с энергией 0.235 эВ также значительно (23%) локализована на азоте, т.е. лежит ниже, чем ВЗМО у  $CF_3SO_2NH^-$ . Это позволяет предположить, что для  $R=CF_3$  на схеме интермедиат **A** будет более склонен к образованию связи N–C и

продуктов гетероциклизации, тогда как более основные и менее нуклеофильные интермедиаты с R=Ar более склонны к протонированию и образованию диаддуктов **58**, **59**.

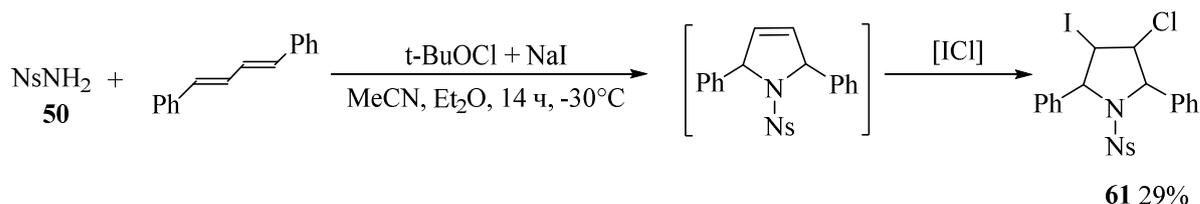
Интересные результаты были получены при изучении реакций трифламида **1** и нозиламида **50** с фенилзамещенными бутадиенами. С 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном образуются продукты гетероциклизации – замещенные N-сульфонилпирролидины. Реакция с трифламидом идет в две стадии: вначале идет 1,4-присоединение с образованием 2,5-дифенил-1-(трифторметилсульфонил)-3-пирролина, а затем его иодтрифламидирование и образование продукта **60** (Схема 28):

Схема 28



Для сравнения мы провели реакцию 1,4-дифенилбута-1,3-диена с нозиламидом **50**, наиболее близкого из аренсульфонамидов по NH-кислотности к трифламиду. В этом случае образуется единственный продукт, который также имеет структуру пирролидина **61**, но отличается от продукта **60** тем, что имеет атом хлора вместо трифламидной группы в кольце (Схема 29):

Схема 29



По аналогии, в реакции трифламида **1** с 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диеном следовало ожидать образования N-(4-иод-2,2,5,5-тетрафенил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин-3-ил)трифламида, либо одного из его аналогов с иной комбинацией электроотрицательных групп в положениях 3 и 4 пирролидинового цикла. Однако, единственным выделенным продуктом оказался 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3H)-он **62** – продукт окислительной гетероциклизации диена с миграцией нескольких фенильных групп (Схема 30). Структура его была доказана с помощью РСА (Рис. 11).

Схема 30

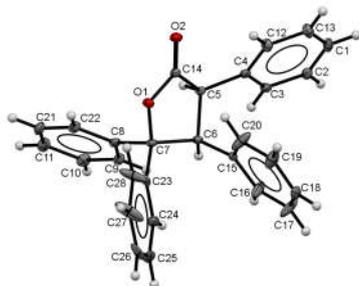
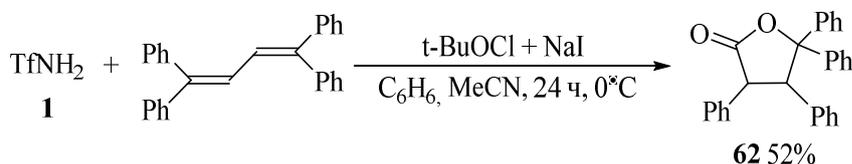


Рис. 11 РСА продукта **62**.

Отсутствие трифламидного остатка в молекуле могло свидетельствовать о том, что образование продукта **62** протекает без участия трифламида или его производных в реакции. Однако специальный холостой опыт в тех же условиях, но без добавления трифламида, привел к выделению из реакционной смеси

исключительно исходного диена, что явно указывает на участие трифламида в реакции.

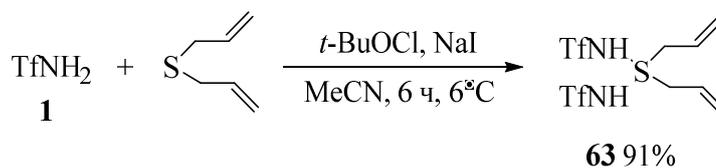
В отличие от реакции нозиламида с 1,4-дифенилбута-1,3-диеном, которая идет аналогично взаимодействию с трифламидом, 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диен не реагирует с нозиламидом **50**; в тех же условиях из реакционной смеси были выделены только исходные соединения. Этот факт можно объяснить более низкой кислотностью  $NsNH_2$  по сравнению с  $TfNH_2$ , в результате чего  $NsNH$  менее активен как иодирующий агент, чем  $TfNH$ , и, с учетом более сильных стерических помех в тетразамещенном диене по сравнению с дизамещенным, не вступает в реакцию.

Таким образом, взаимодействие замещенных 1,3-бутадиенов с сульфонидами в окислительных условиях сильно зависит от заместителя при сульфонильной группе и условий реакции. С трифламидом образуются гетероциклы, содержащие азиридиновые и пирролидиновые фрагменты. С аренсульфонамидами образуются исключительно продукты окислительного 1,4-присоединения с двумя аренсульфонамидными остатками в молекуле. Реакции фенилзамещенных 1,3-бутадиенов с сульфонидами в окислительных условиях очень чувствительны к количеству концевых фенильных групп в субстрате и природе сульфонамида. В то время как 1,4-дифенилбута-1,3-диен вступает в реакции с сульфонидами с образованием продуктов окислительного 1,4-присоединения **60-61**, 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диен инертен по отношению к нозиламиду **50**. С трифламидом **1** последний дает единственный продукт – замещенный тетрафенил- $\gamma$ -бутиролактон **62**, образующийся путем последовательной миграции нескольких фенильных групп и последующей циклизации.

#### 2.4. Взаимодействие трифламида с линейными гетеродиенами

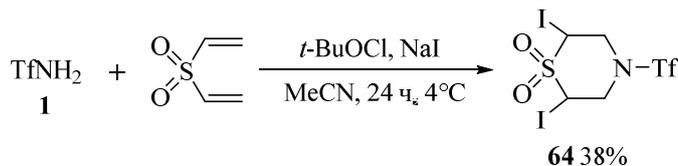
Для сравнения с ранее рассмотренными диенами и оценки влияния наличия и природы гетероатома в молекуле диена на направление реакции, мы исследовали поведение трифламида **1** в реакциях с различными серосодержащими диенами – диаллилсульфидом, дивинилсульфоном, дивинилсульфоксидом, дивинилсульфидом, а также дифенилсульфидом. В молекуле диаллилсульфида имеется три реакционных центра, по которым может осуществляться электрофильная атака: две  $\pi$ -связи  $C=C$  и атом  $S(II)$ . Оказалось, что присутствие атома серы в молекуле диена принципиально меняет направление реакции по сравнению с ранее изученными диенами. Трифламид реагирует с диаллилсульфидом в той же системе, образуя единственный продукт,  $N,N'$ -(дипроп-2-ен-1-ил- $\lambda^4$ -сульфандиил)бис(трифламид) **63** с хорошим выходом (Схема 31):

Схема 31

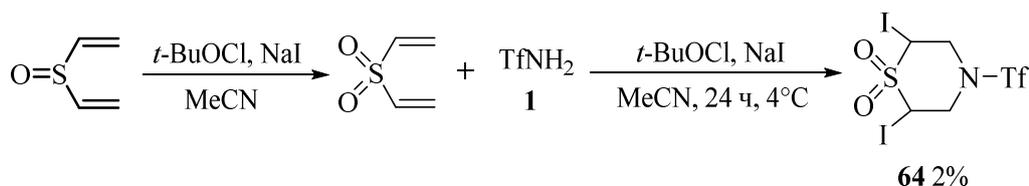


Для понимания причин наблюдаемого неожиданного направления реакции был выполнен расчёт молекулы диаллилсульфида (B3LYP/6-311G\*\*) и анализ структуры граничных орбиталей. Оказалось, что ВЗМО молекулы диаллилсульфида менее чем на 2% локализована на всех четырёх олефиновых атомах углерода, и более чем на 55% – на атоме серы. Это объясняет протекание электрофильной реакции окисления по атому серы без затрагивания двойных связей  $C=C$ .

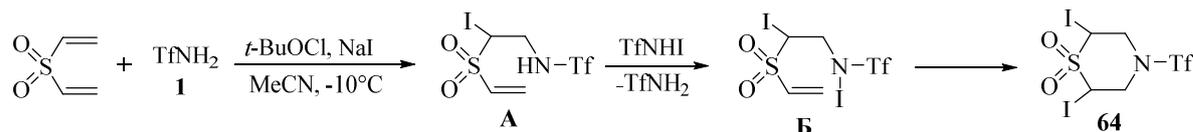
Для сравнения были изучены реакции трифламида **1** с дивинилсульфоном, -сульфоксидом, в которых гетероатом не отделен от двойной связи метиленовым мостиком. Реакция дивинилсульфона с трифламидом приводит к единственному продукту гетероциклизации **64** (Схема 32):



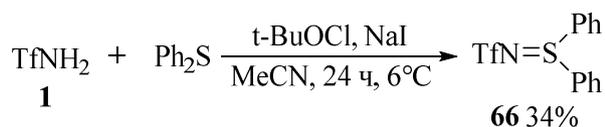
В реакции трифламида с дивинилсульфоксидом также образуется гетероциклический продукт **64**, очевидно в результате окисления дивинилсульфоксида до дивинилсульфона в системе (*t*-BuOCl + NaI) (Схема 33):



Механизм гетероциклизации сульфона включает взаимодействие образующегося *in situ* CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHI с одной двойной связью дивинилсульфона с образованием промежуточного аддукта **A**, с последующей атакой второй молекулой CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHI и образованием аддукта **B**, который циклизуется с образованием продукта **64** (Схема 34):



В реакции с дифенилсульфидом, как и в реакции с диаллилсульфидом, трифламид **1** даёт продукт окисления по атому серы, но в данном случае сульфиминного строения – *N*-(дифенил-λ<sup>4</sup>-сульфанилиден)трифламид **66** (Схема 35):



Таким образом, введение гетероатома в молекулу диена существенно меняет его реакционную способность, приводя к образованию новых и, в некоторых случаях, неожиданных продуктов трифламидирования.

## 2.5. Присоединение трифламида к циклодиенам в системе *t*-BuOCl+NaI

В данном разделе описаны результаты изучения взаимодействия трифламида **1** с циклическими диеновыми субстратами, такими как циклопентадиен, 1,3- и 1,4-циклогексадиен, а также 1,5- и 1,3-циклооктадиены. Реакция трифламида **1** с циклопентадиеном идёт с образованием единственного продукта иодтрифламидирования **67** (Схема 36). Структура продукта была доказана методом РСА (Рис. 12):

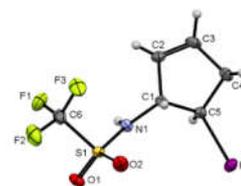
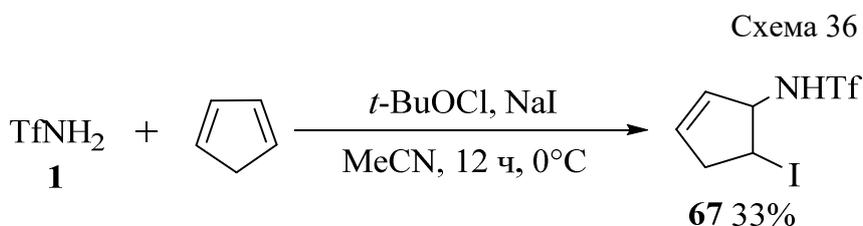


Рис. 12 PCA продукта **67**

Региоселективность присоединения интермедиата  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHI}$  к циклопентадиену согласуется с тем, что ВЗМО циклопентадиена локализована в основном на  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^4$  атомах. Реакция трифламида **1** с 1,3-циклогексадиеном идёт с образованием лишь продукта иодаминирования **68** с выходом 61% (Схема 37):

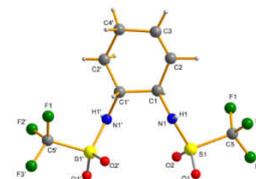
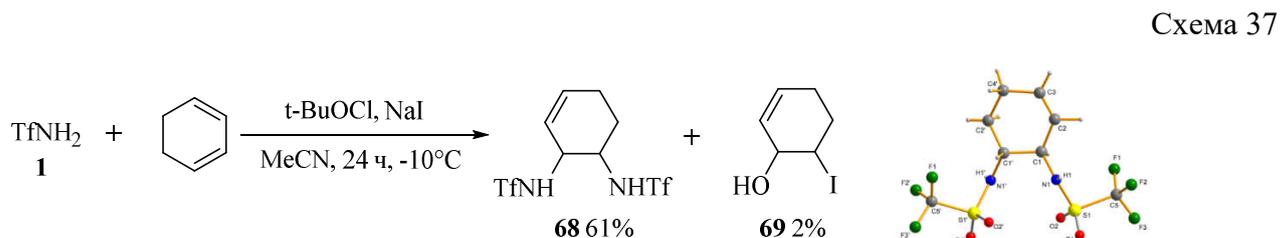
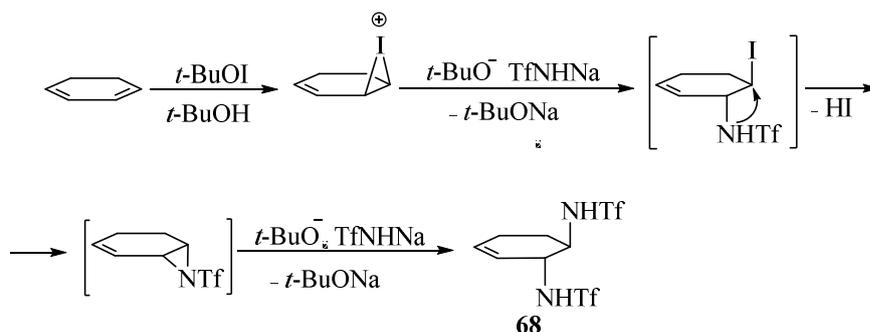


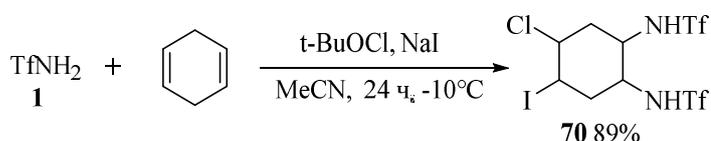
Рис. 13 PCA продукта **68**

Наличие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  сигналов двух неэквивалентных групп  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $=\text{CH}$  и  $\text{NH}$  указывает на несимметричную структуру **68**. Рентгеноструктурный анализ подтвердил структуру **68** и показал ее существование в виде *анти*-изомера (Рис. 13).

*Транс*-положение вицинальных трифламидных групп в молекуле **68** позволило предложить следующую схему его образования. Иодониевый катион, образующийся под действием *t*-BuOI подвергается раскрытию молекулой  $\text{TfNHNa}$  с последующим образованием *N*-трифторметилсульфолазиридина, который, в свою очередь, также подвергается раскрытию следующей молекулой  $\text{TfNHNa}$  (Схема 38):

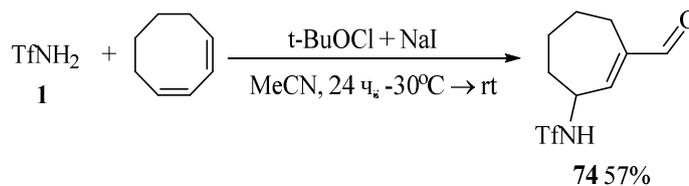


Иначе идёт взаимодействие трифламида с несопряжённым 1,4-циклогексадиеном. В этом случае образуется продукт **70**, не содержащий винильной группы, что свидетельствует о присоединении трифламида **1** по обеим двойным связям (Схема 39):

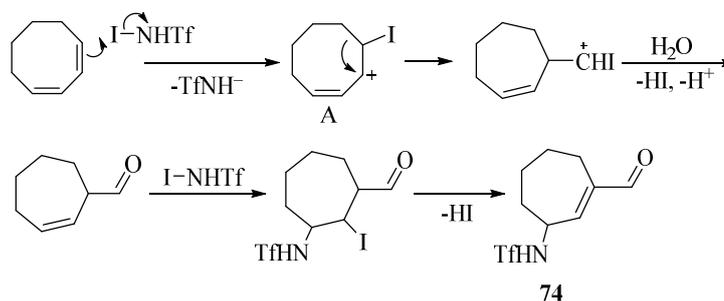


Для определения положения заместителей в кольце мы попытались заместить атом хлора в соединении **70** на атом иода по реакции с иодидом натрия. Реакция **70** с избытком  $\text{NaI}$  в ацетоне





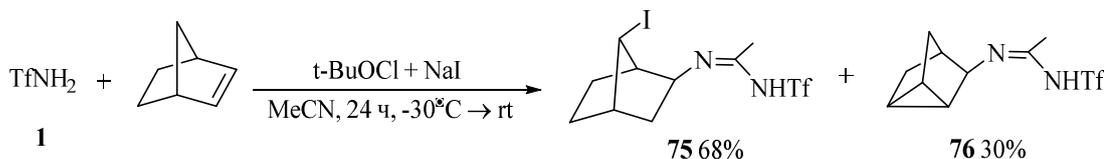
НН-Кислотность амида **74** в метаноле, измеренная методом потенциометрического титрования, дала величину  $pK_a$  11.26, что меньше, чем у N-метилтрифламида (12.70) и очень близко к величине  $pK_a$  для незамещенного трифламида, 11.06. Очевидно, это результат наличия электроноакцепторного енонового фрагмента в  $\beta$ -положении к атому азота в молекуле **74**. Можно предположить следующий механизм образования продукта **74** (Схема 44):



В заключение можно констатировать, что взаимодействие трифламида с циклодиенами в системе ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ ) идет как присоединение по одной или обоим двойным связям субстрата, и в ряде случаев представляет собой удобный метод формирования N-аллилсульфонамидной группы. Направление реакции с сопряженными и несопряженными циклическими диенами различно: с 1,3-диенами присоединение протекает только по одной двойной связи, тогда как в 1,4-диенах реакция затрагивает обе двойные связи с образованием галоаминов. На примере реакции трифламида с 1,5-циклооктадиеном в системе впервые осуществлена прямая сборка N-трифлизамещенного бициклононанового скелета и получены 2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан и 2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан.

## 2.6. Взаимодействие трифламида с норборненом или норборнадиеном в окислительных условиях

В продолжение исследований окислительного трифламидирования алкенов и диенов мы изучили реакции норборнена и норборнадиена с трифламидом в присутствии различных окислителей ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ , N-бромсукцинимид (NBS), N-иодсукцинимид (NIS) и в разных растворителях. Совершенно неожиданно оказалось, что реакция в ацетонитриле в присутствии системы ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ ) протекает с включением в состав продукта молекулы растворителя и со скелетной перегруппировкой, приводя к образованию ацетамидинов **75** (68%) и **76** (30%) (Схема 45):



Структура продукта **75** установлена с помощью масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии и однозначно доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 16).

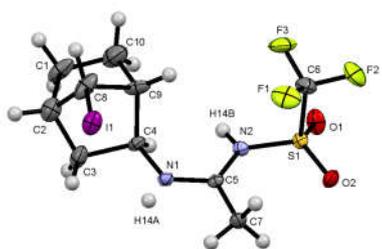
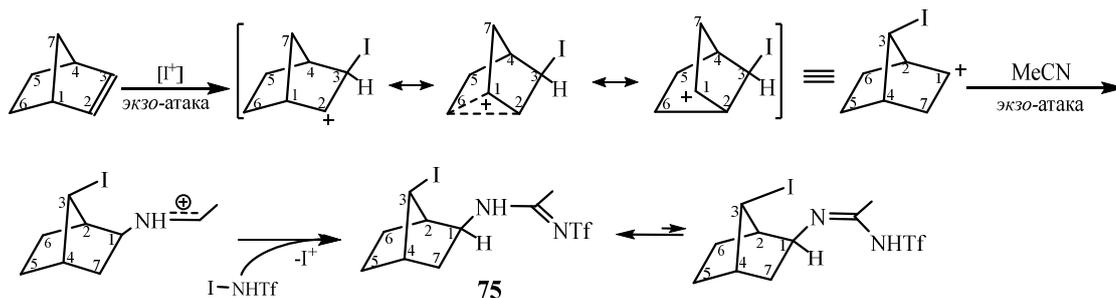


Рис. 16 РСА продукта **75**-(2*S*,7*R*).

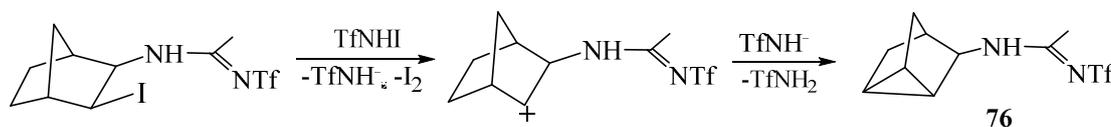
Образование именно 7-иодзамещенного изомера продукта **75**, а не 3-иодзамещенного изомера, как можно было бы ожидать при протекании реакции 1,2-иодамидирования по одной двойной связи, можно объяснить скелетной перегруппировкой в первично образующемся карбокатионе (Схема 46):

Схема 46



Продукт **76** не может образоваться из соединения **75**, поскольку элиминирование HI из последнего могло дать лишь 3-, 4- или 6-амидинозамещенный трицикло[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]гептан. Мы полагаем, что соединение **76** образуется параллельно соединению **75** путем 2,6-элиминирования HI из исходного 2-иод-3-амидина (Схема 47):

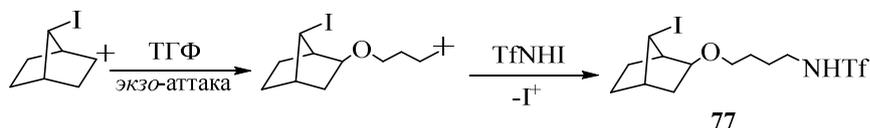
Схема 47



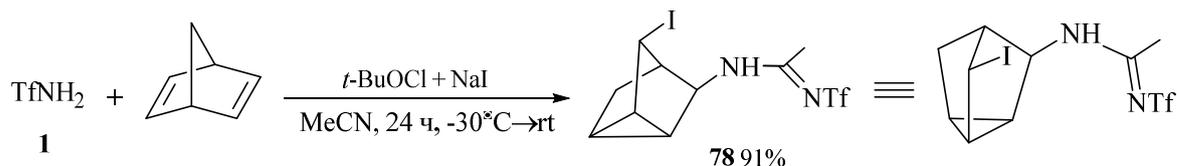
Участие растворителя в окислительных реакциях присоединения сульфонамидов к алкенам и диенам при проведении их в среде ацетонитрила известно в литературе (реакции типа Риттера), хотя в реакциях окислительного трифламирования они ранее не встречались.

Во избежание включения растворителя в состав продуктов мы провели реакцию трифламида с норборненом в ТГФ, но оказалось, что ТГФ действует как O-нуклеофил, подобно тому, MeCN ведет себя как N-нуклеофил, по отношению к промежуточному карбокатиону, давая N-(4-(3-иодобисцикло[2.2.1]-гептан-2-илокси)бутил)трифламид **77** с выходом 84% (Схема 48):

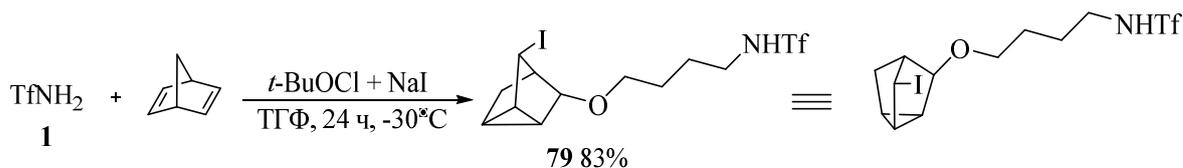
Схема 48



Отличие рассмотренных выше реакций трифламида с алкенами и диенами в окислительных условиях от данной реакции заключается в отсутствии сопряжения в образующемся катионе, что способствует его реакции с более основными молекулами MeCN и ТГФ, а не со слабоосновным N-иодтрифламидом. Реакция норборнадиена с трифламидом **1** в ацетонитриле протекает по обеим двойным связям, приводя к ацетамидину **78** (Схема 49):



Взаимодействие трифламида с норборнадиеном в тех же условиях в среде ТГФ дает с выходом 83% исключительно трициклический продукт **79**, содержащий  $\delta$ -трифламидоэфирную группу в боковой цепи, атом иода и циклопропильный фрагмент в норборнильном скелете молекулы (Схема 50):



Чтобы изучить влияние окислителя на ход реакции трифламида с норборненом, мы провели реакцию в присутствии N-бромсукцинимид (NBS). Реакция приводит к образованию двух диастереомеров в соотношении **80**-(2*S*,7*R*):**80**-(2*S*,7*S*) = 2:1 (Схема 51). Структуры доказаны РСА (Рис. 17).

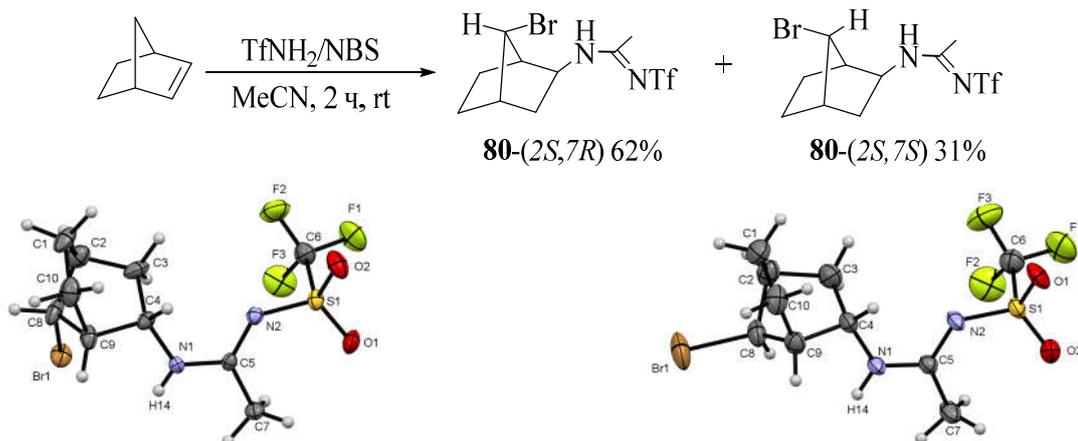
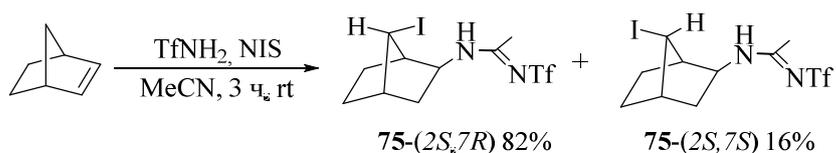


Рис. 17 РСА продуктов **80**-(2*S*,7*R*) и **80**-(2*S*,7*S*).

В реакции норборнена с трифламидом **1** в присутствии N-иодсукцинимид (NIS) образуется два продукта, один из которых оказался идентичен полученному в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) продукту **75**-(2*S*,7*R*) (Схема 52):



Сопоставление ЯМР спектров второго продукта с таковыми для соединений **75**-(2*S*,7*R*), **80**-(2*S*,7*R*) и **80**-(2*S*,7*S*), строение которых доказано методом РСА, позволяет приписать второму продукту структуру **75**-(2*S*,7*S*), который является иодистым аналогом соединения **80**-(2*S*,7*R*). В

присутствии NIS образуются соединения **75**-(2*S*,7*R*) и **75**-(2*S*,7*S*). Структура диастереомера **75**-(2*S*,7*S*) установлена методом PCA (Рис. 18):

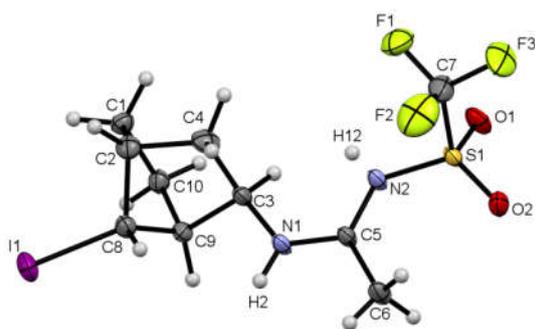
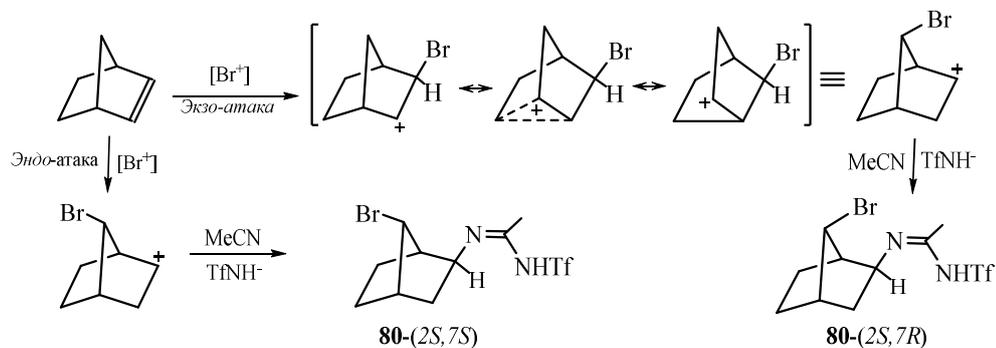


Рис. 18 PCA продукта **75**-(2*S*,7*S*).

Эндо-атака приводит к 1,2-сигматропному сдвигу атома брома с последующей скелетной перегруппировкой и образованию эпимерного карбокатиона со связью C–Br, обращенной наружу от катионного центра. Так как экзо-атака двойной связи норборнена стерически предпочтительнее чем эндо-атака, соотношение изомеров составляет 2:1 в пользу **80**-(2*S*,7*R*) (Схема 53):

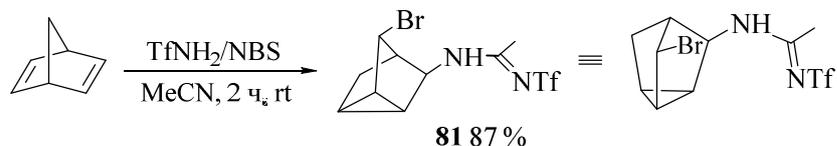
Схема 53



В попытке исключить участие растворителя мы также провели реакцию норборнена и трифламида в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и ацетоне, однако никакие продукты не были получены.

Реакция 2,5-норборнадиена с трифламидом в присутствии NBS дает единственный продукт **81**, который является аналогом соединения **78** (Схема 54):

Схема 54

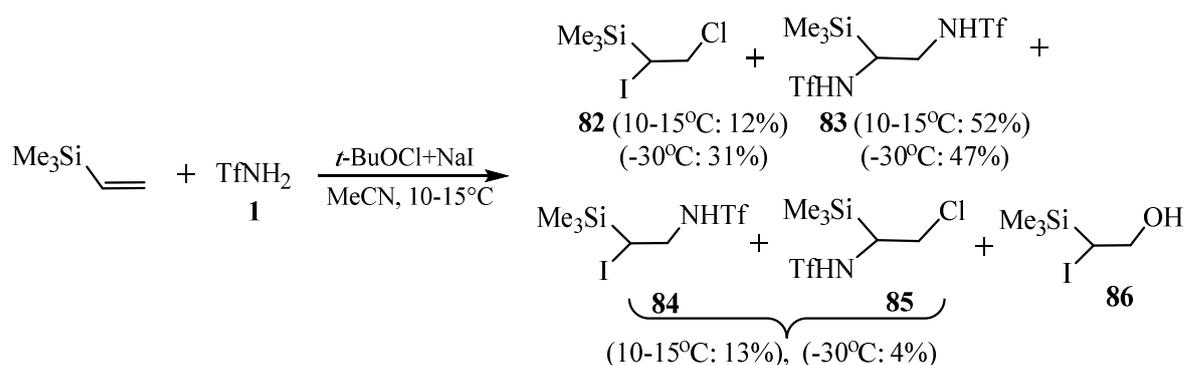


Таким образом, впервые изучены реакции окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена в различных условиях и показано, что, в отличие от ранее исследованных подобных реакций, они протекают с участием молекул растворителя. Ввиду специфической реакционной способности трифламида в сравнении с нефторированными аналогами, возникает вопрос об относительной вероятности образования продуктов типа Риттера и продуктов сульфонамидирования с участием аренсульфонамидов или трифламида. В связи с тем, что основность ацетонитрила (780 кДж/моль) выше, чем у трифламида (740 кДж/моль) и ниже, чем у аренсульфонамидов (825–900 кДж/моль), ацетонитрил, как нуклеофил, более реакционноспособен, чем трифламид, что и приводит к образованию амидинов. Несмотря на то, что скелетные перегруппировки давно известны, в том числе в норборненовом ряду, в реакциях окислительного амидирования они ранее никогда не наблюдались.

## 2.7. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном и диметилдивинилсиланом в окислительных условиях

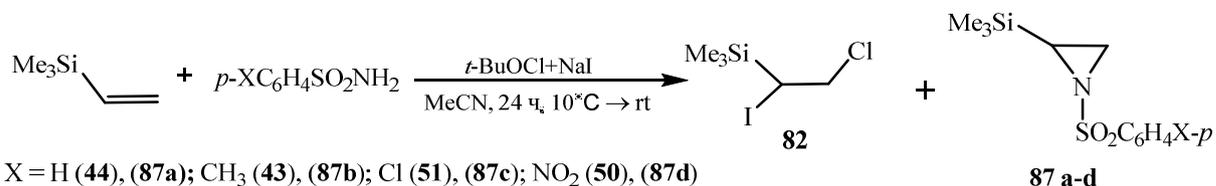
С целью расширения границ применимости реакций окислительного присоединения сульфонамидов к непредельным субстратам мы изучили взаимодействие триметил(винил)силана и диметилдивинилсилана (ДМДВС) с сульфонамидами. В литературе есть лишь несколько примеров электрофильного окислительного сульфамидирования непредельных силианов; в то же время винилсиланы должны быть активными субстратами при электрофильном сульфамидировании благодаря стабилизирующему эффекту атома кремния на  $\beta$ -карбокатионы. В настоящем разделе изложены результаты исследования реакций триметил(винил)силана в присутствии системы (*t*-BuOCl+NaI) с сульфонамидами CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> **1** и XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> [X = Me **43**, H **44**, Cl **51**, NO<sub>2</sub> **50**] при различных температурах и соотношении реагентов амид:силан 1:1.5. Триметил(винил)силан реагирует с трифлаמידом при 10–15 °С или при –30°С с образованием целого ряда продуктов окислительного присоединения, основными из которых являются продукты **82** и **83**. Методом колоночной хроматографии выделены также продукты **84** и **85** в виде неразделяемой смеси в соотношении 4:3 с общим выходом 4–13%. Продукт **86** был выделен в следовых количествах (Схема 55):

Схема 55



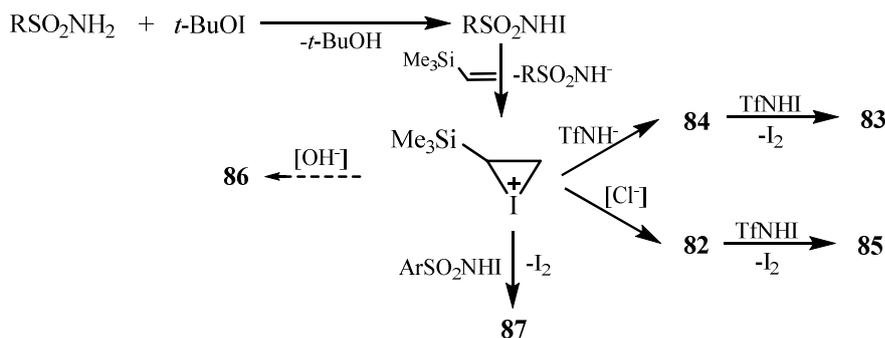
Различная регионаправленность образования продуктов галотрифламидирования **84** и **85** подтверждается разным расщеплением сигналов NH-протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H – триплетом при 7 м.д. и дублетом при 8 м.д. Аренсульфонамиды **43**, **44**, **50**, **51** по-разному реагируют с триметил(винил)силаном в интервале температур от –30 до +45 °С, что приводит к образованию продукта галогенирования **82** в качестве минорного (6-30%), и азиридинов **87a-d** как основных, с выходом до 91% (Схема 56):

Схема 56

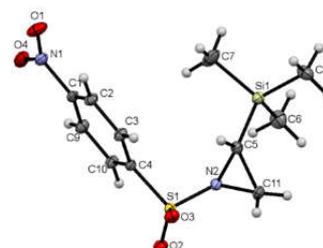


Структура азиридина **87d** подтверждена методом РСА (рис. 19).

Предположительный механизм образования продуктов представлен ниже (Схема 57):



Структура соединений **82**, **84** и **86** согласуется предположением о раскрытии кольца в промежуточно образующемся иодониевом катионе со стороны менее стерически затрудненной группы  $\text{CH}_2$ . В тех же условиях изучено взаимодействие диметил(дивинил)силана с сульфонидами **1** и **43**, **44**, **50**, **51**.

Рис. 19 PCA продукта **87d**.

Реакция с трифламидом идет с высоким общим выходом. Основной продукт представляет собой оксазолидин **88**, кроме того, образуется продукт иодтрифламидирования **89** и были выделены небольшие количества продуктов моно- и бис(иодхлорирования) **90** и **91** (Схема 58):

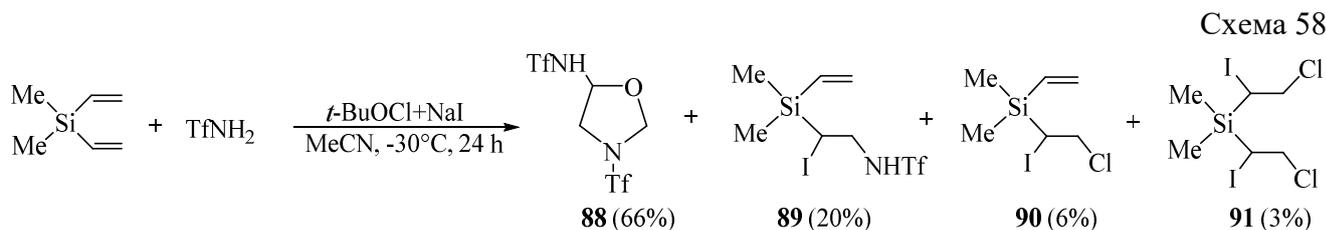
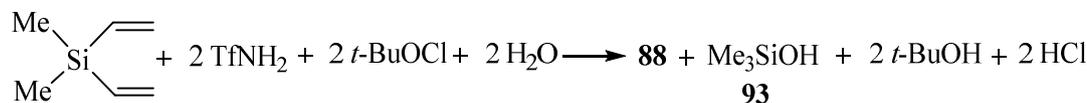


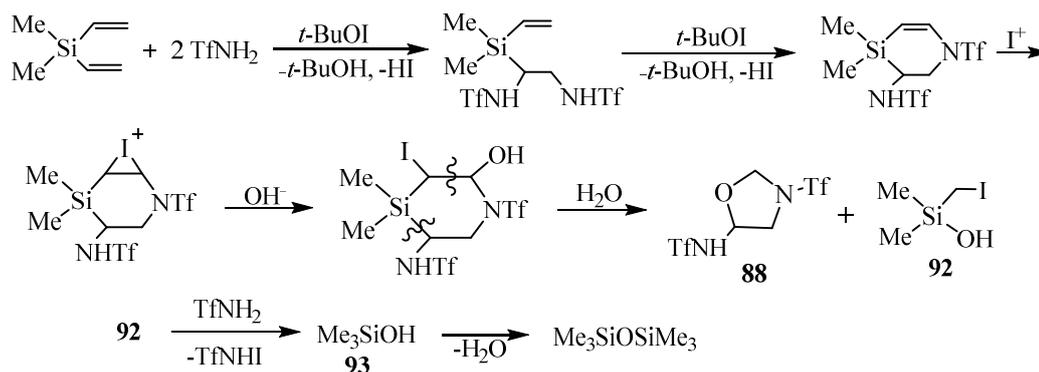
Схема 58

Продукты иодтрифламидирования и иодхлорирования **89–91** аналогичны полученным ранее, однако образование оксазолидина **88** неожиданно, поскольку оно означает десилилирование и расщепление  $\text{C}=\text{C}$  связи в субстрате. Реакция образования продукта **88** легко уравнивается при условии образования силанола  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  **93** (который может далее давать силиоксан  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ) (Схема 59):

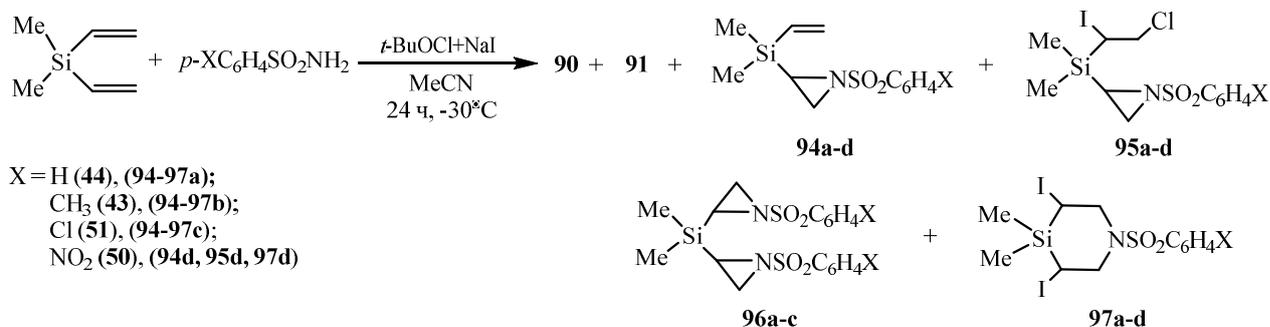
Схема 59



Механизм образования соединения **88** неясен и заслуживает отдельного изучения. Образование структуры **88** означает, что связь  $\text{Si}-\text{C}$  и одна из связей  $\text{C}=\text{C}$  в субстрате расщепляются, как представлено на схеме ниже (Схема 60). Такое необычное поведение не является специфическим для диметил(дивинил)силана, так как продукт **88** образуется и в реакции дифенил(дивинил)силана с трифламидом в аналогичных условиях.



Однако, она специфична именно для трифламида как реагента, поскольку в реакциях диметил(дивинил)силана с аренсульфонамидами **43**, **44**, **50**, **51** не было получено аналогов оксазолидина **88** или аддукта **89**. В отличие от этого, в реакции диметил(дивинил)силана с сульфонамидами образуются продукты азиридирования **94–96** и 1,4-азасилинаны **97** (Схема 61). Единственными продуктами, идентичными тем, которые образовались в реакции с трифламидом, были продукты галогенирования **90** и **91** (Таблица 1).



**Таблица 1.** Выходы продуктов реакции диметил(дивинил)силана с аренсульфонамидами (MeCN,  $-30^\circ\text{C}$ , 24 ч, силан:сульфонамид = 1:1).

N	Сульфонамид	Конверсия, %	<b>90</b>	<b>91</b>	<b>94</b>	<b>95</b> ( <i>dr</i> ) <sup>[a]</sup>	<b>96</b> ( <i>dr</i> ) <sup>[б, в]</sup>	<b>97</b>
1	<b>44</b>	49	28	5	13	25 (65:35)	21 (44:56)	4
2	<b>43</b>	84	27	3	7	29 (67:33)	15 (49:51)	4
3	<b>51</b>	85	14	2	4.5 <sup>[с]</sup>	55 (61:39)	11 (42:58)	4
4	<b>50</b>	58	23	3	54	12 (69:31)	–	2
5	<b>50</b> <sup>[r]</sup>	66	26	6	42	26	–	–

<sup>[a]</sup> *dr* – диастереомерное отношение, полученное из интенсивностей сигналов SiMe в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H. <sup>[б]</sup> *RS*:(*RR*+*SS*). <sup>[в]</sup> По данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. <sup>[r]</sup> силан:**50** = 2:1.

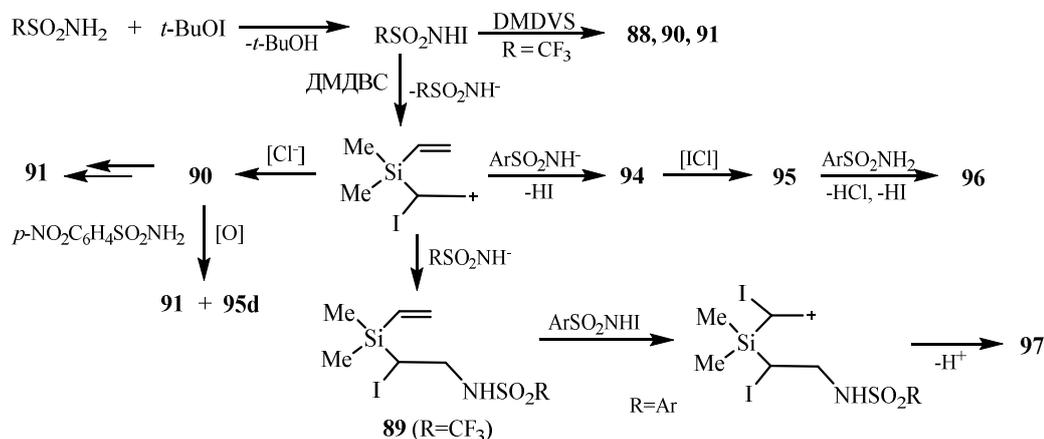
Для соединения **94d** и для всех 1,4-азасилинаны **97a-d** молекулярная структура была подтверждена данными РСА (Рис. 20):



Рис. 20. PCA продуктов **94d** и **97a**

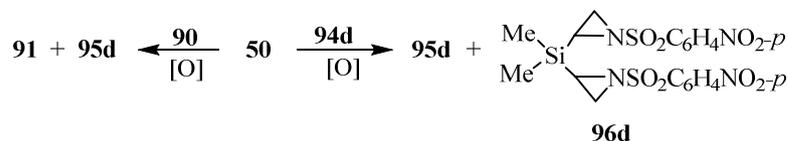
Структура соединений **89–91**, **95a–d**, **97a–d** с атомами иода в  $\alpha$ -положении к кремнию, согласуется с представлениями об электрофильном иодировании дивинилсиланов. Расчеты методом MP2/6-31G\* показали, что максимум электронной плотности в исследуемых дивинилсиланах локализован на СН-группах ( $-0.25e$ ), тогда как концевые группы  $\text{CH}_2$  практически незаряжены ( $<0.01e$ ). Вероятный механизм реакции предполагает присутствие в реакционной смеси соединений, содержащих связи O–I и I–Cl и способных к иодированию и хлорированию двойных связей (Схема 62):

Схема 62



Для подтверждения этого механизма были проведены дополнительные эксперименты с использованием нозиламида **50** в качестве реагента в той же окислительной системе. В реакции с продуктом галогенирования **90** были получены диаддукт **91** (37%) и азиридин **95d** (16%). В реакции **50** с азиридином **94d** были выделены с выходом 80% и 20% (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ) уже известный продукт **95d** и диазиридин **96d**, отсутствующий в реакции **50** с силаном (Схема 63):

Схема 63



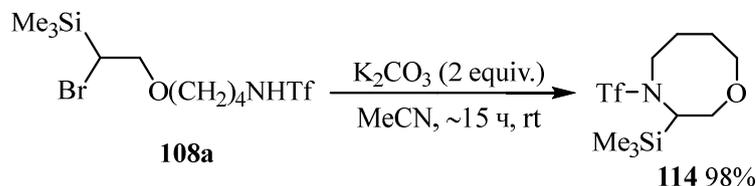
Исследовано индуцируемое NBS взаимодействие сульфонамидов с триметил(винил)силаном. Показано, что природа окислителя может кардинально изменять ход реакций сульфонамидирования. Изученные реакции идут региоселективно и приводят к продуктам бромсульфонамидирования, способным к дальнейшим превращениям. Оптимизация условий процесса в присутствии NBS была проведена на примере реакции триметил(винил)силана с  $\text{TsNH}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При соотношении амид:NBS = 1:1 выход целевого продукта составил 88%, примесь 2-дибромэтил)триметилсилан **98** составила 7%. В найденных оптимальных условиях мы





Имидазолин **113** образуется почти количественно и путем дегидробромирования соединения **107** в присутствии  $K_2CO_3$ . Стоит отметить, что дегидробромирование протекает не как 1,3-элиминирование, которое привело бы к азиридинам, а как 1,5-элиминирование из-за локализации отрицательного заряда на атоме азота сульфонамида, несущего электроноакцепторную группу  $CF_3SO_2$ . Продукт реакции в ТГФ **108a** в тех же условиях дегидробромируется до N-трифил-3-(триметилсилил)-1,4-оксазокана **114** с выходом >98% (Схема 70):

Схема 70



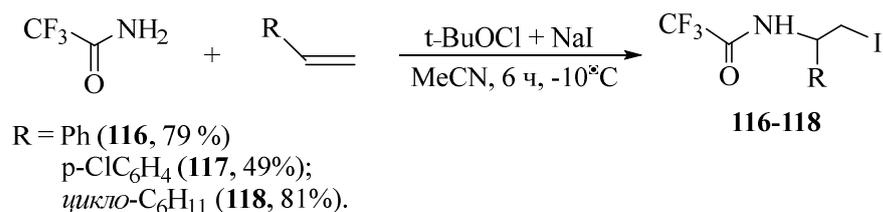
В тех же условиях, реакция с производными тозил- и нозиламида не идет. С производным трифламида **108a**, реакция, возможно, протекает из-за более высокой кислотности **108a**, что способствует его депротонированию и дальнейшему внутримолекулярному нуклеофильному замещению брома, приводящему к продукту циклизации.

### 3. Взаимодействие трифторацетамида с алкенами и диенами в системе (*t*-BuOCl + NaI)

Выше были описаны окислительные реакции трифламида с алкенами и диенами. В данном разделе изложены результаты исследования окислительного присоединения трифторацетамида (ТФАА) **115** к алкенам и диенам. ТФАА был выбран в качестве реагента как карбоксильный аналог трифламида; кроме того, сравнение с нефторированными амидами может дать ответ на вопрос, является ли наличие группы  $CF_3$  причиной специфического поведения данных реагентов.

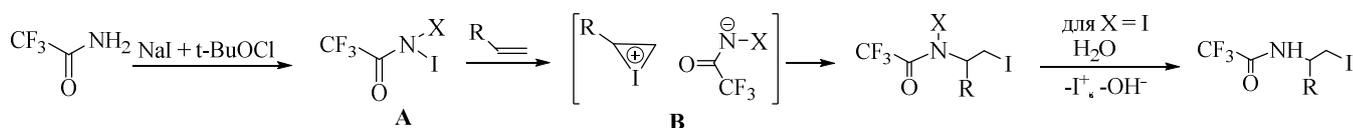
Мы нашли, что трифторацетамид реагирует с алкенами иначе, чем бензамиды или валерамид, которые дают исключительно оксазолины в идентичных условиях. Исследование реакций стирола, *n*-хлорстирола и винилциклогексана с трифторацетамидом **115** показало исключительное образование продуктов иодамидирования **116–118** с конверсией около 80% (Схема 71):

Схема 71



Предполагаемый механизм реакции включает образование N,N-диоидамида **A** (X = I), его присоединение к алкену с образованием промежуточного иодониевого катиона и раскрытие последнего противоионом **B** (X = I). По нашему мнению, моноиодированное амидное производное **A** (X = H) также может участвовать в таких превращениях, однако убедительных доказательств образования таких интермедиатов в настоящее время не найдено (Схема 72):

Схема 72



Реакция трифторацетамида **115** с эквимольным количеством 2,5-диметилгекса-2,4-диена в системе (*t*-BuOCl + NaI) неожиданно дает *транс*-N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид **119**, который является результатом реакции присоединения с последующей циклизацией (Схема 73). Структура продукта **119** доказана с помощью РСА (Рис. 21).

Схема 73

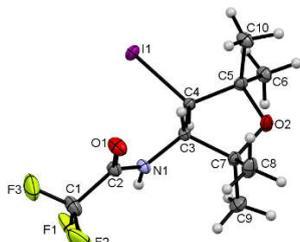
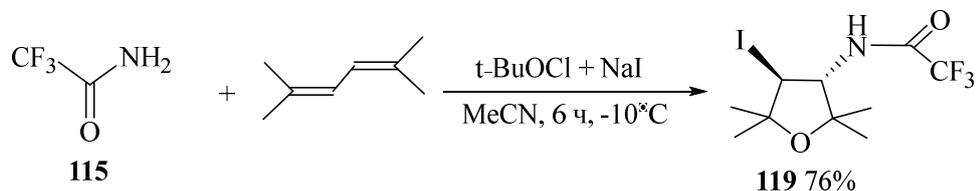
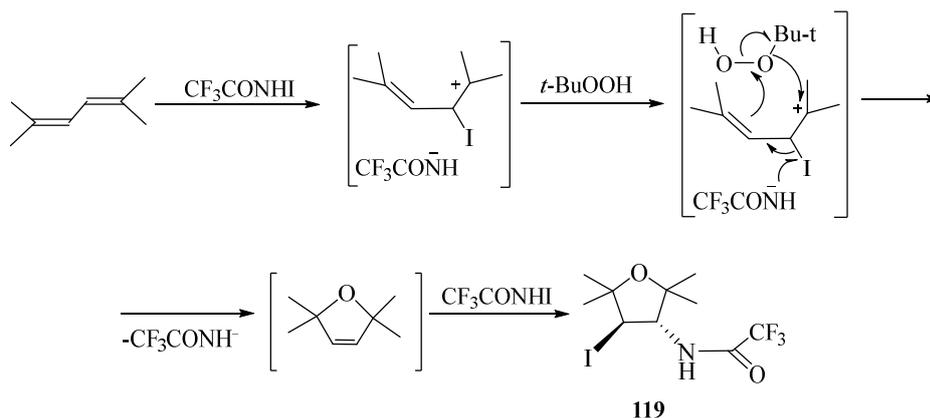


Рис. 21 РСА продукта **119**.

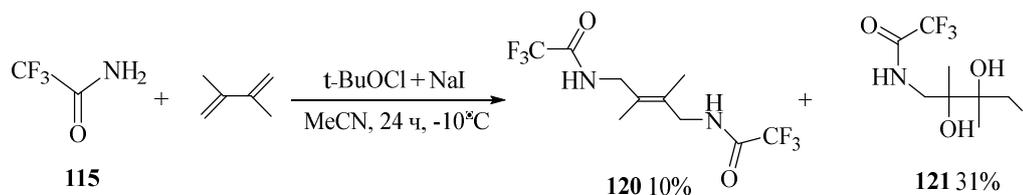
Как отмечено выше, аналогичное соединение **55** содержащее вместо амидной гидроксильную группу в положении 3, образуется в реакции трифламида с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном в той же окислительной системе при комнатной температуре. Ниже приведен предполагаемый механизм образования гетероцикла **119** (Схема 74):

Схема 74



Субстрат подвергается иодированию по одной двойной связи N-иодтрифторацетамидом **122** с образованием третичного карбокатиона, который атакуется молекулой *t*-BuOOH и N-иодтрифторацетамида с образованием молекулы *t*-BuOH и последующей циклизацией до 3,4-дигидрофурана. Последний подвергается иодамидированию с образованием продукта **119**, имеющего *транс*-конфигурацию в соответствии с ранее полученными результатами.

Продолжая исследования специфического поведения фторированных амидов, мы провели реакцию трифторацетамида **115** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном, ожидая получить продукты гетероциклизации, аналогично образованию гетероциклов в реакции диенов с трифламидом. Реакция эквимольных количеств трифторацетамида **115** и диена при  $-10^{\circ}\text{C}$  протекает с конверсией 79% и дает продукт **120**, который аналогичен ранее полученным линейным продуктам (**58-59**) взаимодействия 2,3-диметилбута-1,3-диена с аренсульфонамидами (**43-44**) (Схема 75):



Однозначно структура соединения **120** и **121** была установлена с помощью РСА (Рис. 22):

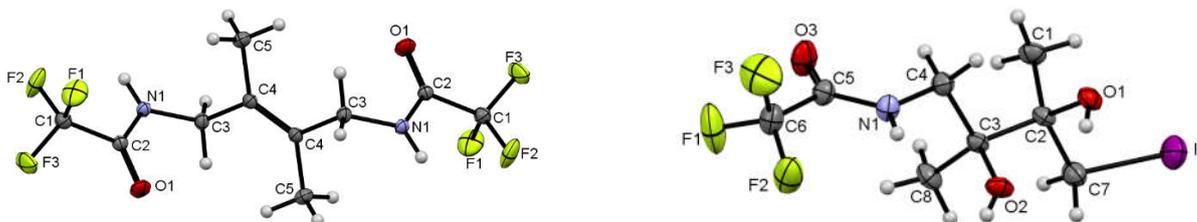


Рис. 22 РСА продуктов **120** и **121**.

Мы также изучили реакцию *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена и 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиена с трифторацетамидом в системе (*t*-BuOCl + NaI) с целью сопоставления с результатами, полученными для 2,3-диметил-1,3-бутадиена, и установления возможного влияния заместителя в молекуле 1,3-диена на ход реакции. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте в среде ацетонитрил–хлороформ, при  $-10^\circ\text{C}$ , соотношении диен:амид = 1:2 и трёхкратном избытке окислителя по отношению к амиду. С помощью колоночной хроматографии и перекристаллизации были выделены три соединения (**123-125**) с общим выходом до 98% (Схема 76). Строение продукта **123** было доказано методом РСА (Рис. 23).

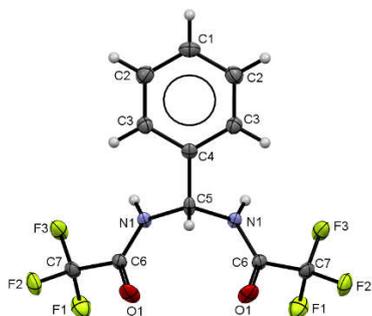
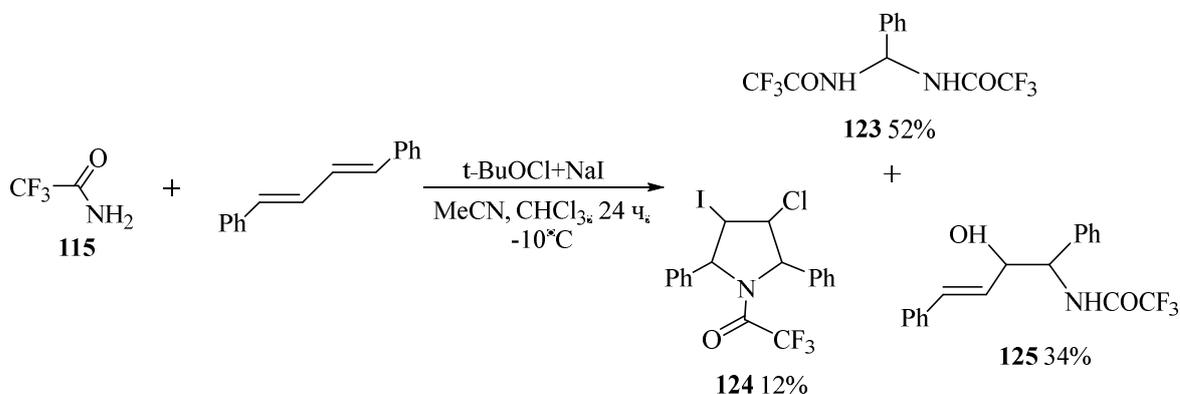


Рис. 23 РСА продукта **123**.

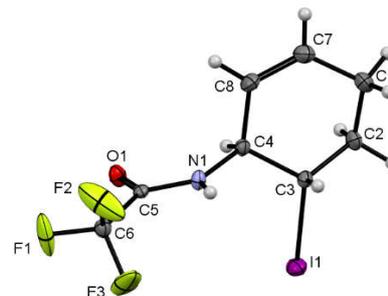
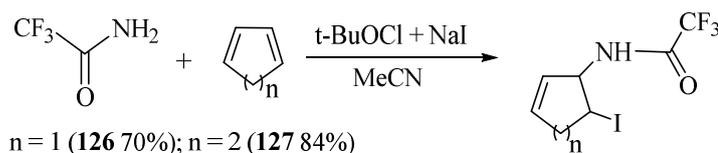


Рис. 24. РСА продукта **127**

Реакции трифторацетамида с сопряженными циклическими диенами – циклопентадиеном и циклогекса-1,3-диеном в этих условиях дают продукты присоединения **126** и **127** только по

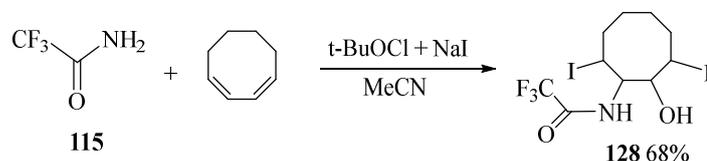
одной двойной связи (Схема 77). Структура продукта **127** доказана помощью РСА (Рис. 24).

Схема 77



Строение соединения **126** и, следовательно, региоселективность реакции присоединения была доказана с помощью двумерной спектроскопии ЯМР, в частности, по отсутствию расщепления протонов группы СНI на протонах винильной группы. Циклогекса-1,3-диен дает продукты иодоамидирования только с  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$ , в то время как с трифламидом образуется продукт бистрифламидирования. Напротив, реакция с циклоокта-1,3-диеном дает аддукт по обоим двойным связям **128**, содержащий два атома иода, а также гидроксильную и трифторацетамидную группы в качестве заместителей в циклооктановом кольце (Схема 78):

Схема 78



Таким образом, кратко суммируя основные результаты работы, представляется целесообразным отметить следующие особенности реакционной способности трифламида, выявленные в ходе исследования и представляющие интерес как для химии сульфонамидов, так и для химии фторорганических соединений. Так, в отличие от нефторированных сульфонамидов, дающих с формальдегидом только азины, трифламид дает и линейные аддукты; при этом состав продуктов крайне чувствителен к условиям реакции, которая может быть легко направлена в нужном направлении.

Способ получения N-сульфоилазиридинов путем окислительного амидирования алкенов нефторированными сульфонамидами не дает азиридины, а приводит к линейным аддуктам и пиперазинам, ранее в таких реакциях не получавшихся.

Реакция трифламида с 1,5-гексадиеном позволила в одну стадию формировать 3,8-диазабицикло[3.2.1]октановый каркас, ранее требовавший до восьми препаративных стадий. С аренсульфонамидами такая однореакторная реакция не идет. Аналогично, реакция с сопряженными 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном, с формированием 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанового каркаса, тогда как аренсульфонамиды дают линейные аддукты. Взаимодействие трифламида с диаллилсульфидом привело к первому представителю ранее неизвестных ациклических  $\lambda^4$ -сульфанов, N,N'-(дипроп-2-ен-1-ил- $\lambda^4$ -сульфандиил)бис(трифламиду) с хорошим выходом.

1,3-Циклооктадиен в реакции с трифламидом претерпевает крайне редкую перегруппировку с сужением цикла до семичленного и образованием N-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламида. Интересные и неожиданные скелетные перегруппировки обнаружены в реакциях трифламида с норборненом и норборнадиеном, а также изменение направления реакции в зависимости от природы окислителя и растворителя.

В реакции трифламида с диметил(дивинил)сианом основным является продукт десилилирования, 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин, тогда как с

аренсульфонамидами получают моно и диазиридины. С триметил(винил)силаном продукты типа Риттера образуются только с трифламидом, но не с аренсульфонамидами.

Связано такое специфическое поведение с высокой NH-кислотностью трифламида и его низкой нуклеофильностью даже в анионе.

### Выводы

1. Проведено комплексное систематическое исследование реакций амидирования с участием трифламида, которое ярко демонстрирует его специфическую реакционную способность, в большинстве случаев резко отличающуюся от таковой для аренсульфонамидов.
2. В отличие от ранее изученных реакций конденсации трифламида с формальдегидом, взаимодействие в смеси этилацетата и серной кислоты реакция протекает с образованием исключительно гетероциклических продуктов как в двух-, так и в трехкомпонентном варианте.
3. Выявлена зависимость направления протекания конденсации трифламида и формальдегида с амидами дикарбоновых от числа метиленовых групп в амиде: оксамид дает, помимо продуктов трифламидометилирования по одной и обеим амидным группам, N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифторметан-сульфонамид; малонамид - только 4,10-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]-ундекан-1,7-дион, а с сукцинамидом реакция в серной кислоте приводит к N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>- бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинамиду, а в смеси AcOEt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимиду.
4. Впервые изучено взаимодействие алкенов с трифламидом в окислительной системе *t*-BuOCl+NaI в MeCN. Реакции трифламида со стиролом и винилциклогексаном протекают с образованием 2,5- или 2,6-дизамещенных-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазинов, а также, для всех субстратов – линейных аддуктов окислительного трифламидирования.
5. На примере реакции трифламида с 1,5-гексадиеном продемонстрирован первый пример формирования 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанового скелета в одну препаративную стадию. Также, было показано, что взаимодействие аренсульфонамидов с 1,5-гексадиеном дает цис- и транс-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(органилсульфонил)пирролидина.
6. Разработан эффективный подход к труднодоступным 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанам по реакции трифламида и 1,3-бутадиенов. Реакция является первым примером однореакторной сборки целевых структур. В отличие от этого, с аренсульфонамидами образуются исключительно продукты окислительного 1,4-присоединения, содержащие два аренсульфонамидных остатка в молекуле.
7. Показано, что реакции трифламида с циклическими диенами в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl+NaI) представляют собой присоединение по одной или обеим двойным связям субстрата. На примере реакции трифламида с 1,5-циклооктадиеном в системе (*t*-BuOCl + NaI) впервые осуществлена прямая сборка N-трифилзамещенного бициклононанового скелета и получены 2,5-дииод-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан и 2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан.
8. На примере окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена в впервые показано протекание скелетных перегруппировок с включением фрагментов растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты. Ранее в реакциях окислительного сульфонамидирования такие перегруппировки не были известны.
9. Впервые исследовано окислительное сульфонамидирование винилсиланов трифламидом и аренсульфонамидами, приводящее к продуктам галогенирования, галоаминирования, азиридирования и гетероциклизации (1,4-азасилинаны, 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин). Направление реакции триметил(винил)силана с сульфонамидами,

инициируемой N-бромсукцинимидом, зависит от природы растворителя и реагента. В  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуются продукты бромсульфамидирования, а в ТГФ – N-(4-[2-бром-2-(триметилсилил)-этокси]бутил)сульфонамиды. В ацетонитриле нефторированные сульфонамиды дают продукты бромсульфамидирования и дибромиды, тогда как с трифлаамидом образуется амидин.

10. Продемонстрировано, что реакции трифторацетамида с алкенами в окислительной системе ( $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ ) дают продукты иодамидирования, а с диенами – продукты галоген- и диамирования, а также гетероциклизации. Сопоставление полученных результатов с таковыми для нефторированных карбоксамидов и трифламида ярко демонстрирует зависимость направления реакций от типа амидной функции.

11. Проведенное комплексное исследование существенно дополняет существующие представления о реакциях трифламида и сульфонамидов в целом с непредельными соединениями и вносит существенный вклад в синтетическую органическую и элементоорганическую химию.

#### Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Мещеряков, В. И. Трифлаамидометилирование амидов и сульфонамидов / В. И. Мещеряков, Ю. С. Данилевич, **М. Ю. Москалик**, Н. Ю. Стецюра, В. Е. Заводник, В. К. Бельский, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 799-805.

2. Мещеряков, В. И. Оксиметилирование трифторметансульфонамида параформом в этилацетате / В. И. Мещеряков, **М. Ю. Москалик**, A. Kelling, U. Schilde, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 313-317.

3. Москалик, М. Ю. Реакции амидов и имидов  $\gamma$ -дикарбоновых кислот с трифторметансульфонамидом и формальдегидом / **М. Ю. Москалик**, В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1654-1659.

4. Мещеряков, В. И. Конденсация трифторметансульфонамида с формальдегидом и оксамидом / В. И. Мещеряков, М. Ю. Москалик, I. Starke, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1467-1471.

5. Shainyan, B. A. Formation of unexpected products in the attempted aziridination of styrene with trifluoromethanesulfonyl nitrene / B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, I. Starke, U. Schilde // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 43. – P. 8383-8386.

6. Москалик, М. Ю. 2,6-Дифенил-(1,4-трифторметилсульфо-нил)пиперазин / **М. Ю. Москалик**, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 565-568.

7. Москалик, М. Ю. Взаимодействие трифторметансульфонамида с алкенами и циклоокта-1,5-диеном в окислительных условиях. Прямая сборка 9-гетеробицикло[4.2.1]нонанов / **М. Ю. Москалик**, Б. А. Шаинян, U. Schilde // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 9. – С. 1255-1260.

8. Шаинян, Б. А. Реакции окислительного присоединения трифторметансульфонамида к винилциклогексану и *n*-хлорстиролу / Б. А. Шаинян, **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 923-928.

9. Москалик, М. Ю. Окислительное присоединение трифторметансульфонамида к циклоалкадиенам / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48, № 12. – С. 1559-1564.

10. Москалик, М. Ю. Взаимодействие трифторметансульфонамида с гетеродиенами в окислительных условиях / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 11. – С. 1592-1596.

11. Москалик, М. Ю. Необычное взаимодействие трифторметансульфонамида с диаллилсульфидом / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 778-779.

12. Moskalik, M. Y. Oxidative addition of trifluoromethanesulfonamide to cycloalkadienes / **M. Y. Moskalik**, B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, U. Schilde // Tetrahedron. – 2013. – V. 69, № 2. – P. 705-711.

13. Shainyan, B. A. Carbenes and nitrenes. An overview / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin, **M. Y. Moskalik** // *Comput. Theor. Chem.* – 2013. – V. 1006. – P. 52-61.
14. Москалик, М. Ю. Окислительное присоединение трифторметансульфонамида к циклоокта-1,3-диену. Перегруппировка с сужением цикла / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 453-454.
15. Стерхова, И. В. Конформационное строение и самоассоциация N-(3-формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)трифторметансульфонамида / И. В. Стерхова, **М. Ю. Москалик**, Б. А. Шаинян // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 337-341.
16. Moskalik, M. Y. Assembling of 3,6-diazabicyclo[3.1.0]hexane framework in oxidative triflamidation of substituted buta-1,3-dienes / **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, U. Schilde, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70, № 45. – P. 8636-8641.
17. Shainyan, B. A. Novel design of 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane framework in oxidative sulfonamidation of 1,5-hexadiene / B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, U. Schilde // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70, № 30. – P. 4547-4551.
18. Shainyan, B. A. Conformational equilibrium and dynamic behavior of bis-N-triflyl substituted 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane / B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, M. Heydenreich, E. Kleinpeter // *Magn. Res. Chem.* – 2014. – V. 52, № 8. – P. 448-452.
19. Астахова, В. В. Окислительное циклоприсоединение электронодефицитных аренсульфонамидов к 1,5-гексадиену / В. В. Астахова, **М. Ю. Москалик**, И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян // *ЖОрХ.* – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 904-908.
20. Shainyan, B. A. Oxidative addition of trifluoroacetamide to alkenes, 2,5-dimethylhexa-2,4-diene and conjugated cyclic dienes / B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, I. A. Ushakov // *Tetrahedron.* – 2015. – V. 71, № 45. – P. 8669-8675.
21. Moskalik, M. Y. 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene and 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene in the Reactions of Oxidative Sulfamidation and Trifluoroacetamidation / **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *Chem. Select.* – 2017. – V. 2, № 17. – P. 4662-4666.
22. Москалик, М. Ю. Гетероциклизация амидов карбоновых и сульфоновых кислот в ходе окислительного присоединения к непредельным субстратам / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – Т. 66, № 12. – С. 2212-2226.
23. Astakhova, V. V. Stereochemistry and mechanism of oxidative 1,4-addition of trifluoroacetamide to 2,3-dimethylbuta-1,3-diene / V. V. Astakhova, **M. Y. Moskalik**, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *Mendeleev Commun.* – 2017. – V. 27, № 3. – P. 293-295.
24. Астахова, В. В. Окислительное трифторацетамидирование *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена и 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиена / В. В. Астахова, **М. Ю. Москалик**, Б. А. Шаинян // *ЖОрХ.* – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 969-973.
25. Shainyan, B. A. Oxidative addition/cycloaddition of arenesulfonamides and triflamide to N-allyltriflamide and N, N-diallyltriflamide / B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, A. S. Ganin, **M. Y. Moskalik**, I. V. Sterkhova // *RSC. Adv.* – 2017. – V. 62, № 7. – P. 38951 – 38955.
26. Астахова, В. В. Взаимодействие N-аллилтрифламида и N,N-диаллилтрифламида с амидами карбоновых кислот в окислительных условиях / В. В. Астахова, **М. Ю. Москалик**, А. С. Ганин, Б. А. Шаинян // *ЖОрХ.* – 2018. – Т. 54, № 6. – С. 855 – 859.
27. Astakhova, V. V. Iodotriflamidation vs. electrophilic aromatic iodination in the reaction of N-phenyltriflamide with alkenes / V. V. Astakhova, **M. Y. Moskalik**, A. S. Ganin, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *Chem. Select.* – 2018. – V. 3, № 21. – P. 5960 – 5964.
28. Astakhova, V. V. Oxidative sulfamidation of vinyl silanes: A route to diverse silylated N-Heterocycles / V. V. Astakhova, B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, I. V. Sterkhova // *Tetrahedron.* – 2019. – V. 75, № 33. – P. 4531-4541.
29. Политанская, Л. В. Перспективные точки роста и вызовы фторорганической химии / Л. В. Политанская, Г. А. Селиванова, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, В. Е. Платонов, П. В. Никульшин, А. С. Виноградов, Я. В. Зонов, В. М. Карпов, Т. В. Меженкова, А. В. Васильев, А. Б. Колдобский, О. С. Шилова, С. М. Морозова, Я. В. Бургарт, Е. В. Щегольков, В. И. Салоутин, В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, В. Г. Ненайденко, **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян,

А. А. Таболин, С. Л. Иоффе, В. М. Музалевский, Е. С. Баленкова, А. В. Шастин, А. А. Тютюнов, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов, А. Д. Дильман, Н. Ю. Адонин, В. В. Бардин, С. М. Масоуд, Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, Д. О. Прима, А. Г. Макаров, А. В. Зибарев, Б. А. Трофимов, Л. Н. Собенина, К. В. Беляева, В. Я. Сосновских, Д. Л. Обыденнов, С. А. Усачев // *Успехи химии*. – 2019. – Т. 88, № 5. – С. 425-569.

30. Astakhova, V. V. Solvent interception, heterocyclization and desilylation upon NBS-induced sulfamidation of trimethyl(vinyl)silane / V. V. Astakhova, **M. Y. Moskalik**, B. A. Shainyan // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V. 17, № 34. – P. 7927-7937.

31. Ganin, A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / A. S. Ganin, **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *Tetrahedron*. – 2020 – V. 76, № 33. – P. 131374

32. Moskalik, M. Y. Divergent reactivity of divinylsilanes toward sulfonamides in different oxidative systems / **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10, № 66. – P. 40514-40528.

33. Kuzmin, A. V. Trifluoromethanesulfonamide vs. Non-Fluorinated Sulfonamides in Oxidative Sulfamidation of the C=C Bond: An In Silico Study / A. V. Kuzmin, **M. Y. Moskalik**, B. A. Shainyan // *Molecules*. – 2020. – V. 25, № 21. – P. 4877-4893.

34. Moskalik, M. Y. Oxidant effect, skeletal rearrangements and solvent interception in oxidative triflamidation of norbornene and 2,5-norbornadiene / **M. Y. Moskalik**, B. A. Shainyan, I. A. Ushakov, I. V. Sterkhova, V. V. Astakhova // *Tetrahedron*. – 2020. – V. 76, № 11. – P. 131018.

35. Moskalik, M. Y. Oxidative sulfamidation as a route to N-heterocycles and unsaturated sulfonamides / **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan // *Pure Appl. Chem.* – 2020. – V. 92, № 1. – P. 123-149.

36. Moskalik, M. Y. Sulfonamides: An Overview. Chapter 5. Oxidative Sulfonamidation as a Route to N-Sulfonyl Heterocycles and Functionalized Amino Derivatives / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan / Nova Science Publishers: New York. – 2020. – P. 199-277.

37. Мещеряков, В. И. Реакции оксиметилирования трифторметансульфонамида и трифторацетамида / В. И. Мещеряков, Ю. С. Данилевич, **М. Ю. Москалик**, М. Ю. Стецюра, Б. А. Шаинян // 7-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва, – 2006. – С. 31.

38. Sigalov, M. Structure and Stereodynamics of N-Triflylated 1,3,5-Triazinane and 1,3,5-Dioxiazinane / M. Sigalov, B. A. Shainyan, V. V. Meshcheryakov, **M. Y. Moskalik** // 15-th Eur. Symp. Fluor. Chem. Abstr. – Prague. – 2007. – P. 249.

39. Мещеряков, В. И. Новые продукты конденсации трифторметансульфонамида с формальдегидом / В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян, **М. Ю. Москалик** // Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии». Тезисы докладов. – Новосибирск, – 2007. – С. 220.

40. Москалик, М. Ю. Замыкание и раскрытие цикла в реакциях амидов и имидов двухосновных карбоновых кислот с трифламидом / **М. Ю. Москалик**, В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян // Международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений». Тезисы докладов. – Кисловодск, – 2009. – С. 391.

41. Москалик, М. Ю., Мещеряков В. И. Гетероциклы в реакциях конденсации трифторметансульфонамида / **М. Ю. Москалик**, В. И. Мещеряков // Всероссийская молодежная конференция- школа «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии 21 века». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, – 2010. - С. 37.

42. Москалик, М. Ю. Окислительное присоединение трифторметансульфонамида к алкенам и диенам / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва. – 2012. – О-35.

43. Москалик, М. Ю. Реакции сульфоаминирования диаллилсульфида, циклопентадиена и циклогексадиена-1,3 трифторметансульфонамидом / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва. – 2012. – P-28.

44. Shainyan, B. A. One Step Design of Complex N-Triflyl Nitrogen Heterocycles / B. A. Shainyan, **M. Y. Moskalik**, V. V. Astakhova // 14-th Eur. Symp. On Org. Reactivity. – Prague. – 2013. – P. 166.

45. Москалик, М. Ю. Новые гетероциклические соединения в реакциях окислительного циклоприсоединения трифторметансульфонамида к диенам. / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // 16-я Молодёжная школа-конференция по органической химии. Тезисы докладов. – Пятигорск – 2013. – С. 75.

46. Москалик, М. Ю. Реакции гетероциклизации трифторметансульфонамида с алкенами и диенами в окислительных условиях / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // 3-я Международная научная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» Тезисы докладов. – Пятигорск. – 2013. – С. 94.

47. Астахова, В. В. Окислительное трифламидирование непредельных соединений трифламида / В. В. Астахова, **М. Ю. Москалик**, А. С. Ганин, И. В. Стерхова // V научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского. Тезисы докладов. – Иркутск, Россия. – 2017. – С. 68.

48. Москалик, М. Ю. Реакции производных трифламида в окислительных условиях / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова, А. С. Ганин, Б. А. Шаинян // Химия и химическая технология в XXI веке, конференция посвященная памяти профессора Л. П. Кулёва: Статья в сборнике трудов XX международной научно-практической конференции. – Томск, Россия. – 2019. – С. 188-189

49. Астахова, В. В. Окислительное трифламидирование аллилсодержащих субстратов / В. В. Астахова, **М. Ю. Москалик**, А. С. Ганин, И. В. Стерхова // VI научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского: Тезисы докладов. – Иркутск, Россия. – 2020. – С. 22.

50. Москалик, М. Ю. Окислительное сульфонамидирование непредельных силанов / **М. Ю. Москалик**, В. В. Астахова // VI научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского: Тезисы докладов. – Иркутск, Россия. – 2020. – С. 27.

*Основные экспериментальные результаты диссертационной работы получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.*