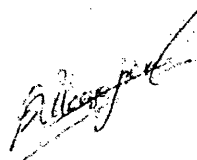


На правах рукописи

**МЕЩЕРЯКОВ**  
Владимир Иванович

**ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛЬНЫЕ  
И ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
АЗОЛОВ И АЗИНОВ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия



**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2006

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук  
Шаинян Баграт Арменович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук  
Левковская Галина Григорьевна

доктор химических наук  
Дьячкова Светлана Георгиевна

Ведущая организация

С.-Петербургский государственный  
университет

Защита состоится 12 декабря 2006 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 3 ноября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Поиск новых синтетических методов и изучение связи между строением и свойствами органических соединений представляют собой две основные фундаментальные проблемы современной органической химии. Химия органических производных трифторметансульфоновой кислоты представляет в этом отношении особый интерес. Благодаря наличию мощного акцептора, группы  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , они являются уникальными объектами как с синтетической, так и с теоретической точки зрения. Интерес к трифторметансульфонамидам  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHR}$  во многом связан с их необычным химическим поведением, отличным от поведения их нефторированных аналогов. Например, при действии нуклеофилов они могут распадаться как по связи  $\text{R-N}$ , так и по связи  $\text{S-N}$ , а иногда даже по связи  $\text{C-S}$ .

Несмотря на большой прогресс в изучении химии трифламида и его производных, такие вопросы как его амидометилирующие свойства, циклоприсоединение с участием трифторметансульфонилзида, возможность существования трифторметансульфонилгидразидов, поиск новых синтетических подходов к трифторметансульфонильным производным N-гетероциклов и ряд других остаются малоизученными.

**Цель работы.** В связи с этим, целью работы была разработка новых подходов к получению трифлатных и трифламидных производных гетероциклов, исследование их строения, свойств и реакционной способности. При этом решались *задачи*:

- Разработка способов получения нитротриазолов и изучение их восстановления.
- Синтез производных триазолов, содержащих трифторметансульфонильную группу.
- Вовлечение трифторметансульфонилзида в реакции циклизации с ацетиленами.
- Изучение возможности вовлечения трифламида в реакции амидометилирования, в том числе в трехкомпонентные реакции с участием второй амидной компоненты.

### **Научная новизна и практическая значимость.**

- Существенно усовершенствован способ получения 4-нитро-1,2,3-триазола, позволяющий получать продукт в полупромышленных масштабах.
- Систематически изучено нитрование 4-замещенных 1,2,3-триазолов и замещение в них нитрогруппы под действием различных нуклеофилов.
- Впервые осуществлено 1,3-циклоприсоединение трифторметансульфонилзида к тройной связи и показана легкость отщепления группы  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  от образующихся аддуктов.
- Впервые получены и охарактеризованы трифторметансульфонилгидразиды.
- Впервые осуществлены реакции амидометилирования с участием трифламида и формальдегида и на этой основе получен большой ряд новых линейных и гетероциклических производных.
- Для 1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазина обнаружены и изучены процессы инверсии цикла и вращения вокруг связи  $\text{N-S}$ .

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 12 статьях в центральных журналах и тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на 4-й Всесоюзной конференции по химии азотсодержащих гетероциклов (Новосибирск, 1987), Всесоюзном совещании «Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения» (Донецк, 1991), 6-й Международной конференции «Спид, рак и родственные проблемы» (С.-Петербург, 1998), 7-й Конференции ИЮПАК по химии гетероатомных соединений (Шанхай, 2004), 17-м Симпозиуме ИЮПАК по химии фтора (Шанхай, 2005), 4-й Международной конференции по органическому синтезу (С.-Петербург, 2005), 7-й Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, 2006), 16-й Международной конференции ИЮПАК по органическому синтезу (Мерида, 2006).

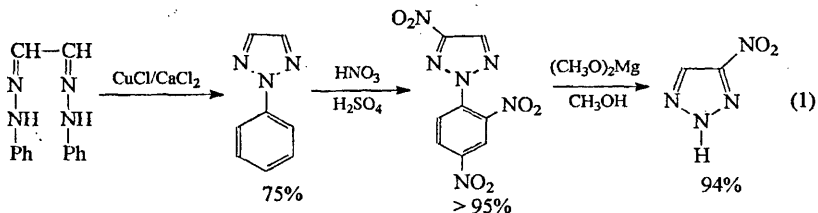
**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 215 наименований. Диссертация включает 142 страницы текста, 5 таблиц и 4 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

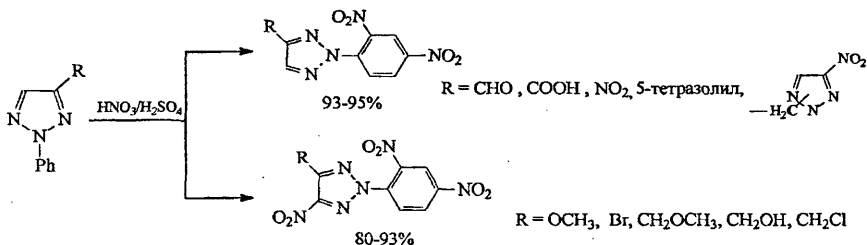
### Трифторметансульфонильные и трифторметансульфонамидные производные азолов и азинов

#### *Синтез нитротриазолов и их превращения*

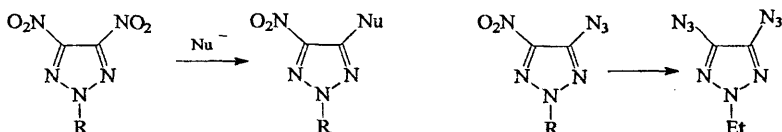
Задача прямого введения нитрогруппы в ядро незамещенного вицинального триазола, осложняющаяся инертностью гетероцикла по отношению к реакциям электрофильного замещения, была реализована по схеме, включающей синтез 2-фенил-1,2,3-триазола, его нитрование как в ароматическое, так и в гетероциклическое кольцо, и отщепление 2,4-динитрофенильной группы:



Нитрование 2-фенил-1,2,3-триазолов с электрооакцепторными заместителями R в положении 4 приводит исключительно к продуктам нитрования фенольного фрагмента с выходами, близкими к количественным. Их аналоги с донорными или слабыми акцепторными группами в гетероцикле нитруются как по ароматическому заместителю, так и по триазольному циклу.



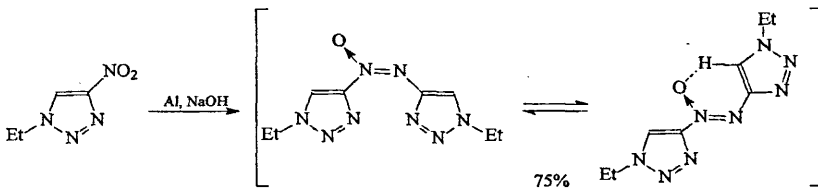
Нами показана способность к замещению нитрогруппы в ряду 4,5-динитро-1,2,3-триазола и его производных, а также рассмотрено замещение нитрогруппы 4,5-динитро-2-алкил-1,2,3-триазолов под действием нуклеофилов в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА).



$\text{R} = \text{Me}, \text{Nu} = \text{OMe}, \text{N}_3; \text{R} = \text{Et}, \text{Nu} = \text{OMe}, \text{MeNH}, \text{EtNH}, \text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}, \text{MeN}(\text{NO}_2), \text{N}_3;$   
 $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nu} = \text{MeNH}.$

### **Трифторметансульфонильные и трифторметансульфоамидные производные 1,2,3-триазолов**

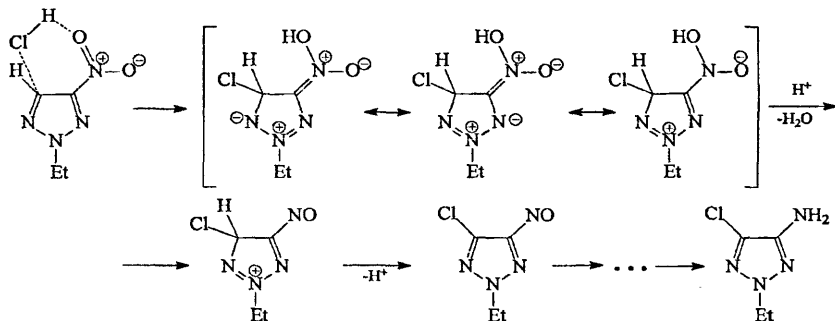
Восстановление 4-нитро-1-этил-1*H*-1,2,3-триазола под действием алюминия в щелочной среде приводит не к 1-этил-1*H*-1,2,3-триазол-4-амину, а к продукту неполного восстановления – 1,2-бис(1-этил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил) диазен-1-оксиду.



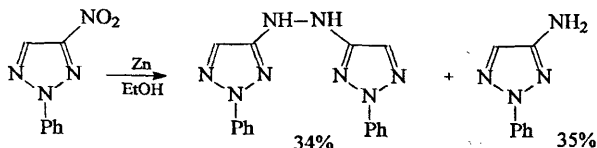
Диазеноксид может существовать в виде *син* и *анти* изомеров, причем *син*-форма стабилизируется прочной внутримолекулярной водородной связью. Из реакционной смеси выделяется вещество желтого цвета, но его раствор в хлороформе быстро обесцвечивается и при упаривании выпадают бесцветные кристаллы. В спектре ПМР раствора этих кристаллов в  $\text{CDCl}_3$  сигналы  $\text{CH}$  протонов двух триазольных колец резко отличаются, 8.36 и 8.80 м.д. В то же время, в спектрах обеих форм продукта в



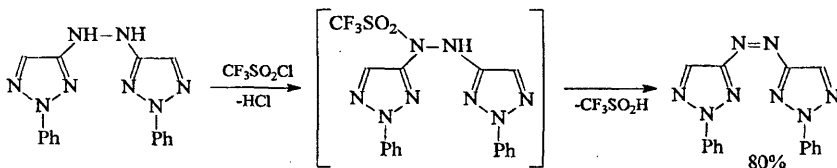
восстановленного соединения, и действительно, сам аминотриазол не дает продукт хлорирования в условиях реакции, что подтверждено специальным опытом.



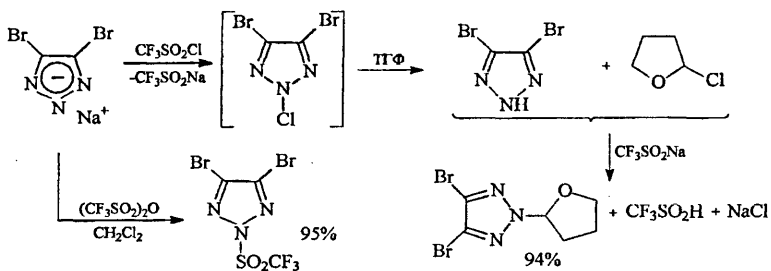
4-Нитро-2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол при восстановлении цинковой пылью в этаноле даст смесь продукта неполного восстановления, 1,2-бис(2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)гидразина, и целевого 2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-амина.



Попытка ввести трифторметансульфонильную группу к одному или обоим атомам азота полученного гидразина по его реакции с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  неожиданно привела к продукту окисления, (*Z*)-2,2'-дифенил-4,4'-азо-1,2,3-триазолу.

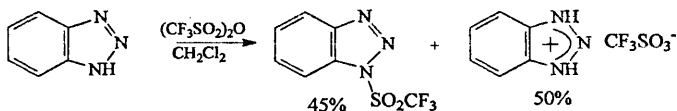


Была исследована возможность введения группы  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  в различные замещенные 1,2,3-триазолы. 4-Нитро-1,2,3-триазол не реагирует с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  даже в виде натриевой соли. 4,5-Дибром-1,2,3-триазол не дает продуктов замещения атомов брома на группу  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  или  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}$  взаимодействием с трифлинатом натрия  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$  или натриевой солью трифторметансульфонамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ . Однако его натриевая соль реагирует с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  в ТГФ, давая неожиданно 4,5-дибром-2-тетрагидро-2-фуранил-2*H*-1,2,3-триазол. Учитывая, что  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  способен выступать как хлорирующий агент, мы предположили следующую возможную схему реакции:

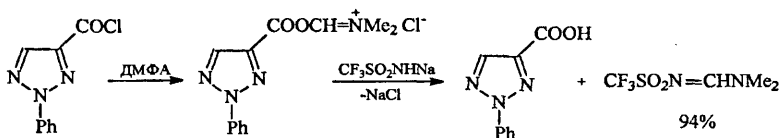


Целевой 4,5-дибром-2-трифторметансульфонил-2H-1,2,3-триазол был получен взаимодействием натриевой соли с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  в метаноле или с ангидридом  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  в хлористом метиле.

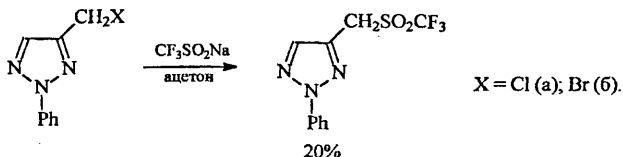
Бензотриазол с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  гладко образует 1-трифторметансульфонил-1H-1,2,3-бензотриазол и 1,2,3-бензотриазолий-1 трифлат:



Из реакции 2-фенил-2H-1,2,3-триазол-4-карбонил хлорида с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  в ДМФА были выделены лишь N-[(диметиламино)метилен]трифторметансульфонамид и 2-фенил-2H-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислота:



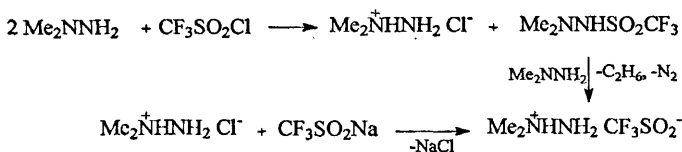
Из-за низкой нуклеофильности аниона  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$  осуществить введение группы  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  в боковую цепь 1,2,3-триазолов удалось лишь в случае 4-(бромметил)-2-фенил-2H-1,2,3-триазола. Реакция его с трифлинатом натрия идет очень медленно, а соответствующий хлорид практически не реагирует.



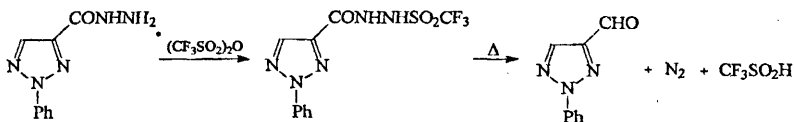




Реакция  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  с 1,1-диметилгидразином в ТГФ при комнатной температуре идет с выделением азота. При температурах ниже  $-30^\circ\text{C}$  азот не выделяется и в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционной смеси наблюдаются лишь сигналы, принадлежащие 2,2-диметилгидриду трифторметансульфоновой кислоты  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$ .

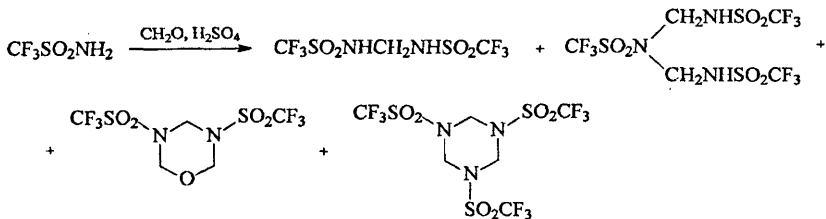


2-Фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-карбогидразид, полученный из метилового эфира 2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты и гидразингидрата, дает с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  трифтор-*N*'-(2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-илкарбонил)]метансульфоногидразид, но при попытке очистить продукт возгонкой он термически разлагается с выделением азота и образованием 2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-карбальдегида:

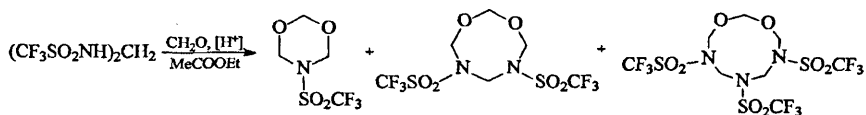


### Каскадные превращения трифторметансульфонамида в реакции с формальдегидом

В данном разделе описано взаимодействие трифторметансульфонамида с параформом – либо в двухкомпонентной реакции, либо в трехкомпонентной с участием второй амидной компоненты. Эти реакции позволили синтезировать большой набор линейных и циклических производных трифторметансульфонамида. В серной кислоте в зависимости от условий реакции  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  с  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  приводит к образованию целого ряда линейных и циклических продуктов конденсации:



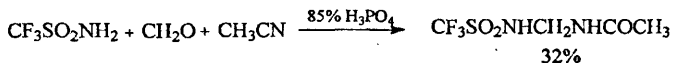
Бис(трифторметансульфонил)амин метан в более жестких условиях реагирует с параформом и серной кислотой в этилацетате, давая восьми- и десятичленные циклы, 5,7-бис(трифторметансульфонил)-1,3,5,7-диоксадиазокан и 5,7,9-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5,7,9-диоксатриазекан:



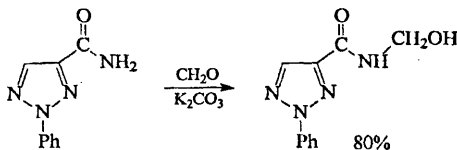
Состав продуктов конденсации трифламида с параформом зависит от условий реакции. При отношении трифламид:CH<sub>2</sub>O = 2:1 при комнатной температуре, когда трифламид не растворяется в кислоте, образуется в основном бис(трифламидо)метан и 3,5-бис(трифторметансульфонил)-1,3,5-оксадиазин. При 40°C трифламид растворяется в кислоте, и наряду с этими соединениями образуется N,N-бис[(трифторметансульфонил)аминометил]трифторметансульфонамид, который остается единственным линейным продуктом при соотношении трифламид:CH<sub>2</sub>O = 4:3 и увеличении продолжительности реакции. При этом же соотношении (4:3) и нагревании до 60-70°C образуется 1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазиан. Циклические продукты отделяли от линейных обработкой смесью гексан:эфир, в которой циклические продукты нерастворимы, и затем разделяли колоночной хроматографией. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для большинства соединений выполнено с помощью двумерных спектров <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR. Химические сдвиги атомов водорода и углерода групп NCH<sub>2</sub>O, NCH<sub>2</sub>N и OCH<sub>2</sub>O оказались достаточно характеристичны, что облегчает отнесение сигналов в смеси продуктов к конкретным соединениям.

Образование продуктов конденсации начинается с присоединения CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> к протонированной молекуле формальдегида и образования метилольного производного CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>OH. Дальнейшая ступенчатая конденсация с трифламидом и формальдегидом дает весь набор линейных и циклических продуктов.

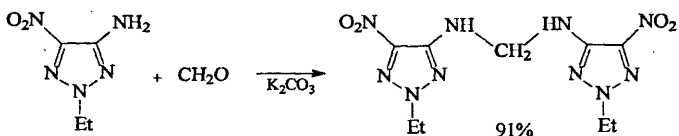
Выделить индивидуальный N-гидроксиметилтрифторметансульфонамид не удалось, однако его образование не вызывает сомнений, поскольку в одноконтурном трехкомпонентном процессе с участием трифламида, параформа и ацетонитрила в 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или трифламида, параформа и ацетамида в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется смешанный имид, N-[(трифторметансульфонил)аминометил]ацетамид:



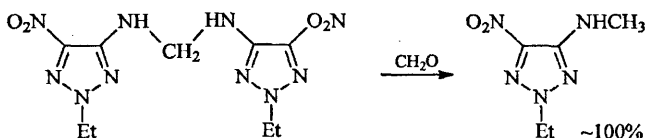
Метилольное производное получено для 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксамид:



В случае нитроаминотриазола реакция идет дальше и происходит конденсация двух молекул триазола с одной молекулой формальдегида:



Реакция образующегося продукта конденсации с параформом в серной кислоте неожиданно привела к 4-аминометил-5-нитро-2-этил-1,2,3-триазолу:



Образование N-метилзамещенного продукта восстановления предположительно объясняется оксиметилированием исходного диамина с дальнейшим расщеплением и окислительно-восстановительным взаимодействием промежуточного оксиметиламинотриазола с формальдегидом, который окисляется до муравьиной кислоты, разлагающейся в концентрированной серной кислоте до CO и воды:

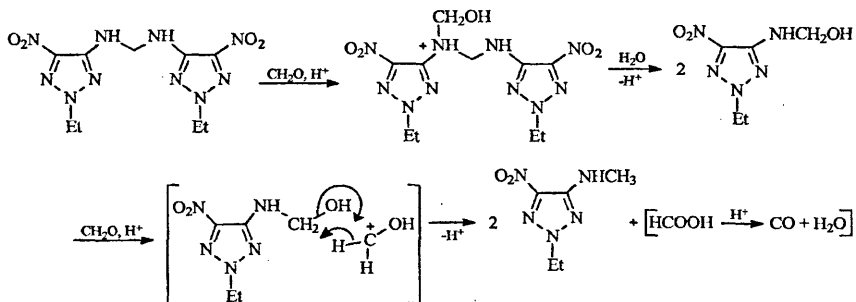
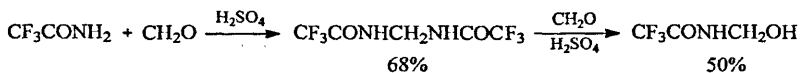


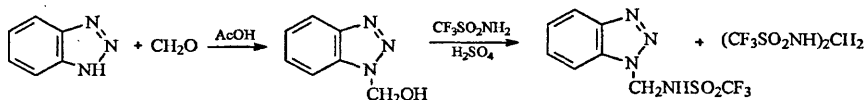
Схема подтверждается практически количественным выходом конечного продукта, поскольку для альтернативного пути его образования диспропорционированием исходного соединения до конечного продукта и каких-либо продуктов окисления второго фрагмента молекулы выход не может превышать 50%.

В отличие от трифламида, трифторацетамид не образует циклических продуктов; единственным идентифицированным и выделенным продуктом оказался метилсбис-(трифторацетамид) ( $CF_3CONH$ )<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Попытка провести его циклизацию по реакции с параформом в серной кислоте приводит к N-гидроксиметил(трифторацетамиду).



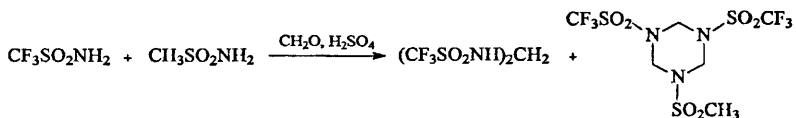
В реакции оксиметильного производного  $\text{CF}_3\text{CONHCH}_2\text{OH}$  с трифламидом, по данным ЯМР, образуется смесь продуктов, разделить которую не удалось. Отмыванием водорастворимых продуктов удалось получить остаток с содержанием целевого смешанного продукта  $\text{CF}_3\text{CONHCH}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$  ~60%.

При взаимодействии 1-оксиметилбензотриазола с трифламидом образуется смешанный продукт конденсации, а также, по данным ЯМР  $^1\text{H}$ , >30% бис(трифторметансульфониламино)метана.



Избежать образования последнего удастся в одноконтурной трехкомпонентной реакции бензотриазола с параформом и трифламидом; при этом целевой продукт образуется с выходом 90%, а в качестве незначительной и легкоотделяемой примеси – симметричный триазиновый цикл, приведенный на с. 10.

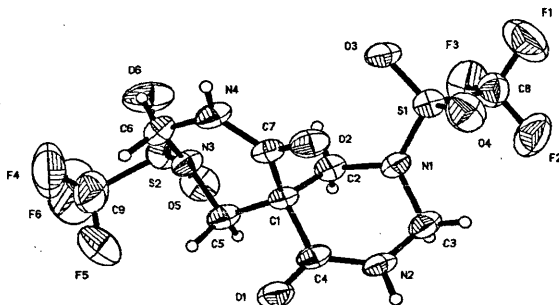
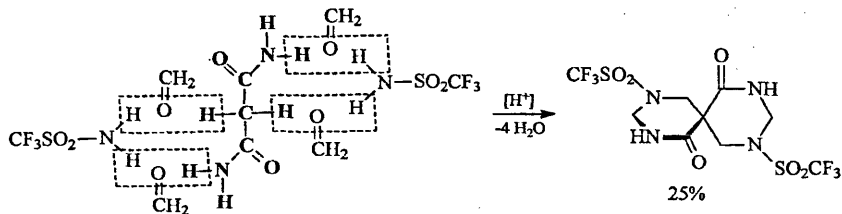
Смешанный циклический продукт конденсации, 1-метилсульфонил-3,5-бис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазиан, образуется наряду с линейным продуктом конденсации с общим выходом 36% при взаимодействии эквимолярной смеси трифламида и метансульфонамида с параформом. Соотношение продуктов до разделения составляет ~5:1. Бис(трифторметансульфониламино)метан вымывали обработкой смеси эфиром с гексаном (2:1), после чего циклический продукт был выделен в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии.



Строение его подтверждается наличием в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналов группы  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  при 41 м.д., квартета  $\text{CF}_3$  при 120 м.д. и двух сигналов  $\text{CH}_2$  в соотношении 2:1 при 61.2 и 61.9 м.д., соответственно. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  при комнатной температуре наблюдаются два сигнала в соотношении 1:2 – синглет группы  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  при 3.1 м.д. и очень широкий синглет метиленовых протонов при 5.3 м.д. При повышении температуры наблюдается декоалесценция последнего сигнала на отдельные сигналы аксиальных и экваториальных протонов шестичленного гетероцикла; это свидетельствует о том, что гетероцикл является конформационно лабильным.

Неожиданно идет трехкомпонентная реакция малонамида и трифламида с параформом. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что образуется 4,10-бис(трифторметансульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундскан-1,7-дион, очевидно, в результате трехкомпонентной гетероциклизации с участием не

только обеих амидных групп малонамида, но и его активной метиленовой группы по следующей схеме.

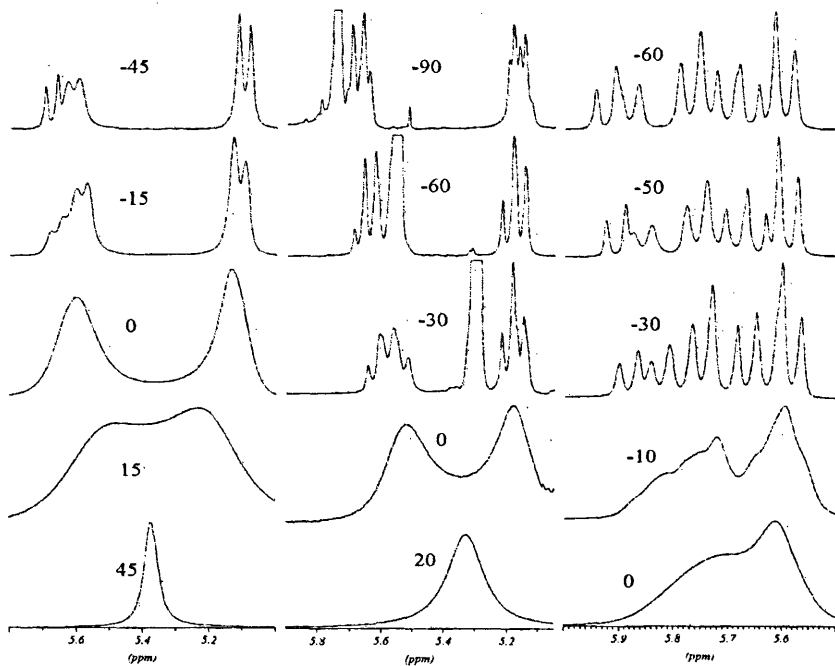


Структура 4,10-бис(трифторметансульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундкан-1,7-диона

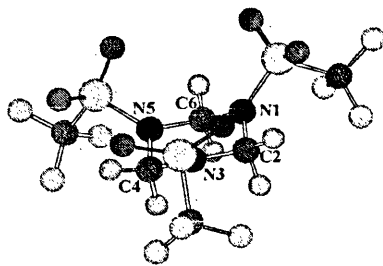
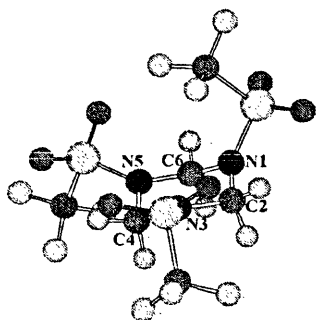
### Стереодинамика 1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазиана

1,3,5-Трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазиан проявляет конформационную лабильность в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$  при комнатной температуре и выше наблюдается уширенный синглет при 5.35 м.д., принадлежащий метиленовым протонам. При  $15^\circ\text{C}$  он декоалесцирует на два сигнала одинаковой интенсивности, а при  $-15^\circ\text{C}$  эти сигналы декоалесцируют далее. Аналогичная картина наблюдается в метаноле и ацетоне. Таким образом, наблюдается два динамических процесса. Первый, очевидно, представляет собой инверсию цикла, тогда как вторым могла бы быть инверсия у атома азота при условии, что азот пирамидален. Однако, как показано методами ЯМР и РСА, атом азота в перфторалкансульфонамидах плоский, а не пирамидальный.

Расчет методом ВЗLYP/6-311G(d,p) выявил наличие двух конформационных минимумов. Более низкий минимум имеет симметрию  $\text{C}_s$  с одной из групп  $\text{CF}_3$  направленной "вовнутрь" цикла. Вторым минимумом на 2.12 ккал/моль выше и имеет симметрию  $\text{C}_{3v}$  со всеми тремя группами  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  идентичными и направленными "вовне" цикла. Расчет подтверждает плоское строение окружения атома азота, что означает невозможность инверсии на атоме азота.



Температурная зависимость спектра ЯМР  $^1\text{H}$  1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазирана в  $\text{CD}_3\text{CN}$  (слева),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (в центре) и  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (справа)



Ротамеры 1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазирана с группой  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , направленной "вовнутрь" (симметрия  $\text{C}_3$ ) и "вовне" (симметрия  $\text{C}_{3v}$ )

Отсюда следует, что реализуется какой-то иной динамический процесс. Поскольку группа  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  не является симметричным ротором, единственная остающаяся для второго динамического процесса возможность – вращение вокруг связи N–S.

Оценка энергии активации обоих динамических процессов при температурах коалесценции для растворов в ацетонитриле, дает значения  $\Delta G^\ddagger = 13.5$  ккал/моль для инверсии цикла и  $\Delta G^\ddagger = 13.0$  ккал/моль для вращения трифторметансульфонильной группы.

### Выводы

1. Разработан полупромышленный способ получения 4-нитро-1,2,3-триазола на основе нитрования 2-фенил-1,2,3-триазола в ароматическое и гетероциклическое кольца с последующим снятием динитрофенильной группы.
2. Изучено влияние заместителей в гетероцикле на направление нитрования 4-замещенных 2-фенилтриазолов. Триазолы с электрооакцепторными заместителями нитруются только в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца, тогда как соединения с электронодонорными заместителями нитруются как по бензольному, так и по триазольному циклу.
3. Изучено нуклеофильное замещение нитрогруппы в 2-алкил-4,5-динитро-1,2,3-триазолах. В реакциях с алкохолями и аминами происходит замещение только одной нитрогруппы, тогда как в реакции с азидом натрия замещаются обе нитрогруппы.
4. 4-Нитро-2-этил-2*H*-1,2,3-триазол восстанавливается цинковой пылью в этаноле до 2-этил-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин. В соляной кислоте или при действии дихлорида олова в этаноле в сравнимых количествах образуется 5-хлор-2-этил-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин. Предложен механизм реакции, объясняющий специфичность образования хлорированного в триазольное кольцо продукта именно для данного соединения.
5. Обнаружено критическое влияние растворителя на направление трифторметансульфонилирования натриевой соли 4,5-дибром-1,2,3-триазола: в метаноле образуется 4,5-дибром-2-трифторметансульфонил-2*H*-1,2,3-триазол, тогда как в тетрагидрофуране идет замещение  $\alpha$ -атома водорода на триазолильный остаток и образуется 4,5-дибром-2-тетрагидро-2-фуранил-2*H*-1,2,3-триазол, предположительно, через промежуточное образование N-хлорированного триазола.
6. Впервые осуществлено 1,3-циклоприсоединение трифторметансульфонилазида к тройной связи на примере фенилацетилен. Легкое термическое отщепление трифторметансульфонильной группы от образующихся изомерных аддуктов представляет собой синтетически полезный путь к N-незамещенным 1,2,3-триазолам.
7. Впервые получены трифторметансульфонилгидразиды – производные гидразина, фенилгидразина, 1,1-диметилгидразина, а также трифтор-N'-(2-фенил-2*H*-1,2,3-



триазол-4-илкарбонил)метансульфоногидразид. Найдены пределы их термической устойчивости и предложены спектральные критерии для их идентификации.

8. Обнаружены каскадные превращения при взаимодействии трифторметансульфонамида с параформом, приводящие к разнообразным линейным и циклическим продуктам – шести-, восьми- и десятичленным циклам.
9. Осуществлена серия трехкомпонентных реакций конденсации трифторметансульфонамида с параформом и, в качестве второй NH-компоненты, ацетамида, трифторацетамида, метансульфонамида, малонамида и бензотриазола, приводящих к смешанным продуктам, включающим различные амидные функции. В реакции с малонамидом образуется спироциклический продукт, 4,10-бис-(трифторметансульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундекан-1,7-дион, строение которого доказано методом РСА.
10. Методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  для 1,3,5-трис(трифторметансульфонил)-1,3,5-триазина обнаружены два динамических процесса – инверсия цикла и вращение вокруг связи N–S.

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

1. Верещагин Л.И., Никитин В.М., Мещеряков В.И., Гарсев Г.А., Кириллова Л.П., Шульгина В.М. Синтез 4-нитро-1,2,3-триазолов // ЖОрХ.- 1989.- Т. 25.- № 8.- С. 1744-1747.
2. Мещеряков В.И., Миксия Д.В., Кириллова Л.П., Шульгина В.М., Верещагин Л.И. Нитрование 4-замещенных 2-фенил-1,2,3-триазолов // ЖОрХ. - 1997.- Т. 33.- № 11.- С. 1724-1727.
3. Шафеев М.А., Мещеряков В.И., Альмухамедов А.А., Гареев Г.А., Верещагин Л.И. Нуклеофильное замещение нитрогруппы в ряду 4,5-динитро-2-алкил-1,2,3-триазолов // ЖОрХ.- 1994.- Т. 30.- № 6.- С. 915-917.
4. Шаинян Б.А., Мещеряков В.И. Трифторметансульфониллазид как удобный реагент для синтеза триазолов // ЖОрХ. 2001. - Т. 37. - № 12. С. 1877-1878.
5. Мещеряков В.И., Шаинян Б.А., Толстикова Л.Л., Албанов А.И. Взаимодействие азолов с ангидридом и хлорангидридом трифторметансульфонокислоты // ЖОрХ. 2003. - Т. 39. - № 10. С. 1583-1587.
6. Мещеряков В.И., Шаинян Б.А. Трифтоны и перфторалкиламида ряда азолов // ЖОрХ. 2004. - Т. 40. - № 3. С. 418-423.
7. Шаинян Б.А., Толстикова Л.Л., Мещеряков В.И., Данилевич Ю.С. Гидразиды трифторметансульфоновой кислоты // ЖОрХ. 2004. - Т. 40. - Вып. 8. С. 1119-1123.
8. Мещеряков В.И., Албанов А.И., Шаинян Б.А. Каскадные превращения трифторметансульфонамида в реакции с формальдегидом // ЖОрХ.- 2005.- Т. 41.- № 9.- С. 1409-1414.
9. Shainyan B.A., Mescheryakov V.I., Albanov A.I., Sigalov M.V. Stereodynamics of 1,3,5-tris(trifluoromethylsulfonyl)-1,3,5-triazinane: experimental and theoretical analysis // Tetrahedron Lett.- 2005. - Vol. 46. - N 37. - P. 6199–6201.

10. Shainyan B.A., Mescheryakov V.I. Oxymethylation and triflamidomethylation reactions of trifluoromethanesulfonamide and 1,2,3-triazoles // *J. Mex. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 50. - N 1. - P. 103.
11. Стерхова И.В., Мещеряков В.И., Чипанина Н.Н., Кухарева В.А., Аксаментова Т.Н., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфонил)метана и N-[(трифторметилсульфонил)-аминометил]ацетамида. // *ЖОХ*.- 2006.- Т.76.- Вып. 4.- С. 613-620.
12. Мещеряков В.И., Шаинян Б.А., Заводник В.Е., Бельский В.К. Спириоциклизация в трехкомпонентной реакции трифторметансульфонамида с параформом и малонамидом // *ЖОХ*.- 2006.- Т. 42.- Вып. 8.- С. 1271-1272.
13. Верещагин Л.И., Мещеряков В.И., Никитин В.М., Гареев Г.А. Синтез 4-нитро-1,2,3-триазолов. Тез. докл. IV Всес. конф. по химии азотсодерж. гетероциклов, Новосибирск, 1987, С. 116.
14. Верещагин Л.И., Мещеряков В.И., Шафеев М.А. Нуклеофильное замещение нитрогруппы в ряду динитроалкил-1,2,3-триазолов. Тез. докл. Всес. совещания «Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения», Донецк, 1991, С. 269.
15. Мещеряков В.И., Верещагин Л.И. Синтез нитро-1,2,3-триазолов с потенциальной иммуностимулирующей активностью. Тез. докл. 6-й Межд. конф. «Спид, рак и родств. проблемы», С.-Петербург, 1998, С. 68-69.
16. Shainyan B.A., Mescheryakov V.I. Triflic Chloride Mediated Oxidative Coupling of 4,5-Dibromo-2*H*-1,2,3-triazole with Tetrahydrofuran // *Abstr. 7<sup>th</sup> IUPAC Int. Conf. on Heteroatom Chemistry, Shanghai, China, 2004*, p. 198.
17. Mescheryakov V.I., Shainyan B.A. Products of condensation of trifluoromethanesulfonamide with formaldehyde // *Abstr. 17<sup>th</sup> IUPAC Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Shanghai, China, 2005*, p. 165.
18. Mescheryakov V.I., Shainyan B.A. Cascade transformations of trifluoromethanesulfonamide in the reaction with formaldehyde // *Abstr. 4<sup>th</sup> Int. Youth Conf. on Org. Synthesis "Modern Trends in Org. Synth. & Probl. Chem. Educ., St.-Petersburg, 2005*, p. 190.
19. Мещеряков В.И., Данилевич Ю.С., Москалик М.Ю., Стецюра Н.Ю., Шаинян Б.А. Реакции оксиметилирования трифторметансульфонамида и трифторацетамида. Тез. докл. 7-й Всеросс. конф. «Химия фтора», Москва, 2006, Р31.

Подписано в печать 01.11.06.Формат 60х90х16.  
Бумага писчая белая.Печать RIZO .Усл.печ.л.1.0.

Тираж 100 экз.

Заказ № 210.Отпечатано в академкопии

ИП Овсянников.

