На правах рукописи

УДК 547.414:547.732

ЕФРЕМОВА

Ирина Евгеньевна

ГАЛОГЕННИРТО- И ПОЛИНИТРОТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

специальность 02.00.03 — органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена на кафедре органической химии Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена

Научный консультант:
Заслуженный деятель науки РФ
доктор химических наук,
профессор — БЕРЕСТОВИЦКАЯ Валентина Михайловна

Официальные оппоненты:
Заслуженный деятель науки РФ
доктор химических наук,
профессор — ЦЕЛИНСКИЙ Игорь Васильевич

доктор химических наук,
профессор — РОДИНА Людмила Леонидовна

доктор химических наук,
профессор — ТРИШИН Юрий Георгиевич

Ведущая организация - Тульский государственный педагогический университет имени Л.Н. Толстого.

Защита состоится 2 декабря 2004 года в 15^{15} ч на заседании Диссертационного совета Д 212.199.22 в Российском государственном педагогическом университете имени А.И. Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, факультет химии, корп. 2, ауд. 251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48. Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, факультет химии, Ученому секретарю Диссертационного совета Д 212.199.22.

Автореферат разослан 1 ноября 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.199.22
кандидат химических наук, доцент — Г.В. Некрасова

2005-4
19954

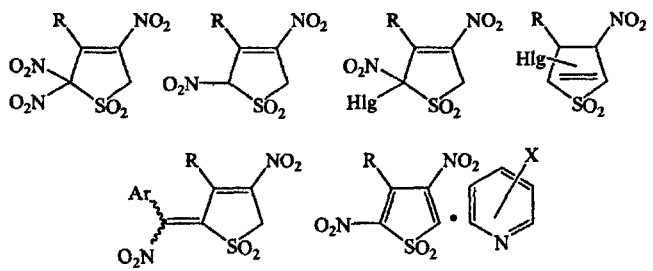
914592

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Высокая реакционная способность, богатые синтетические возможности и широкий спектр практически полезных свойств тиолен-1,1-диоксидов обуславливают неослабевающий интерес к соединениям этого класса, активно использующимся для конструирования биологически активных веществ и аналогов природных структур. Среди производных тиолен-1,1-диоксида найдены представители, обладающие противовоспалительной, психотропной, антиастматической, противонаркотической активностью, свойствами пестицидов и антиоксидантов.

Особое место в ряду функционально замещенных соединений этого ряда принадлежит нитротиолен-1,1-диоксидам, широкий диапазон свойств которых определяется доминирующим влиянием нитрогруппы. Они оказались незаменимыми объектами для синтеза ряда труднодоступных алифатических и гетероциклических систем, а также оригинальными моделями для Изучения актуальных теоретических вопросов, таких как двойственная реакционная способность, оксим-нитронная таутомерия, аллил-винильная изомеризация, проводимость электронных эффектов в жесткофиксированных системах.

Новый вклад в эти исследования вносит создание на основе нитротиолен-1,1-диоксидов более сложных полифункциональных структур, сочетающих нитросульфоленовый цикл с дополнительными электроноакцепторными функциями - атомами галогенов, нитрогруппами и сопряженными кратными связями.



R = H, Me, Cl, ArNH, Hlg = Cl, Br, I, X = H, Me, CO_2H, NH_2

Данная работа выполнена в соответствии с заданиями Министерства образования РФ по научно-исследовательским направлениям кафедры органической химии и проблемной лаборатории нитросоединений РГПУ им. А.И. Герцена по химии функционализированных нитросоединений (номера гос. регистрации: 01.97.0008159, 01.2.00100778, 01 2003 04244), а также в рамках выполнения Гранта Международного научного фонда NSA000 (1994-1995 гг.) и Гранта государственной поддержки ведущих,научных школ Российской Федерации № 96-15-973991 (1997-1999 гг.)

Целью настоящей работы является синтез и изучение химического поведения функционализированных нитротиолен(тиофен)-1,1-диоксидов, содержащих дополнительные электроноакцепторные группы (NO_2, Hlg, $=CNO_2$).

РОС. АКАДЕМИЯ НАУК
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 4 961

В соответствии с поставленной целью предусматривалось решение следующих задач:

- разработка методов получения галогеннитро- и полинитротиолен-1,1-диоксидов, а также 1,4- и 1,3-динитродиенов ряда тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов;
- исследование строения синтезированных групп соединений;
- изучение реакционной способности каждого типа полученных структур, оценка их синтетического потенциала;
- нахождение основных закономерностей и выявление специфических особенностей в химических превращениях изучаемых групп функционализированных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработаны препаративно доступные способы получения новых типов функционализированных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов, а именно - 2,2,4-тринитро- и 2-галоген-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксидов, структурно изомерных хлор-, бром- и иоднитротиолендиоксидов, а также 1,4- и 1,3-динитродиеновых систем ряда тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов.

Комплексно с использованием спектральных (ИК, УФ, ЯМР ^{1}H, ^{13}C) данных охарактеризовано строение всех впервые полученных веществ. Методами рентгеноструктурного анализа и порошковой дифракции определены молекулярные и кристаллические структуры ключевых представителей исследуемых рядов соединений. На основании квантово-химических расчетов проведен анализ структурных и энергетических параметров изомерных форм полинитро- и галогеннитротиолен-1,1-диоксидов.

Впервые изучены закономерности химического поведения галогеннитро- и полинитротиолен(тиофен)-1,1-диоксидов, выявлено своеобразие свойств каждой группы изучаемых веществ, определены общие направления их реагирования.

Установлено, что введение в нитротиолендиоксидный цикл атома галогена приводит к повышению лабильности молекулы, вследствие чего галогеннитротиолен-1,1-диоксиды (ГНТД), в зависимости от природы галогена, характера заместителя и структуры гетероцикла, способны под воздействием растворителей претерпевать галогено- и прототропные превращения.

Открыта перегруппировка типа «Танец галогена» в ряду бромнитротиолендиоксидов. Впервые обнаруженная исключительная легкость протекания этого процесса, инициируемого полярными растворителями (ДМСО, ацетонитрил и др.), объяснена подвижностью протона и электроположительного атома брома в молекулах бромнитротиолендиоксидов, а также энергетической выгодностью интермедиатов. Выявлены основные закономерности и предложены гипотетические схемы наблюдаемых перегруппировок.

Впервые систематически исследована многоплановая реакционная способность 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (ТНТД). Установлено, что гармоничное сочетание в молекуле тиолен-1,1-диоксида динитросульфометильного и нитровинильного блоков обуславливает высокую активность этих своеобразных высокоэлектронодефицитных полинитросоединений по отношению к нук-

леофилам и открывает возможность их легкой трансформации по трем конкурирующим маршрутам: по пути электронного переноса (с отщеплением NO_2^0), элиминирования HNO2 или реагирования по кратной связи. Показано, что тиолендиоксидный цикл, стимулирующий донорно-акцепторные взаимодействия и склонный к хелетропному десульфонилированию, оказывает существенное влияние на особенности реализации каждого направления; это увеличивает разнообразие вариантов реакций и ассортимент конечных продуктов. В частности, превращения по пути отщепления HNO_2 при взаимодействии с пиридином и его аналогами останавливаются на стадии синтеза 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов, выделяемых в виде устойчивых молекулярных комплексов (МК). Взаимодействия с ариламинами протекают глубже через каскад быстрых реакций, включающих стадии нуклеофильного присоединения и десульфонилирования с образованием труднодоступных 1-ариламино-2,4-динитро-1,3-бутадиенов, которые далее трансформируются в производные хиноксалина. Установлена зависимость направленности и глубины превращений от природы реагента и характера заместителя в гетероцикле 2,2,4-тринитротиолен-1,1-диоксида.

Изучены синтетические возможности двух новых типов серосодержащих гетероциклических 1,3- и 1,4-динитродиеновых систем, отличающихся ***s-цис-*** и s-транс «с-фиксацией кратных связей: динитробензилидентиолен-1,1-диоксидов (существующих в свободном виде) и 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов (генерируемых *in situ* из МК с пиридином и его аналогами).

Исследование химического поведения динитробензилидентиолен-1,1-диоксидов показало, что они проявляют себя как s-транс-фиксированные 1,4-динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида (ДНСД); их реакции с С-, S- и N-нуклеофилами могут протекать по двум конкурирующим направлениям - электронного переноса или нуклеофильных реакций; предпочтительность маршрутов в значительной степени определяется восстановительными свойствами реагентов. Основания-восстановители (MeONa, $PhNMe_2$) способствуют реализации первого маршрута, нуклеофилы с высоким потенциалом ионизации **(NaN_3,** KSCN, тиомочевина) преимущественно направляют реакции по пути **S_N*Vin*.** Установлено, что в отличие от алифатических аналогов, ДНСД проявляют повышенную склонность к формированию МК при взаимодействии с эффективными донорами **($PhNMe_2$,** пиридин и др.).

Впервые изучены свойства молекулярных комплексов 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида с пиридином и его аналогами. Показана принципиальная возможность использования этих веществ в качестве удобной формы хранения и генерирования *in situ* нового высокореакционноспособного гетероциклического соединения - 3-метил-2,4-динитро1иофен-1,1-диоксида (ДНТфД). Установлено, что ДНТфД проявляет свойства s-цис-фиксированной 1,3-динитродиеновой системы в реакциях Ad_n с аминами (ариламинами, пиперидином и др.) и диенового синтеза (с фенилацетиленом и стиролами), а также высокоэлектронодефицитного полинитрогетероиклена в реакциях электронного переноса (с пиридином и его аналогами) и апкилзамещенного тиофен-1,1-диоксида (изомеризация в присутствии оснований).

Совокупность исследованных закономерностей реакционной способности полинитро-, галогеннитротиолен-1,1-диоксидов, а также 1,4- и 1,3-динитродиеновых систем ряда тиолен(тиофен)-1,1-диоксидов составляет основу нового научного направления, вносящего вклад в развитие теоретических представлений о химии полинитросоединений, тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов, а также способствующего расширению областей применения ряда их производных в качестве удобных реагентов для синтеза труднодоступных алифатических и гетероциклических структур. На базе исследуемых веществ синтезировано более 200 новых соединений - замещенных тиолен-1,1-диоксидов, моно- и динитродиенов, а также устойчивых органических комплексов, исследование которых имеет самостоятельное значение.

Выявленные особенности свойств изучаемых объектов раскрывают специфику взаимного влияния электроноакцепторных функций и серосодержащего (тиолен- и тиофен-1,1-диоксидного) гетероцикла и способствуют решению центральной проблемы органической химии, направленной на выявление взаимосвязи «структура-свойство». В частности, открытое явление галогено- и прототропных перегруппировок в ряду ГНТД существенно расширяет теоретические представления о субстратах и условиях реакции «Танец галогена» и раскрывает новые грани свойств нитротиолендиоксидной системы.

Апробация работы. Результаты настоящей работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях, из которых наиболее значимыми являются: 16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Merseburg, Germany, 1994); 9th European Symposium on Organic Chemistry (Warszawa, Poland, 1995); 15th International Congress of Heterocyclic Chemistry (Taipei, Taiwan, 1995); X* European Symposium on Organic Chemistry (Basel, Switzerland, 1997); Международная конференция «Химия и технология» (Каунас, Литва, 1995, 1996); Научно-техническая конференция «Успехи органических соединений азота» (С.-Петербург, 1997); XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1999); Всероссийская конференция по химии гетероциклов, посвященная 85-летию со дня рождения А.Н. Коста (Суздаль, 2000); Всероссийский симпозиум по химии органических соединений кремния и серы, посвященный 80-летию академика М.Г.Воронкова (Иркутск, 2001), Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (С.-Петербург, 1998, 2002); Международная конференция «Кислород- и серусодержащие гетероциклы» (Москва, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликованы: одна монография, 43 статьи, в том числе 3 обзорных, более 50 тезисов докладов на конференциях.

На защиту выносятся:

- методы синтеза функционализированных нитротиолен- и тиофен-1,1-диоксидов (с дополнительными группами NO_2, Hlg, $=CNO_2$);
- особенности строения синтезированных групп соединений;
- общие закономерности химического поведения и специфические свойства полинитро-, галогеннитротиолен-1,1-диоксидов, а также 1,4- и 1,3-динитродиенов ряда тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов.

Структура работы.

Диссертационная работа изложена на 315 страницах, содержит 74 таблицы и 17 рисунков. Она включает обзоры литературных данных, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы (494 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование химии мононитротиолен-1,1-диоксидов, проводимое на кафедре органической химии РГПУ им. А.И. Герцена в течение последних трех десятилетий, раскрыло большой синтетический потенциал этих соединений. Высокая активность в различных по характеру превращениях - в реакциях нитроаллил-нитровинильной изомеризации, во взаимодействиях с нуклеофильными, электрофильными и радикальными реагентами — открывает широкие возможности для варьирования заместителей в нитротиолен-1,1-Диоксидном цикле.

Используемые в данной работе принципы функционализации основаны на введении дополнительных электроноакцепторных групп (NO_2, Hlg) в нитротиолендиоксидную систему и усложнении ее углеродного скелета (наращивание *экзо*- или эндо-циклических кратных связей), что позволило создать ряды генетически связанных веществ: полинитро- и галогеннитротиолендиоксиды, а также 1,4-динитродиены ряда тиолен-1,1-диоксида и 2,4-динитротиофен-1,1-диоксиды (в составе молекулярных комплексов).

1. Полинитротиолен-1,1-диоксиды

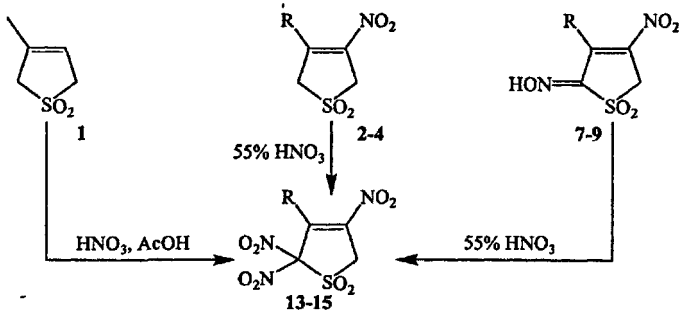
Интенсивное изучение ведущими научными школами свойств полинитросоединений внесло весомый вклад в развитие теоретических основ органической химии и способствовало успешному решению прикладных задач (создание энергоемких веществ, синтез фрагментов природных соединений, пестицидов и лекарственных средств). На примере тетранитрометана, его аналогов и тринитрометильных производных была развита богатая химия алифатических полинитросоединений, весьма чувствительных к природе реагента. Гетероциклические полинитросоединения до недавнего времени были представлены N- и С-полинитропроизводными азациклоалканов, тринитрометильными производными триазолов и тетразолов, а также ди- и тринитротиофенами.

1.1. Синтез и строение 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов

Возможность синтеза представителей полинитротиолен-1,1-диоксидов - 3-метил-4,4-динитро-2- и 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов путем нитрования А3- или А2-нитротиолен-1,1-диоксидов впервые была показана В.М. Берестовицкой с сотрудниками.

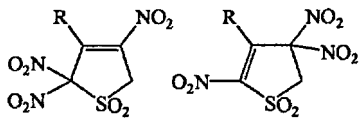
Нами усовершенствована методика получения наиболее перспективного в синтетическом плане полинитропроизводного - 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида 14 - и разработаны способы синтеза простейшего представителя этого ряда 13 и его хлорсодержащего аналога 15 на основе реакции нит-

рования HNO_3 соответствующих 4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов 2-4. Установлено, что для синтеза тринитротиолендиоксидов **13-15** в аналогичных условиях могут быть использованы 4-нитро-2-оксимино-3-тиолен-1,1-диоксиды 7-9; показана возможность получения соединения **14** непосредственно из 3-метил-3-тиолен-1,1-диоксида 1 без выделения промежуточного нитротиолен-1,1-диоксида 3.



R = H (2,7,13), Me (3,8,14), Cl (4,9,15)

Структура тринитротиолендиоксидов **13-15** установлена на основании спектральных характеристик с привлечением квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа. При исследовании особенностей строения ТНТД **13-15** в качестве рабочей гипотезы рассматривалась возможность существования этих веществ в виде структурных изомеров «а» или «б».



13а-15а **13б-15б**

Это предположение основывалось на результатах расчетов структурных, энергетических и спектральных (ИК и ЯМР ^{13}C) характеристик изомерных молекул **14а** и **14б** по программе GAUSSIAN-98 на теоретическом уровне, показавших незначительные различия в величинах энергий (0.56 ккал/моль) и спектральных параметров альтернативных структур. В частности, параметры спектра ЯМР ^{13}C продукта **14,** снятого в твердом состоянии, не исключали вероятности существования изомера **14б.** Вместе с тем, согласно данным спектров ЯМР ^{1}H, соединения **13,14** в растворах имеют **Δ3**-изомерную форму **13а,14а,** идентифицированную по характерному проявлению гомоаллильного эффекта ($^{4}J_{HH}$, $^{5}J_{HH}$ = 2 Гц).

Однозначное подтверждение молекулярной структуры метилзамещенного представителя ряда в твердой фазе как 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида **14а** осуществлено методом рентгеноструктурной порошковой дифракции (рис. 1).

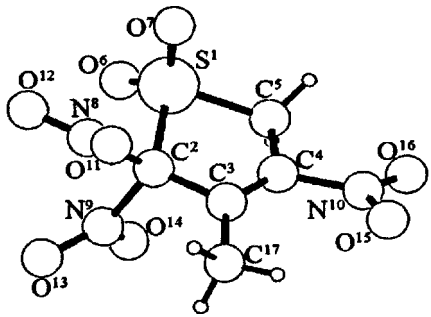


Рис. 1. Геометрия молекулы 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида **14а** по данным рентгеноструктурной порошковой дифракции

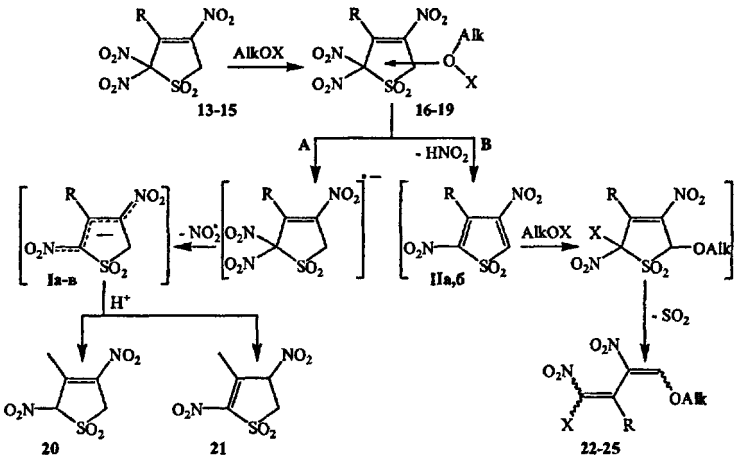
Показано, что молекула этого вещества является стерически напряженной, ее гетероцикл имеет конформацию конверта с незначительным выходом из плоскости атома серы. Нитрогруппа, связанная с атомом C^4, развернута относительно плоскости двойной связи на 16°. Нитрогруппы, находящиеся при атоме C^2, неравноценны и располагаются перпендикулярно друг другу.

1.2. Химические свойства 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов

Особенности структуры 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолендиоксида **14** и его аналогов **13,15** предполагают возможность их многоплановой трансформации. Действительно, в мягких условиях (-10...+10°С) соединения **13-15** реагируют с нуклеофилами по трем конкурирующим направлениям: электронный перенос (маршрут А), элиминирование HNO_2 (маршрут В), нуклеофильное винильное замещение по галогеннитроэтеновому фрагменту в случае ТНТД **15** (маршрут С). Предпочтительность маршрутов (А, В или С) и глубина превращений тринитротиолендиоксидов **13-15** определяются характером заместителя в гетероцикле, природой реагента и существенно зависят от восстановительных свойств последнего. Наблюдаемые закономерности позволяют в определенной степени сопоставлять химическое поведение ТНТД **13-15** со свойствами алифатических тринитрометильных соединений.

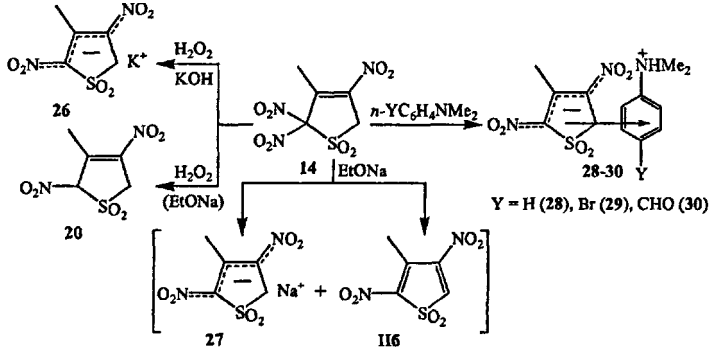
Склонность ТНТД **13-15** к превращениям по двум основным конкурирующим направлениям (А и В) наглядно проявляется в реакциях со спиртами (метанол, этанол) и тетрагидрофураном, исследованных методами спектроскопии УФ и ЯМР ^{1}Н. Взаимодействие начинается с образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) **16-19,** характеризующихся полосами переноса заряда (ППЗ) при λ_{max} 430-448 нм (ε ~ 2500). Факт трансформации КПЗ **16-19** по пути А в растворах этанола и тетрагидрофурана (ТГФ) подтверждается появлением в УФ спектрах полос в области 355-370 нм (ε ~ 1500), отвечающих поглощениям гетероциклических анионов 2,4-динитро-3(2)-тиолен-1,1-диоксидов **1а-в.**

Более полно превращения ТНТД **14** в ТГФ-d_8 отражают спектры ЯМР ^{1}Н, снятые во времени. Они обнаруживают последовательное появление сигналов КПЗ **18а,** динитроаниона **16** и соответствующих ему изомерных □2- и □3-динитротиолендиоксидов **20,21,** а также 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида Нб.



В спиртовых растворах (метанол-d_4, этанол) превращения тринитротиолендиоксидов **13,14** протекают преимущественно по маршруту В; элиминирование HNO_2 сопровождается присоединением спирта к молекулам 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов **Иа,б** и последующим десульфонилированием, приводящим к образованию 1-алкокси-2,4-динитро-1,3-бутадиенов **22-25.**

Селективно по пути А протекает взаимодействие ТНТД **14** с реагентами, характеризующимися низким потенциалом ионизации (гидроперекисный анион, третичные жирноароматические амины). Реакция с избытком гидроперекисного аниона завершается образованием калий 3-метил-4(2)-нитро-1,1-диоксо-3(2)-тиоленил-2(4)-нитроната26.

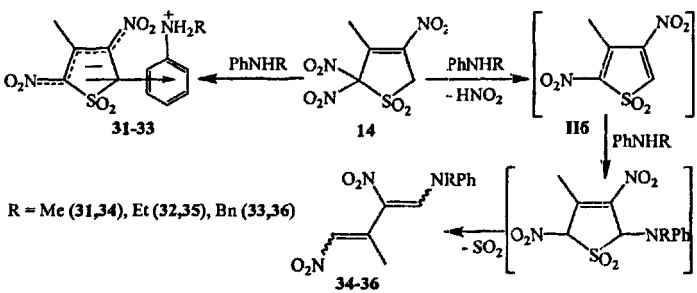


Уменьшение количества перекиси водорода и щелочи позволило выделить 3-метил-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксид 20. В отсутствие H_2O_2 трансформация ТНТД **14** под воздействием EtONa (в растворе $C_6Hб$) осуществляется не избирательно, в результате чего образуется неразделяемая смесь натрий 3-метил-

4(2)-нитро-1,1-диоксотиоленил-2(4)-нитроната **27** и 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида Пб, зафиксированная методами УФ и ЯМР ^{1}H спектроскопии.

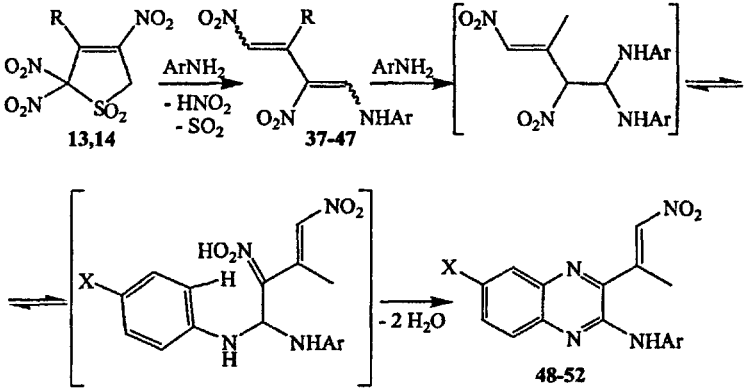
Взаимодействие ТНТД 14 с третичными жирноароматическими аминами в растворе этанола завершается синтезом ариламмониевых 3-метил-4(2)-нитро-1,1-Диоксо-3(2)-тиоленил-2(4)-нитронатов 28-30. Особенностью строения этих солей является сочетание ионной связи с дополнительным донорно-акцепторным взаимодействием, о чем свидетельствуют интенсивные полосы переноса заряда при 480 нм **(ε ~** 25000) в электронных спектрах этих соединений, тогда как анион нитроната **26** характеризуется поглощением при 370 нм **(ε** ~ 8000). Следует отметить, что процесс электронного переноса преобладает и при взаимодействии ТНТД **14с** тиофенолом и додекантиолом, в результате чего эти тиолы окисляются до соответствующих дисульфидов.

Уменьшение восстановительных свойств реагента при переходе от третичных к вторичным жирноароматическим аминам приводит к реализации двух направлений превращений тринитротиолен-1,1-диоксида 14, вследствие чего наряду с комплексными солями **31-33** (продукты маршрута А) были выделены 1-(К-алкил)фениламино-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиены **34-36.** Синтез соединений **34-36** является результатом серии последовательных быстрых превращений, включающих стадию элиминирования HNO_2 (направление В), аминирования динитротиофен-1,1-диоксида **(116)** и последующего десульфонилирования промежуточного продукта присоединения. Мягкие условия (0°С) хелетропного элиминирования SO_2 объясняются, по-видимому, термодинамической выгодностью образующихся сопряженных аминодинитродиенов **34-36.**



Такой вариант развития направления В становится мажорным в реакциях тринитротиолендиоксидов **13,14** с первичными ариламинами. В зависимости от природы растворителя и характера заместителя в бензольном кольце ариламина эти взаимодействия могут останавливаться на стадии образования 1-ариламино-2,4-динитро-1,3-бутадиенов **37-47** или протекать глубже (за счет присоединения второго моля амина и внутримолекулярной гетероциклизации) и приводить к синтезу замещенных хиноксалинов **48-52.** В растворе этанола при взаимодействии ТНТД 14 с ариламинами, содержащими электронодонорные заместители, доминирует синтез ариламинодинитробутадиенов **37-47;** выделение незначительного количества продуктов **49-51** в этих условиях отмечено

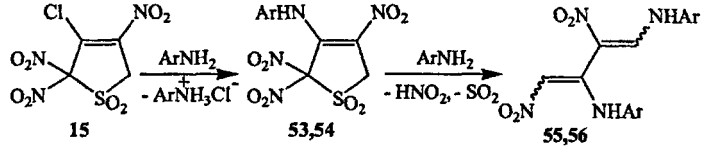
в реакциях с n-хлор-, «-бром- и n-бутоксикарбониланилинами. В растворе ацетонитрила происходит преимущественное образование производных хиноксалина **48-52,** выход которых стимулируется электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце.



13,14 37-47 48-52

R = H (13): Ar = Ph (37), C_6H_4Me-*n* (38);
R = Me (14): Ar = C_6D_5 (39), Ph (40), *n*-MeC_6H_4 (41), *n*-HOC_6H_4 (42), *n*-$MeOC_6H_4$ (43), *n*-$EtOC_6H_4$ (44), *n*-ClC_6H_4 (45), *n*-BrC_6H_4 (46), *n*-$BuCO_2C_6H_4$ (47);
Ar = *n*-MeC_6H_4: X = Me (48), Ar = *n*-ClC_6H_4: X = Cl (49), Ar = *n*-BrC_6H_4: X = Br (50), Ar = *n*-$BuCO_2C_6H_4$: X = CO_2Bu (51), Ar = *n*-$O_2NC_6H_4$: X = NO_2 (52)

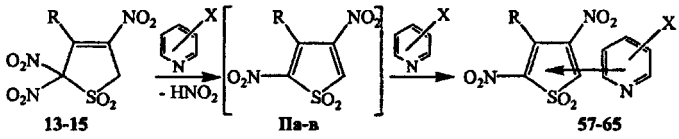
Наличие в молекуле ТНТД **15** хлорнитроэтенового фрагмента обусловливает опережающее протекание процессов S_NVin (маршрут С) в реакциях с первичными ариламинами. Глубина таких превращений определяется условиями: при -30°С осуществляется замещение атома хлора с образованием 3-ариламино-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов **53,54;** при 0°С первоначально образующиеся соединения **53,54** претерпевают дальнейшие превращения по пути В, что приводит к синтезу 1,3-бис(ариламино)-2,4-динитро-1,3-бутадиенов **55,56.**



15 53,54 55,56

Ar = Ph (53,55), *n*-MeC_6H_4 (54,56)

Пиридин и его замещенные при взаимодействии с тринитротиолен-1,1-диоксидами **13-15** направляют реакцию преимущественно по пути В. В этих случаях образующиеся в качестве промежуточных продуктов 2,4-динитротиофен-1,1-диоксиды **IIа-в** формируют с пиридином и его аналогами устойчивые молекулярные комплексы **57-65,** в которых роль акцептора выполняют электронодефицитные структуры **IIа-в,** а доноров - азотистые гетероциклы.



13-15 IIa-в 57-65

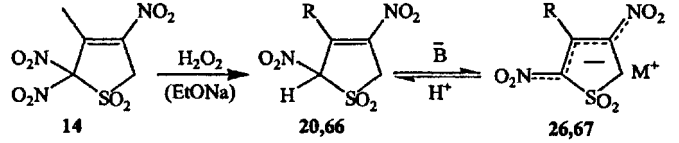
R = H (13,IIa): X = H (57);
R = Me (14,IIб): X = H (58), 2,3,4,5,6-D (59), 2-Me (60), 4-Me (61), 3-CO_2H (62), 2-NH_2 (63), 4-NH_2 (64);
R = Cl (15,IIв): X = H (65)

В целом, исследование показало, что 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды, легко получающиеся при нитровании мононитротиолендиоксидов, являются доступными полифункциональными структурами. Они представляют собой принципиально новый тип гетероциклических полинитросоединений, своеобразно сочетающих свойства тринитрометильных систем, нитроалкенов и сульфоленового цикла, проявляющих сильные окислительные свойства и высокую активность в реакциях с нуклеофилами.

Наличие в молекулах тринитротиолен-1,1-диоксидов нескольких реакционных центров и их высокая чувствительность к природе реагента способствуют широкой вариабельности маршрутов реакций и открывают перспективу синтеза разнообразных типов органических веществ. В частности, легкость взаимодействий ТНТД с ариламинами и хорошие выходы конечных продуктов позволяют рассматривать эти реакции в качестве препаративно удобного метода получения труднодоступных ариламинодинитробутадиенов. Реакции ТНТД с пиридином и его аналогами явились простым способом синтеза оригинальной группы органических молекулярных комплексов типа ДНТфД'Ру, а полученные на основе ТНТД производные хиноксалина представляют интерес как потенциально биологически активные вещества.

1.3. 2,4-Динитро- и 2-галоген-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксиды: синтез, строение и химические превращения

Типичный представитель исследуемого ряда 3-метил-2,4-динитротиолен-1,1-диоксид **20** получен при обработке ТНТД **14** щелочным раствором перекиси водорода, а также путем подкисления калий нитроната **26.** Хлорсодержащий динитротиолендиоксид **66** выделен в результате нитрования 4-нитро-3-хлор-3-тиолен-1,1-диоксида 4.



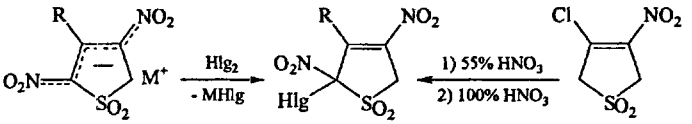
14 20,66 26,67

R = Me (20): M = K (26); R = Cl (66): M = Na (67)

Спектральные данные 2,4-динитротиолен-1,1-диоксидов **20,66** полностью соответствуют принятым структурам. В отличие от ТНТД **14,15** динитропроизводные **20,66** оказались неустойчивыми и гигроскопичными веществами; в полярных растворителях (H_2O, ДМСО) они существуют в равновесии с диссоциированной формой (по данным спектров ЯМР ^{1}H), а в присутствии оснований

превращаются в соответствующие 4(2)-нитро-1,1-диоксотиоленил-2(4)-нитронаты **26,67.**

2-Галоген-2,4-динитротиолен-1,1-диоксиды **68-71** легко получаются при галогенировании солей **26,67;** продукт 71 был выделен также в результате деструктивного нитрования нитротиолен-1,1 -диоксида 4.



26,67 **68-71** **4**

R = Me: M = K (26), Hlg = Cl (68), Br (69), I (70);
R = Cl: M = Na (67), Hlg = Cl (71)

По спектральным характеристикам 2-галоген-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксиды **68-71** являются близкими аналогами тринитропроизводных **14,15.**

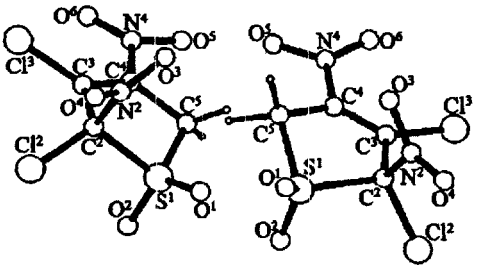
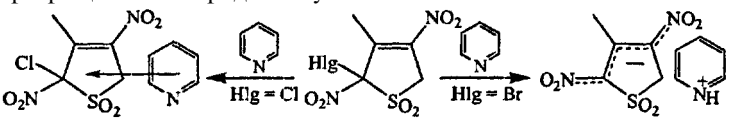


Рис. 2. Геометрия независимых молекул 2,3-дихлор-2.4-динитро-3-тиолен-1,1-Диоксида71а,б в кристалле

Согласно данным РСА, молекулы 2,3-дихлор-2,4-динитро-3-тиолен-1,1-диоксида 71, существующие в кристалле в виде энантиомерной пары **71а** и **716,** имеют конформацию конверта с отклонением от плоскости атома серы на 0,560(4)А и -0.510(4)А соответственно (рис. 2).

Замена нитрогруппы у C^2 атома гетероцикла на атом галогена при переходе от ТНТД **14,15** к галогендинитросодержащим аналогам **68-71** приводит к сокращению числа конкурирующих направлений реагирования; для этих веществ оказались более предпочтительны реакции электронного переноса (направление А). В случае бром- и иодзамещенных ДНТД **69,70** такие процессы протекают уже под воздействием полярных растворителей (этанол, ТГФ) и сопровождаются разрывом связи C-Hlg с образованием аниона **16** (по данным УФ спектров), что делает сопоставимыми их окислительные свойства с таковыми у ТНТД **13-15.** Маршрут А реализуется и при взаимодействии хлор- и бромдинитротиолендиоксидов **68,69** с пиридином в этаноле, при этом в случае хлорпроизводного **68** реакция заканчивается на стадии формирования МК 72, а бромид 69 превращается в пиридиниевую соль 73.



72 **68,69** **73**

Hlg = Cl (68), Br (69)

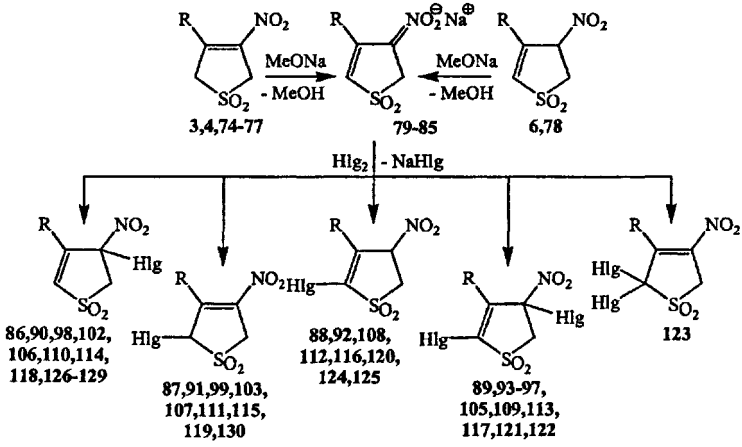
Выявленные особенности свойств динитро- и галогендинитротиолен-1,1-диоксидов **20,66,68-71** логично дополняют общую картину химического поведения полинитропроизводных ряда тиолен-1,1 -диоксида и хорошо согласуются с общими закономерностями реакционной способности алифатических полинитросоединений. Следуя выбранному принципу функционализации нитротиолендиоксидной системы, основанному на варьировании электроноакцепторных групп (NO_2, Hlg), представлялось целесообразным рассмотреть далее галогеннитротиолен-1,1-диоксиды.

2. Галогеннитротиолен-1,1-диоксиды

2.1. Синтез и строение галогеннитротиолен-1,1-диоксидов

Разработанный нами метод получения галогенопроизводных нитротиолен-1,1-диоксидов включает две стадии: синтез натриевых солей нитротиоден-1,1-диоксидов и их последующее галогенирование.

Широкий ряд натрий 1,1-диоксо-2-тиоленил-4-нитронатов **79-85,** отличающихся заместителями при атоме C^3 гетероцикла, получен на основе реакций замещенных А2- и А3-нитротиолен-1,1-Диоксидов **3,4,6,74-78** с метилатом натрия (20°С, абс. эфир). Галогенирование натрий тиоленилнитронатов **79-85** (20°С, абс. эфир, избыток Hlg_2) привело к синтезу серии разнообразно построенных моно- и дигалогеннитротио лен-1,1-диоксидов **86-130.**



R = Me (3,79), Cl (4,6,80), PhNH (74,81), *n*-MeC_6H_4NH (75,82), *n*-ClC_6H_4NH (76,83), *n*-BrC_6H_4NH (77,84), морфолино (78,85);
Hlg = Cl: R = Me (86-89), Cl (90-93), PhNH (94), *n*-MeC_6H_4 (95), *n*-ClC_6H_4NH (96), *n*-BrC_6H_4NH (97);
Hlg = Br: R = Me (98,99), Cl (102,103,105), PhNH (106-109), *n*-MeC_6H_4NH (110-113), *n*-ClC_6H_4NH (114-117), *n*-BrC_6H_4NH(118-121), морфолино (122,123),
Hlg = I: R = Me (124), Cl (125), PhNH (126), *n*-MeC_6H_4NH (127), *n*-ClC_6H_4NH (128), *n*-BrC_6H_4NH (129), морфолино (130)

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволил выявить основные закономерности реакций галогенирования натрий тиоленилнитронатов. Первичный акт электрофильного галогенирования, направленный на C^2 или

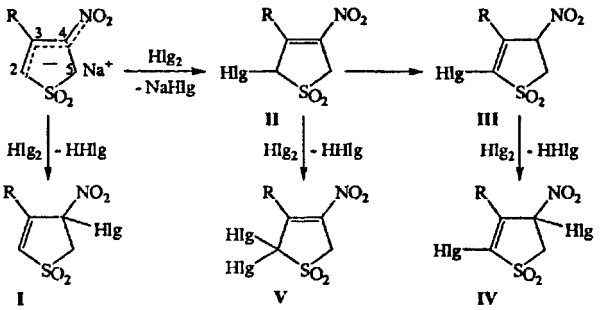


Таблица 1

Продукты реакций галогенирования натрий тиоленилнитронатов (типы структур, выходы веществ в индивидуальном виде или в смесях)

R									
	Cl_2			Br_2			*h*		
	№ соед.	Тип стр-ры	Выход, %	№ соед.	Тип стр-ры	Выход, %	№ соед.	Тип стр-ры	Выход, %
Me	86 87 88 89	I II III IV	43 9 32 9	98 99	I II	17 50	124	III	42
Cl	90 91 92 93	I II III IV	46 14 18 10	102 103 105 4 6	I II IV	30 30 13 6 9	125	III	56
PhNH	94	IV	90	106 107 108 109	I II III IV	21 10 30 5	126	I	18
/j-MeQJLtNH	95	IV	88	ПО 111 112 113	I II III IV	33 7 20 5	127	I	23
AJ-ClC6H4NH	96	IV	79	114 115 116 117	I II III IV	40 **5** 31 5	128	I	50
«-BrC6H4NH	97	IV	95	118 119 120 121	I II III IV	44 8 31 8	129	I	54
морфолино	Неидентифицируемая смесь			122 123	IV V	13 37	130	II	67

Примечание: Выходы продуктов многокомпонентных смесей определены по данным спектров ЯМР ^1H в растворах хлороформа-d_1 и ацетонитрила-d_3

C^4 положения резонансно-стабилизированного тиоленилнитронатного аниона, может сопровождаться последующими реакциями: прототропной перегруппировкой моногалогенида (II) в изомер (Ш) и вторичным актом галогенирования, превращающим структуры (II,III) в дигалогеннитротиолен-1,1-диоксиды (IV,V); предпочтительная направленность процессов и структура конечных продуктов зависят от природы галогена и характера заместителя у C^3 атома гетероцикла тиоленилнитронатного аниона.

Эффективность реакции галогенирования натрий тиоленилнитронатов **79-**85, оцениваемая по выходу дигалогенпроизводных, закономерно снижается с уменьшением активности галогена при переходе от реакций хлорирования к иодированию: максимальный выход дихлоридов достигает 90% (при R = ArNH), дибромидов - 50% (R = морфолино), а в реакциях иодирования дигалогенпроизводные вообще не образуются.

Наиболее активными субстратами явились тиоленилнитронаты **81-85** (R = морфолино, ArNH) электронодонорные заместители которых стимулируют вторичный акт галогенирования, приводящий к образованию дихлор(дибром)нитротиолен-1,1-диоксидов **94-97,109,113,117,121-123.** Следует отметить, что в случае ариламинозамещенных тиоленилнитронатов электрофильная атака галогена идет и по ароматической системе, в результате чего соединения **94,95,106-108,110-112,114-116,118-120** содержат дополнительный атом галогена в бензольном кольце.

Предпочтительность образования той или иной структурной формы моногалогенидов (I, II или III) возрастает с понижением активности галогена. Наиболее избирательно протекает иодирование, завершающееся во всех случаях синтезом одного, по-видимому, наиболее устойчивого моноиоднитротиолен-1,1-диоксида: при R = Me, C1 образуется изомер III **(124,125),** при R = ArNH - изомер I (126-129), а при R = морфолино - изомер II **(130).** Напротив, для быстро протекающего процесса хлорирования характерна низкая селективность, поэтому образуются три формы (I-III) монохлорпроизводных.

Реакции бромирования тиоленилнитронатов, идущие менее активно, чем хлорирование, оказались весьма чувствительными к природе заместителя, определяющей предпочтительность образования изомерных форм монобромидов и глубину процесса галогенирования. В частности, уменьшение электронодонорного влияния заместителя при переходе от морфолинозамещенного 85 к ариламинозамещенным тиоленилнитронатам **81-84** и наличие в молекулах последних второго реакционного центра электрофильного галогенирования (анилинового фрагмента) способствует понижению выхода дибромнитротиолен-1,1-диоксидов **109,113,117,121.** Характерно, что все ариламинозамещенные бромнитротиолендиоксиды **106-121** выделяются в виде близких по составу смесей структур I-IV, в которых неизменно преобладают **Δ2**-изомерные формы I и III, что обусловлено, вероятно, стерическим фактором. Закономерным представляется и снижение эффективности бромирования в случае метилзамещенного тиоленилнитроната 79.

Однако, логика наблюдаемых результатов нарушается при проведении реакции бромирования хлорзамещенного нитроната **80.** Образование в этом слу-

чае наряду с бромпроизводными **102,103,105** изомерных нитротиолендиоксидов 4,6, не содержащих атома галогена, не отвечает предложенной схеме, удовлетворяющей остальным экспериментальным данным, а сравнительно высокий выход дибромида **105** противоречит выявленным закономерностям. Это позволило предположить, что электронный эффект заместителя в данном случае способствует усложнению маршрута превращений, происходящих в растворе при бромировании нитроната **80** (та*:ие реакции рассматриваются в разд. 2.2).

Строение галогеннитротиолен-1,1-диоксидов **86-130** принято на основании данных ЯМР 'Н и ИК спектроскопии. Соединения **86,94-101,104,105,122,124-130** выделены препаративно; они являются устойчивыми кристаллическими веществами за исключением нестабильного маслообразного бромида **99.** Другие представители этого ряда вследствие сложности их выделения идентифицированы в смесях, что оказалось возможным благодаря наличию в молекулах моно- и дигалогеннитротиолен-1,1-диоксидов (I-V) характеристичных фрагментов, легко распознаваемых в спектрах ЯМР ^{1}Н.

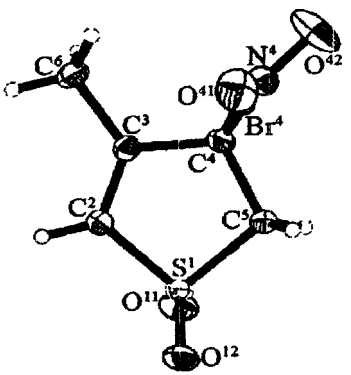


Рис 3. Геометрия молекулы 4-бром-3 метил-4-нитро-2-тис лен-1.1 -диоксида 98

Молекулярные структуры типичных представителей ряда **98,100,104** изучены методом рентгеноструктурного анализа. Их гетероциклы имеют конформацию конверта с отклонением атома C^5 от плоскости $C^4C^3S^2$ на 0.357(2), 0.243(9) и 0.218(2) А соответственно (рис. 3-5). Основные геометрические параметры молекул продуктов **98,100,104** близки соответствующим характеристикам модельных соединений.

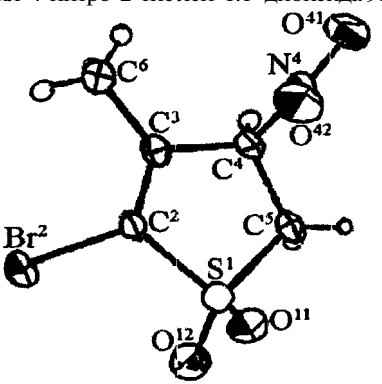


Рис. 4. Геометрия молекулы 2-бром-3-метил-4-нитро-2-тиоден-1,1-диоксида **100**

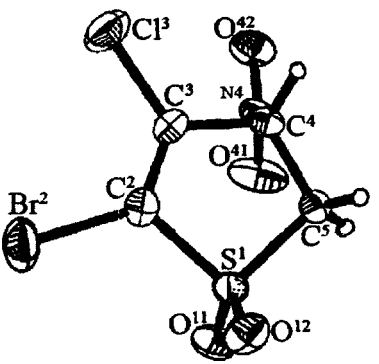


Рис. 5. Геометрия молекулы 2-бром-4-нитро-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксида **104**

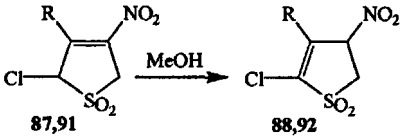
Для монобромида **100** выявлена специфика упаковки молекул в кристалле, обусловленная слабыми межмолекулярными контактами при участии трех водородных связей ($C^5 - H^{51}\cdots O^{12}$, $C^4 - H^4\cdots O^{12}$, $C^4 - H^4\cdots O^{42}$) и диполь-дипольным взаимодействием между атомами Br^2 и O^{41}; экспериментальные данные подтверждены анализом совокупностей Малликена.

Для сравнительной характеристики строения изомерных форм галогеннитротиолен-1,1 -диоксидов проведены расчеты структурных и энергетических параметров молекул хлорпроизводных **87,88** и бромидов **98-100** с использованием программного комплекса GAUSSIAN-98w методом теории функционала плотности на теоретическом уровне B3LYP/6-31+G. Оказалось, что для всех анализируемых структур свойственно наличие положительного заряда* на атомах галогенов. Например, величины электронных пробелов на атомах брома в молекулах **98-100** составляют 0.119,0.086 и 0.181e соответственно. Логично предположить, что такой характер распределения электронной плотности в молекулах галогеннитротиолен-1,1-диоксидов найдет отражение в их свойствах.

2.2. Галогено- и прототропные перегруппировки в ряду галогеннитротиолен-1,1-диоксидов

Ранее было показано, что наличие двух электроноакцепторных заместителей (NO_2, SO_2) в молекулах 4-нитро-3- и 2-тиолен-1,1 -диоксидов обусловливает очень мягкие условия прототропной аллил-винильной изомеризации, протекающей в растворах полярных растворителей (ДМСО, ДМФА) в отсутствие катализаторов основного характера.

Введение в нитротиолендиоксидную систему атома галогена способствует еще большему повышению лабильности молекул. Так, для всех представителей группы 2-галоген-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (R = Me, Cl, ArNH) оказалась характерна легко протекающая изомеризация в соответствующие Д2-формы, которая идет в еще более мягких условиях по сравнению со структурно подобными не содержащими галогена нитротиолен-1,1-диоксидами. Например, А3-хлорнитротиолендиоксиды **87,91,** получаемые в смесях, превращаются в 2-галоген-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксиды **88,92** в растворе метанола при комнатной температуре.



87,91 **88,92**

R = Me (87,88), Cl (91,92)

Сравнительная оценка устойчивости изомерных форм хлорнитротиолендиоксидов **87,88,** проведенная с использованием программного комплекса Gaussian 98w, показала незначительные различия в энергетических параметрах этих молекул (АН 0.3 ккал/моль), что, очевидно, и объясняет легкость их прототропной изомеризации.

* Заряды на атомах рассчитаны по методу NBO (Natural Bond Orbitals).

Наличие в структурах монобромнитротиолендиоксидов 98,99 электропоположительных атомов водорода и брома обуславливает уникальную способность этих веществ претерпевать под воздействием растворителей (ацетонитрил, DMSO) наряду с прототропными перегруппировками и галогенотропные превращения, что приводит к образованию смесей, содержащих изомерный монобромид 100 и продукты диспропорционирования - дибромид 101 и нитротиолендиоксиды 3,5.

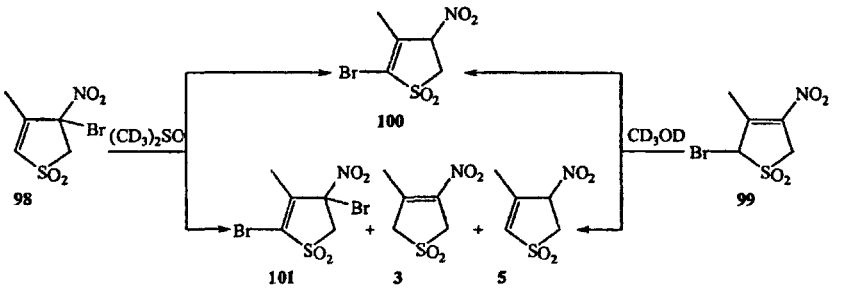


Таблица 2

Результаты превращений бромнитротиолен-1,1-диоксидов 98,99

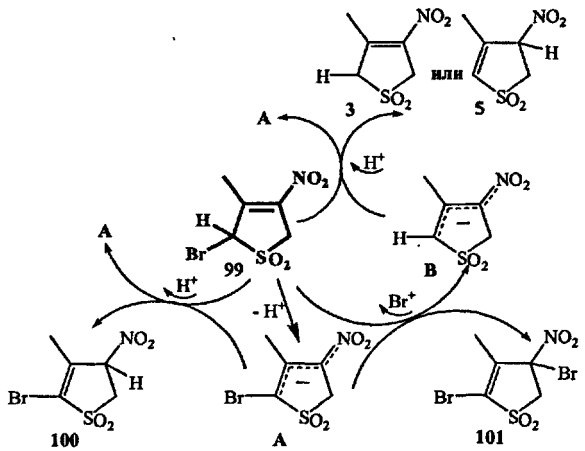
	Исходные вещества	Растворитель	Выдержка	Смеси конечных продуктов			
	№ соед , *% содерж*			№ соед , *% содерэк*			
1		CDC1$_3$	48 ч	99 *100*			
2	99 *100*	CD$_3$CN	24 ч	100 *30*	101 *45*	3 *20*	5 *5*
3		MeOH	24 ч	100 *40*	101 *30*	3 *20*	5 /0
4		Без растворителя	ЗОсуг	100 *34*	101 *40*	3 *13*	5 /5
5		CD$_3$CN	48 ч	98 *100*			
6	98 *100*	(CI)$_3$)$_2$SO	1 мин	100 *84*	101 *8*	3 *4*	5 *4*
8		(CD$_3$)$_2$SO/CDjCN 3/1	2ч	100 *78*	101 *10*	3 *8*	5 <|
9		CDJ^SO/CDJCN 1/1	8ч	100 *78*	101 *9*	3 *9*	5 *4*

Существенно, что впервые обнаруженное нами явление галогенотропии в ряду бромнитротиолендиоксидов принципиально отличается по условиям (20°С, среда электронодонорного растворителя) от описанных в литературе примеров реакций <:Танец галогена» для не содержащих нитрогруппы карбо- и гетероциклических галогенопроизводных, перегруппировки которых протекают под воздействием жестких оси ований в суперосновных средах.

Активность изомерных монобромнитротиолендиоксидов 98-100 в процессе галогено- и прототропных превращений и, соответственно, условия этих реакций зависят от структуры субстрата (табл. 2). Наиболее лабильным оказался 2-бром-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид 99, претерпевающий галогено- и прото-

тропные превращения в растворах метанола, ацетонитрила, а также в отсутствие растворителя при длительной выдержке.

По аналогии с обсуждаемыми в литературе схемами реакций «Танец галогена» перегруппировки соединения 99 можно описать в виде цепи последовательных превращений, включающих стадии депротонирования и переноса электроположительного атома брома. По-видимому, ярко выраженная лабильность соединения 99 обусловлена легкостью депротонирования и энергетической выгодностью образующихся в процессе перегруппировок промежуточных резонансно-стабилизированных анионов А и В, которые могут являться эффективными акцепторами электрофильных частиц (H^+ и Br^+) по C^2 и C^4 центрам амбидентной тиоленилнитронатной системы. Эти обстоятельства, очевидно, и способствуют реализации различных вариантов галогено- и прототропных миграций, приводящих к образованию соединений 3,5,100,101.



4-Бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксид 98, в отличие от изомера 99 не имеющий столь подвижного атома водорода, вступает в перегруппировки в более полярных средах - в растворе $(CD_3)_2SO$ или в смеси растворителей $(CD_3)_2SO/CD_3CN$ (табл. 2). Исследование динамики превращений бромнитротиолендиоксида 98 методом спектроскопии ЯМР ^1H в смесях $(CD_3)_2SO$ и CD_3CN (3:1, 1:1, 1:3) свидетельствует о сложности и многоплановости процессов, протекающих в реакционных растворах (график 1), и указывает на важную роль диметилсульфоксида, повышение концентрации которого существенно ускоряет наблюдаемые перегруппировки. Анализ полученных данных на качественном уровне позволяет выявить некоторые закономерности и предложить гипотетическую схему превращений.

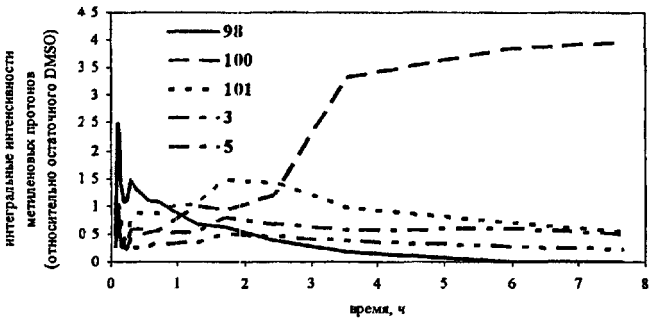
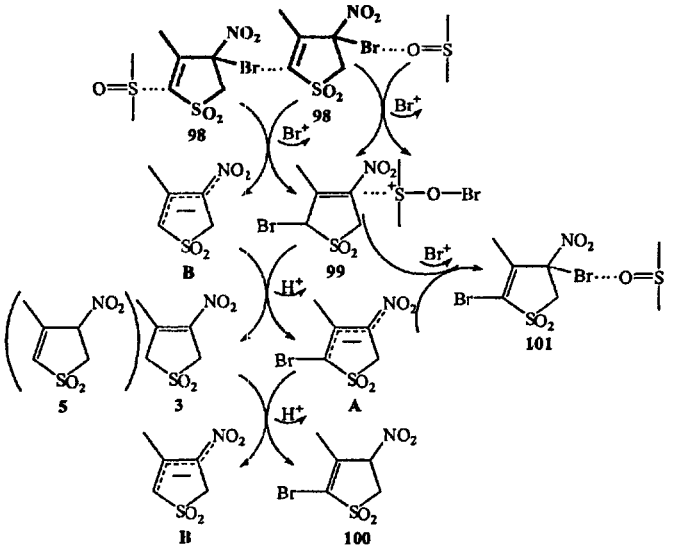


График 1. Изменение концентраций соединений **(98,100,101,3,5)** в растворе $(CD_3)_2SOCD_3CN(1:1)$ во времени.

Предлагаемый маршрут трансформации бромнитротиолендиоксида 98 включает серию р>авновесий, огражающих различные варианты миграций катиона брома и протона. Учитывая специфические свойства DMSO, ускоряющего ионные реакции и обладающего высоким сродством к катионам, в том числе и к Hlg^+, логично предположить, что молекулы этого растворителя при взаимодействии с соединением 98 выступают в роли первичного акцептора электроположительного брома, способствуя образованию аниона В и стимулируя дальнейшие превращения.



Смещение равновесий и предпочтительность направлений перегруппировки обусловлены, по-видимому, свойствами образующихся интермедиатов и устойчивостью конечных структур". Так, характер концентрационной кривой дибромида **101** (график 1) позволяет предположить, что это вещество по мере на-

копления в реакционном растворе становится донором брома наряду с исходным монобромидом **98.** Это допущение полностью соответствует литературным данным, согласно которым именно полигалогениды, образующиеся на первых, стадиях галогенотропных перегруппировок, ускоряют последующие этапы превращений. Обоснованием направленности процессов в сторону 2-бром-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксида **100** могут служить расчеты энергетических характеристик молекул **98-100** по программе GAUSSIAN-98w на теоретическом уровне, согласно которым изомер **100** оказался стабильнее изомеров 99 и **98** на 0.75 и 3.92 ккал/моль соответственно.

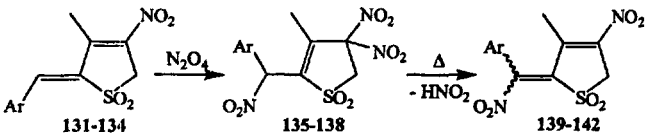
Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что синтезируемые путем галогенирования тиоленилнитронатов галогеннитротиолен-1,1-диоксиды являются лабильными веществами, претерпевающими под воздействием растворителей галогено- и прототропные превращения. Бромнитротиолендиоксиды, содержащие в молекулах положительно заряженный атом галогена, оказались первыми представителями органических галогенидов, способными в столь мягких условиях под воздействием полярных растворителей вступать в реакцию типа «Танец галогена», специфика которой заключается в синхронных миграциях протона и катионоидного брома.

3. Динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида

Известно, что сопряженные моно- и динитроалкадиены широко используются как реакционноспособные строительные блоки при создании новых типов линейных и циклических соединений, а также являются важными моделями для изучения вопросов проводимости электронных эффектов и их влияния на регио- и стереонаправленность реакций. В ряду функционализированных нитротиолен-1,1-диоксидов ранее были известны только мононитросульфодиены - 2-бензилиден-4»нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды - активные субстраты реакций Ad_N. Структура этих соединений оказалась удобной для конструирования динитросульфодиенов ряда тио лен-1,1-диоксида - 3-метил-4-нитро-2-(1 '-нитро-Г-арил)метилен-3-тиолен-1,1-диоксидов, содержащих в молекуле *s-транс*-фиксированную 1,4-динитродиеновую систему с сопряженными *эндо-* и *экзо*-циклическими кратными связями.

3.1. Синтез и строение динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида

Разработанный нами метод синтеза динитросульфодиенов **139-142** включает две стадии: нитрование 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов **131-134** тетраоксидом диазота и последующее элиминирование HNO_2 от образующихся тринитропроизводных **135-138.**



131-134 **135-138** **139-142**

Ar = Ph (131,135,139), *n*-MeC_6H_4 (132,136,140), *n*-ClC_6H_4 (133,137,141), *n*-$O_2NC_6H_4$ (134,138,142)

По этой схеме с высокими выходами получаются ДНСД **139,141.** При синтезе продукта **140** требуются более жесткие условия на стадии денитрации, что обусловлено, по-видимому, электронодонорным влиянием заместителя в бензольном кольце. Напротив, наличие NO_2 группы в ароматическом цикле соединения 138 способствует его самопроизвольному превращению в динитродиен **142.** Продукт **142** получен также и встречным синтезом путем нитрования соединения **139** азотной кислотой.

Динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида **139-142** образуются в виде смесей Z,E- и E,E-изомеров (общий выход 70-90%); в индивидуальном виде выделены г,Е-изомеры **139а,141а,142а** (Z-конфигурация э/сзо-циклической кратной связи). Строение этих соединений охарактеризовано комплексно с использованием методов ЯМР ^{1}Н, УФ, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Данные УФ спектров, характеризующиеся существенным уменьшением интенсивности полос при 260-290 нм (б ~ 7000) и 340-360 нм (е ~ 10000) по сравнению с модельными 1,4-динитро-1,3-бутадиенами ($X^{\wedge}$ ~ 280 нм, е ~ 13000) и 2тбензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидами ($A._{max}$ ~ 370 нм, е ~ 20000), указывают на ослабление электронной проводимости в динитросульфодиеновой системе соединений **139а,140,141 а,142а,** обусловленное их стерической загруженностью.

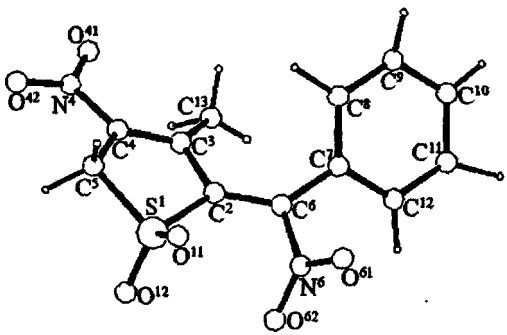


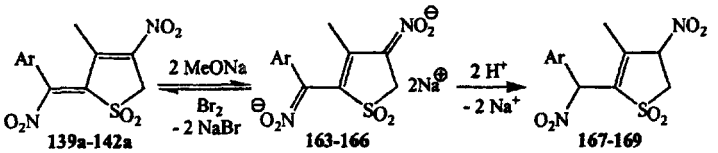
Рис. 6. Геометрия молекулы Z,E-изомера 3-метил-4-нитро-2-(1'-нитро-Г-фенил)метилен-3-тиолен-1,1-диоксида 139а в кристалле.

О нарушении копланарности молекул изучаемых объектов свидетельствуют и результаты исследования пространственного строения простейшего представителя ряда **139а** методом РСА. Конформация гетероцикла этого вещества представляет собой конверт с выводом из плоскости атома серы на 15.4° (рис. 6). Стерическая напряженность молекулы преодолевается выводом из плоскости *экзо*-циклической кратной связи нитрогруппы и бензольного кольца на 50.8° и 41.9° соответственно.

3.2. Свойства динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида

Высокоэлектронодефицитные, жестко фиксированные 1,4-динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида **139-142** активно взаимодействуют с электронодонорными реагентами по двум конкурирующим направлениям. Первый маршрут реагирования (А) - электронный перенос, второй (В) - нуклеофильные реакции, протекающие по пути AD_N ИЛИ S_NV_{in}; предпочтительность направлений в значительной мере определяется восстановительными свойствами реагента.

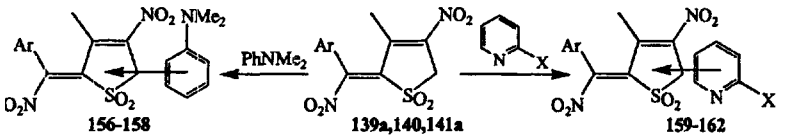
По пути электронного переноса протекает взаимодействие ДНСД **139-142** с метилатом натрия, в результате чего исследуемые вещества превращаются в дианионы соответствующих динатриевых солей **163-166.** Соединения **163-166,** как и аналогичные соли линейных 1,4-динитродиенов, при окислении бромом регенерируют исходные ковалентные формы **139-142,** а при протонировании превращаются в динитропроизводные **167-169.**



Ar = Ph (139a,163,167), *n*-MeC$_6$H$_4$ (140,164,168), *n*-ClC$_6$H$_4$ (141a,165,169), *n*-O$_2$NC$_6$H$_4$ (142a,166)

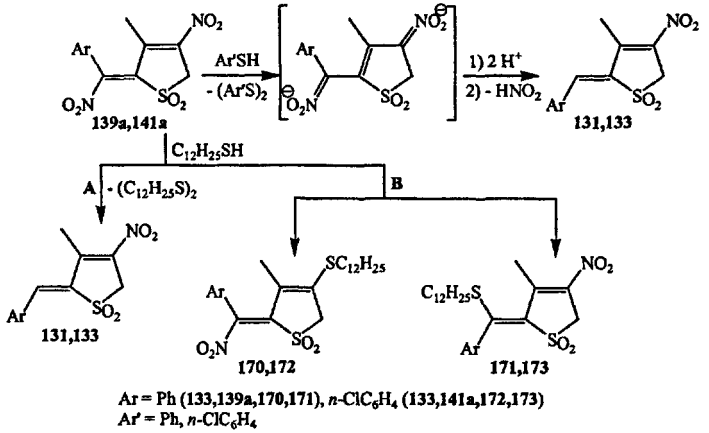
Ar = Ph (139a,163,167), и - M e C ^ (140,164,168), *n*-C\C$_6$H$_4$ (141a,165,169), »-O$_2$NC$_6$H$_4$ (142a,166)

Другой вариант реализации окислительных свойств динитросульфодиенов **139-142** проявляется в реакциях с N,N-диметиланилином, пиридином, а-пиколином. Эти процессы приводят к образованию молекулярных комплексов **156-162,** в которых жестко фиксированная структура динитросульфодиена выполняет роль акцептора. Способность ДНСД **139a-142a** образовывать комплексные соединения, не наблюдаемая у линейных 1,4-динитробутадиенов, обусловлена, по-видимому, наличием жесткофиксированной гетероциклической структуры, стерически благоприятствующей донорно-акцепторным взаимодействиям.

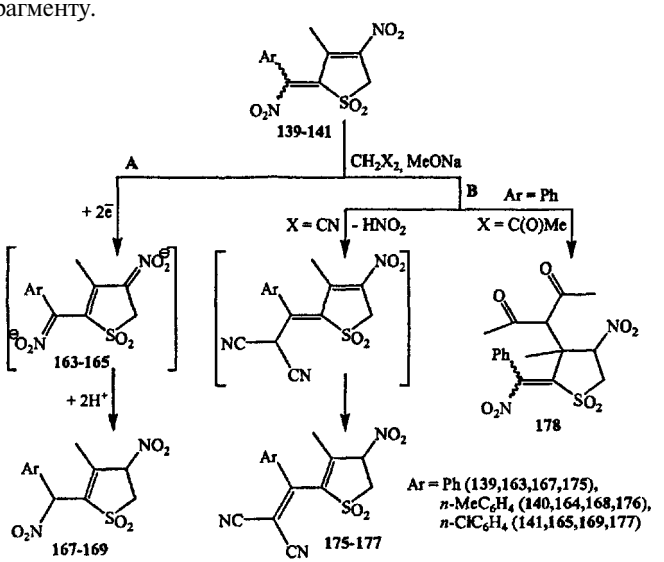


Ar = Ph (139a,156): X = H (159), Me (161);
Ar = *n*-MeC$_6$H$_4$ (140,157);
Ar = *n*-ClC$_6$H$_4$ (141a,158): X = H (160), Me (162)

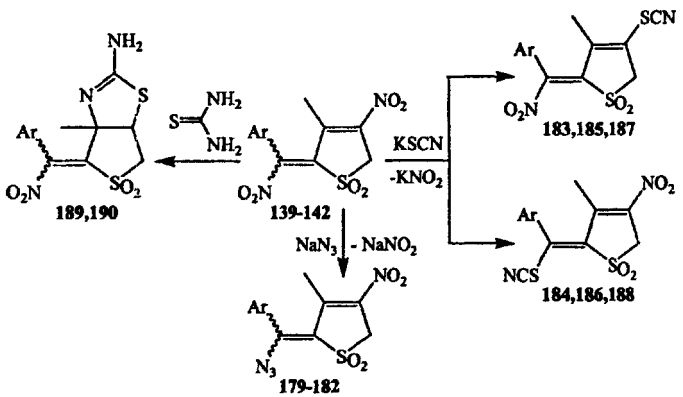
Реакции электронного переноса преобладают и при взаимодействии динитросульфодиенов **139,141** с легко окисляемыми реагентами - ароматическими тиолами, в результате чего арилтиолы окисляются до диарилдисульфидов, а соединения **139,141** превращаются в мононитросульфодиены **131,133.** При взаимодействии с менее склонным к окислению додекантиолом ДНСД **139,141** проявляют преимущественно свойства электронодефицитных ненасыщенных систем, поэтому доминирующими становятся процессы S_NV_{in} (направление В), протекающие по *эндо-* и экзо-циклическим нитровинильным фрагментам и приводящие к образованию алкилтионитросульфодиенов в виде смесей структурных изомеров **170** и **171,172** и 173.



Так же по двум конкурирующим маршрутам протекает и взаимодействие соединений 139-141 с представителями СН-кислот (малонодинитрил и ацетилацетон) в присутствии оснований. Результатом окислительно-восстановительного процесса А, инициируемого находящимся в растворе метилатом натрия, является образование динитропроизводных 167-169. Развитие направления В в реакции с ацетилацетоном идет по пути Ad_n и завершается синтезом соединения 178, а в случае малонодинитрила приводит к веществам 175-177, которые являются результатом изомеризации первоначально образующихся продуктов винильного замещения по экзо-циклическому нитроэтеновому фрагменту.



Селективно по пути нуклеофильного винильного замещения протекает взаимодействие динитросульфодиенов **139-142** с нуклеофилами, характеризующимися высокими значениями потенциалов ионизации - азидом натрия, роданидом калия и тиомочевиной. В реакции с азидом натрия нуклеофильная атака осуществляется по экзо-циклическому нитроэтеновому фрагменту соединений **139-142** и завершается синтезом 2-(1'-азидо-Г-арил)метилен-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов **179-182.**



Ar = Ph (139,179,183,184,189), *n*-MeC_6H_4 (140,180), *n*-ClC_6H_4 (141,181,185,186,190), *n*-$O_2NC_6H_4$ (142,182,187,188)

При взаимодействии ДНСД **139,141,142** с роданидом калия избирательность нуклеофильной атаки по *экзо-* и эндо-нитроэтеновым фрагментам не соблюдается, вследствие чего образуются смеси изомерных циантионитросульфодиенов **183-188.** В реакции с тиомочевиной процесс S_NV_{in} по *эндо*-циклическому нитросгеновому фрагменту нитросульфоленового кольца диенов **139,141** сопровождается дальнейшей гетероциклизацией с образованием бициклических структур **189,190.**

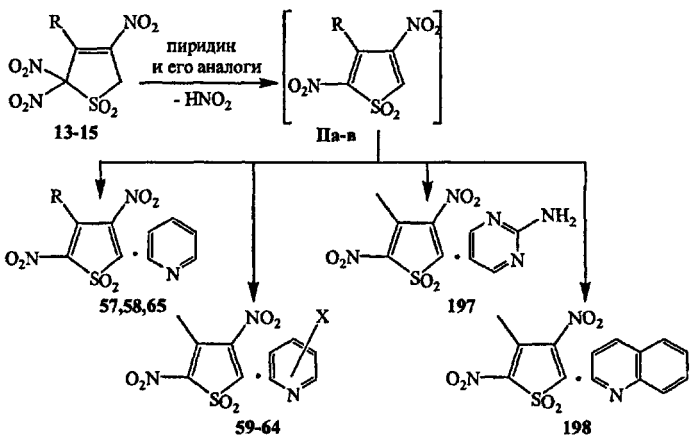
В целом, 1,4-динитродиены ряда тиолен-1,1-диоксида, легко получаемые путем нитрования 2-бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов и последующего элиминирования HNO_2, явились стерически напряженными высокоэлектронодефицитными субстратами, способными, как и их линейные аналоги, вступать в реакции электронного переноса, нуклеофильного присоединения и винильного замещения. Вместе с тем, несимметричное строение динитродиеновой системы обусловливает увеличение числа реакционных центров и расширение диапазона синтетических возможностей изучаемых веществ по сравнению с известными алифатическими 1,4-динитродиенами. Существенно, что наличие жесткофиксированного гетероциклического фрагмента с дополнительной электроноакцепторной функцией обеспечивает повышенную склонность динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида к донорно-акцепторным взаимодействиям, проявляющуюся в формировании ими устойчивых молекулярных комплексов с эффективными донорами.

4. Молекулярные комплексы 2,4-динитротиофен-1,1-диоксида

Тиофен- и тиолен-1,1-диоксиды являются родственными группами соединений, их взаимопревращения широко используются при синтезе труднодоступных представителей данных рядов. Наглядным примером такой генетической взаимосвязи является получение на основе ТНТД **13-15** 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов в составе МК с пиридином и его замещенными. Кристаллический молекулярный комплекс ДНТфД-Ру и его аналоги представляют интерес как устойчивые образования, содержащие в своем составе структуру нового высокореакционноспособного полинитрогетероциклена - 2,4-динитротиофен-1,1-диоксида. Кроме того, доступность и стабильность этих МК делает их интересными объектами для изучения свойств такого малоисследованного класса веществ как органические комплексы гетероциклических полинитросоединений.

4.1. Синтез и строение молекулярных комплексов 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов с пиридином и его аналогами

В отличие от классических молекулярных комплексов, получаемых путем непосредственного смешения донора и акцептора, МК **57-65,197,198** являются вторичными продуктами взаимодействия 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов **13-15** с азотистыми гетероциклами ряда пиридина. Как уже отмечалось (разд. 1.2), эти реакции протекают в мягких условиях и сопровождаются интенсивным темно-бурым окрашиванием реакционного раствора. Предполагаемая схема процесса включает стадию элиминирования азотистой кислоты от исходного тринитротиолендиоксида **13-15** и последующее формирование МК **57-65,197,198** при участии образующихся 2,4-динитротиофен-1,1-диоксидов **Па-в.**



R = H (13,IIa,57), Me (14,IIб,58), Cl (15,IIв,65)
X = 2,3,4,5,6-D (59), 2-Me (60), 4-Me (61), 3-CO_2H (62), 2-NH_2 (63), 4-NH_2 (64)

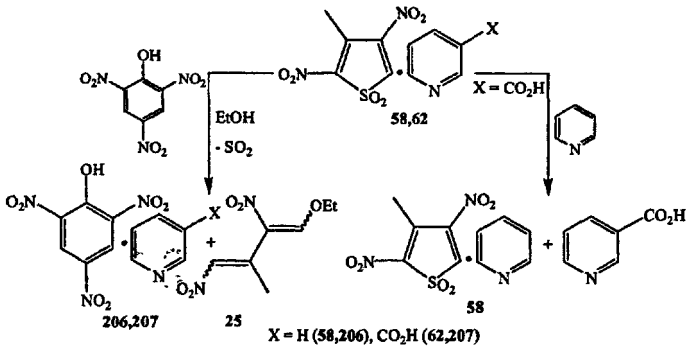
Устойчивость полученных молекулярных комплексов зависит от характера заместителя в кольце динитротиофен-1,1-диоксида и от структуры донорной компоненты. Варьирование азотсодержащих гетероциклов в реакции с тринитротиолеядиоксидом **14** показало, что именно производные пиридина и пиримидина, содержащие в различных положениях цикла метильную, карбоксильную или аминогруппы, а также хинолин способствуют селективной трансформации соединения **14** в 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид **116** и формируют с ним устойчивые молекулярные комплексы **58-64,197,198.** Вместе с тем, некоторые замещенные пиридина (3-аминопиридин, 2-амино-5-хлорпиридин) не образуют кристаллические МК при взаимодействии **с** ТНТД **14,** хотя и в этих случаях электронные спектры реакционных растворов фиксируют ГШЗ при 435-440 нм, соответствующие молекулярным комплексам **199,200.**

МК 57-65,197,198 представляют собой порошкообразные вещества желто-оранжевого цвета, растворимые в ДМСО и ДМФА; их строение принято на основании спектральных характеристик и подтверждено данными элементного анализа. О комплексной природе продуктов свидетельствует наличие в их электронных спектрах интенсивных полос переноса заряда с λ_{max} 440-445 нм (е ~ 23000-32000). Спектры ЯМР ^{1}Н МК **57-65,197,198** фиксируют сигналы протонов донорной и акцепторной компонент в соотношении 1:1, при этом также наблюдается слабопольное смещение всех сигналов протонов комплексной системы. Однако в растворе трифторуксусной кислоты сигналы протонов ДНТфД **116** имеют обычное положение, что связано, по-видимому, **с** нарушением донорно-акцепторных взаимодействий в кислой среде.

4.2. Свойства молекулярных комплексов типа 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид • пиридин

Органические молекулярные комплексы с переносом заряда представляют интерес как первичные нековалентные образования, предшествующие дальнейшим химическим превращениям. Некоторые комплексные аддукты являются стабильными соединениями и могут использоваться в качестве химических реагентов. В этой связи представлялось целесообразным рассмотреть синтетические возможности МК 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида.

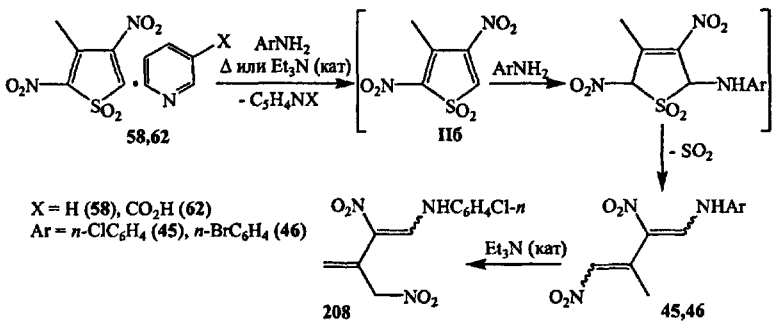
Молекулярные комплексы **57-62,64,197,198** оказались достаточно устойчивыми к действию многих полярных растворителей, за исключением ТФУ. На примере соединения **62** показана возможность замены донорной или акцепторной компоненты комплекса в растворе этанола. В частности, при длительной выдержке продукта 62 в присутствии избытка пиридина происходит замена донора (никотиновой кислоты на пиридин), завершающаяся выделением более устойчивого комплекса 58. Еще легче осуществляется замещение акцепторной компоненты в комплексах **58,62** на молекулу пикриновой кислоты с образованием известных пикратов 206,207; высвобождающийся при этом 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид **116** подвергается алкоксилированию с последующим раскрытием гетероцикла.



В связи с тем, что попытки выделить 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид **116** из комплексов **58-64,197,198** в свободном состоянии не увенчались успехом, изучена возможность использования этих веществ в качестве синтетических предшественников, поставляющих структуру динитротиофен-1,1-диоксида в момент реакции. Оказалось, что в условиях, обеспечивающих ослабление донорно-акцепторных взаимодействий между компонентами комплексов (в растворе ТФУ, при нагревании или под действием оснований), соединения **58,62** способны генерировать *in situ* высокореакционноспособную структуру ДНТфД Пб, активность которого ярко проявилась в реакциях с аминами и диенофилами.

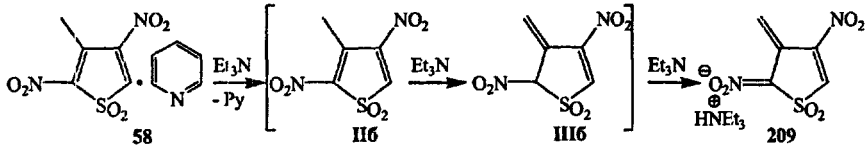
Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие молекулярных комплексов **58,62** с аминами может протекать по двум направлениям: 1) аллил-винильная изомеризация 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида Пб, завершающаяся синтезом аммонийных 4-метилен-3-нитро-1,1-диоксо-2-тиоленил-5-нитронатов (маршрут А); 2) нуклеофильное присоединение по динитродиеновой системе ДНТфД Пб, сопровождающееся десульфонилированием и приводящее к аминодинитробутадиенам (маршрут В); предпочтительность маршрутов определяется основностью нуклеофила.

При нагревании (55-60°С) соединения **58,62** реагируют с первичными ароматическими аминами (n-хлор- и n-броманилином) по пути В с образованием 1-ариламино-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиенов **45,46.**

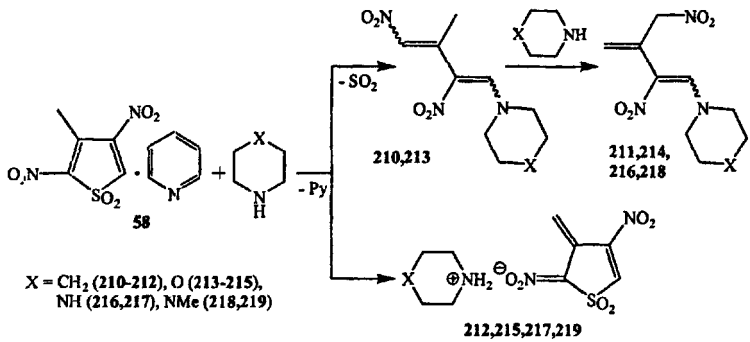


В присутствии каталитических количеств триэтиламина (ТЭА) реакция комплекса **58** с n-хлоранилином идет при 20°С; в результате выделяется смесь изомерных аминодинигродиенов **45** и **208,** последний из которых является продуктом изомеризации под действием ТЭА первоначально образующегося диена **45.**

С избытком ТЭА взаимодействие МК **58** протекает по альтернативному маршруту А. Диссоциация комплекса сопровождается изомеризацией 3-метил-2,4-динитротиофендиоксида **116** в экзо-форму Шб, выделяющуюся в виде триэтиламмониевой соли **209.**

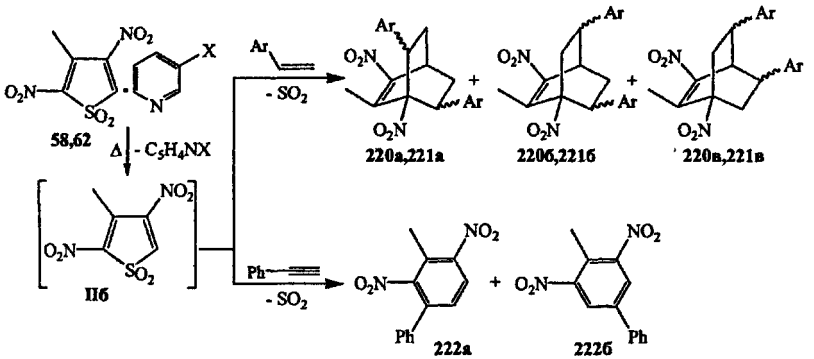


Оба конкурирующих маршрута (А и В) реализуются в реакциях МК **58** с высокоосновными протонсодержащими азотистыми гетероциклами (пиперидин, морфолин, пиперазин и N-метилпиперазин). В результате образуются многокомпонентные смеси, включающие 1-пиперидино-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиен **210,** 1-пиперидино-2-нитро-3-нитрометил-1,3-бутадиен **211** и пиперидиний 4-метилен-3-нитро-1,1-диоксо-2-тиоленил-5-нитронат **212,** а также аналогичные структуры, содержащие остаток морфолина **213-215,** пиперазина 216,217 и N-метилпиперазина **218,219.** Из полученных смесей в индивидуальном виде выделены вещества **211,212,214-219.** Отсутствие среди образующихся продуктов 1-пиперазино- и 1-(N-метилпиперазино)-3-метил-2,4-динитро-1,3-бутадиенов связано, по-видимому, с их полной изомеризацией в структуры **216,218.**



Молекулярные комплексы **58,62** генерируют s-цис-фиксированную диеновую систему 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида Пб и в условиях реакции Дильса-Альдера с обращенным электронным характером. Взаимодействие со стиролом и л-метоксистиролом (100°С) сопровождается хелетропным десульфонилированием и завершается образованием изомерных аддуктов *бис*-присоединения 220а-в,221а-в. В случае фенилацетилена диеновый синтез

(70°С) сопровождается ароматизацией и приводит к соответствующим динитропроизводным дифенила **222а,б.**



X = H (58), CO_2H (62); Ar = Ph (220а-в), *n*-$MeOC_6H_4$ (221а-в)

Таким образом, изучаемые МК оказались синтетическим эквивалентом, т.е. удобной «формой хранения» и генерирования *in situ* нового высокореакционноспособного гетероциклического полинитросоединения - 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида, проявляющего ярко выраженные свойства *s-цис*-фиксированных динитродиеновых систем (нуклеофильное присоединение аминов, реакции диенового синтеза с обращенным электронным характером), алкилзамещенных тиофен-1,1-диоксидов (реакции изомеризации) и полинитросоединений (электронный перенос, солеобразование).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и исследованы закономерности химического поведения новых типов функционализированных производных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов: 2,2,4-тринитро- и 2-галоген-2,4-динитро-3-тиолен-1,1 -диоксидов, структурно изомерных хлор-, бром- и иоднитротиолендиоксидов, а также динитродиеновых систем ряда тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов.

2. Комплексно с использованием физико-химических методов (спектроскопия ИК, УФ, ЯМР ^1H, ^{13}C, рентгеноструктурный анализ, порошковая дифракция) и квантово-химических расчетов (программный комплекс GAUSSIAN-98w) охарактеризованы структуры основных представителей изучаемых групп соединений и найдены особенности строения, определяющие специфику их реакционной способности.

3. Предложены методы синтеза 3-замещенных 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов (R = H, Me, Cl,) на основе реакций нитрования 3-тиолен-, 4-нитро-3- и -2-тиолен-, а также 2-оксимино-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов. Показано, что 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид является наибо-

лее препаративно доступным представителем этого ряда.функционализированных нитротиолен-1,1 -диоксидов.

4. Впервые систематически исследована химия 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов - принципиально нового типа гетероциклических полинитросоединений. Показано, что оригинальная комбинация динитросульфометильного и нитровинильного блоков в полифункциональной системе тринитротиолендиоксидов обуславливает их высокую активность по отношению к нуклеофилам и открывает возможность многопланового реагирования по трем конкурирующим направлениям: 1) электронный перенос; 2) элиминирование HNO_2; 3) взаимодействие по нитроэтеновому фрагменту. Вариабельность основных маршрутов расширяется за счет легко протекающих вторичных превращений промежуточных продуктов (десульфонилирование, комплексообразование, гетероциклизация). Предпочтительность направлений и глубина реакций определяются природой реагента и характером заместителя в гетероцикле.

5. Выявлены основные закономерности реакции хлорирования, бромирования и иодирования 3-замещенных 1,1-диоксо-3-тиоленил-4-нитронатов (R = Me, C1, ариламино, морфолино), позволяющие целенаправленно получать разнообразно построенные моно- и дигалогеннитротиолен-1,1 -диоксиды. Установлено, что электрофильное галогенирование по C^2, C^4 атомам тиоленилнитронатного аниона может сопровождаться последующими превращениями - прототропной изомеризацией и повторным галогенированием моногалогеннитротиолендиоксидов; глубина реакции и ее селективность определяются природой галогена и заместителя в гетероцикле субстрата.

6. Показано, что сочетание в пятичленном ненасыщенном гетероцикле атома галогена, NO_2 и SO_2 групп приводит к повышенной лабильности галогеннитротиолендиоксидов, способных претерпевать галогено- и прототропные перегруппировки. На основании квантово-химических расчетов структурных и энергетических параметров изомерных галогеннитротиолен-1,1-диоксидов предложено обоснование чрезвычайно мягких условий их прототропной изомеризации.

7. Открыта реакция типа «Танец галогена» в ряду бромнитротиолендиоксидов, специфика которой заключается в сочетании галогено- и прототропных миграций. Впервые обнаружены необычно мягкие условия таких перегруппировок, что объяснено наличием в молекулах изучаемых веществ подвижного атома водорода, электроположительного брома и протеканием процесса через энергетически выгодный резонансно-стабилизированный тиоленилнитронатный анион. На примере метилзамещенных представителей ряда выявлены основные закономерности наблюдаемых превращений:

• перегруппировки бромнитротиолендиоксидов стимулируются полярными растворителями (DMSO, ацетонитрил и др.);

• трансформации 2-бром-4-нитро-3- и 4-бром-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксидов протекают по общей схеме, приводящей к продуктам изомериза-

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 300 акт

ции и диспропорционирования - 2-бром-4-нитро-2-, 2,4-дибром-4-нитро-2-, а также 4-нитро-2- и -3-тиолен-1,1-ДИОКсидам;

• наибольшую склонность к перегруппировкам в ря,;ту изомерных бром-нитротиолендиоксидов проявляет 2-бром-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид.

8. Предложен простой метод получения 1,4-динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида (3-метил-4-нитро-2-(1-нитро-1-арил)метилен-3-гиолен-1,1-диоксидов), включающий стадии 1,4-присоединения N_2O_4 к молекулам 2-бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов и последующего элиминирования HNO_2.

9. Систематически исследованы свойства s-транс-фиксированных 1,4-динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида (динитробензилидентиолен-1,1-диоксидов). Установлено, что особенность химического поведения этих высокоэлектронодефицитных систем заключается в повышенной чувствительности к восстановительным свойствам реагентов, определяющей предпочтительность взаимодействия с нуклеофилами по одному из конкурирующих направлений - электронного переноса или нуклеофильных реакций (AD_N, S_NV_{in}). Показано, что наличие жесткофиксированного гетероциклического фрагмента с дополнительной электроноакцепторной функцией (SO_2) обеспечивает повышенную склонность динитросульфодиенов к донорно-акцепторным взаимодействиям по сравнению с линейными аналогами, что проявляется в формировании ими устойчивых МК с эффективными донорами.

10. Изучены свойства молекулярных комплексов типа 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид»пиридин, получаемых на основе взаимодействия тринитротиолен-1,1 -диоксидов с пиридином и его аналогами. Показано, что эти вещества являются удобной «формой хранения» и генерирования *in situ* оригинального высокореакционноспособного полинитросоединения — 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида, химическое поведение которого определяется свойствами s-цис-фиксированной 1,3-динитродиеновой системы (нуклеофильное присоединение аминов, диеновый синтез с обращенным электронным характером), алкилзамещенного тиофен-1,1-диоксида (изомеризация) и полинитрогетероцикла (электронный перенос, солеобразование).

11. Богатые синтетические возможности и препаративная доступность основных групп функционализированных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов позволяют рассматривать эти вещества в качестве исходных реагентов для синтеза труднодоступных алифатических и гетероциклических структур; выявленные закономерности их химических превращений могут быть использованы при прогнозировании свойств структурноподобных и родственных соединений.

12. В целом, проведенное исследование показало, что галогеннитро» и полинитротиолен(тиофен)-1,1-диоксиды являются новыми полифункциональными системами, проявляющими свойства сильных окислителей (в реакциях с основаниями-восстановителями) и активных электрофилов (в реакциях Ad_N, S_NV_{in}с N-, S- и О-нуклеофайлами): Вместе с тем, своеобразие структуры каж-

дого типа изучаемых объектов привносит комплекс оригинальных свойств (многоплановость химического поведения ТНТД, галогено- и прототропные перегруппировки ГНТД, избирательность реагирования ДНСД, формирование устойчивых МК ДНТфД), углубляющих теоретические представления о химии полинитро-, галогеннитросоединений, тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов.

Основные результаты диссертации опубликованы в монографии:

1. *Ефремова И.Е., Берестовщкая В.М.* Функционализированные производные нитротиолен-1,1-диоксида / СПб: изд-во РГПУ им. А.ИГерцена, 2004. 106 с. (6.63/3.32 п.л.)

в обзорах и оригинальных статьях:

2. *Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Берестовщкая В.М.* Полинитропроизводные ряда тиолен-1,1-диоксида // Известия РГПУ. 2002. № 3(4). С. 104-117 **(обзорная статья).** (1.5/0.5 п.л.)

3. *Efremova I.E., Berestovitskaya KM.* Synthesis and chemical properties of polynitro- and halonitrothiolene 1,1-dioxides // Targets in Heterocyclic Systems. 2003. Vol. 7. P. 278-293 **(обзорная статья).** (2/1 п.л.)

4. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовщкая В.М.* Катионоидные галогенотропные перегруппировки и их применение в органическом синтезе // Известия РГПУ. 2004. № 4 (8). С. 94-117 (обзорная статья). (2.5/1 п.л.)

5. *Берестовщкая В.М., Бундуле М.Ф., Блейделис Я.Я., Ефремова И.Е.* Синтез и изучение молекулярной и кристаллической структуры 4-нитро-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксида // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 1182-1185. (0.5/0.125 п.л.)

6. *Ефремова И.Е, Берестовщкая В.М., Перекалин В.В.* Метод синтеза оксимов нитротиоленон-1,1-диоксидов // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 4. С. 890-891. (0.25/0.08 п.л.)

7. *Берестовщкая В.М., Титова М.В., Ефремова И.Е, Перекалин В.В.* Ди- и тринитротиолен-1,1-диоксиды // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. П. С. 2463-2464. (0.25/0.06 п.л.)

8. *Ефремова НЕ., Берестовщкая В.М.* Особенности реагирования 4-нитро-3-хлор-2- и 3-тиолен-1,1диоксидов с нуклеофилами // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 5. С. 1140-1141. (0.25/0.125 п.л.)

9. *Берестовщкая В.М., Бундуле М.Ф., Блейделис Я.Я., Ефремова И.Е.* Реакция 4-нитро-3-хлор-3-тиолен-1,1-диоксида с аминами и его молекулярно-кристаллическая структура // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 2. С. 375-381. (1/0.25 п.л.)

10. *Ефремова И.Е., Берестовщкая В.М.* Синтез, строение и реакционная способность 4-нитро-3-хлор-2- и 3-тиолен-1,1-диоксидов // Современные проблемы органических соединений. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, гЛебоксары № 1097-XII-86; реферат опубл. в "Библ. указ.", 1987, № 1, с. 182, ч. 1, с. 83-88. (0.75/0.37 п.л.)

11. *Поздняков В.П., Ратовский ГЛ., Чувашев Д.Д., Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е.* Замещенные 4-нитро-3-фениламино(фенилтио)-3-тиолен-1,1-диоксидов и эффекты сопряжения в них // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 176-185.(1.25/0.25 п.л.)

12. *Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., Демьянов А.В.* Аминонитротиолен-1,1 -диоксиды // Межвуз. сб. научных трудов "Методы синтеза, строение и химические превращения нитросоединений". Л., 1991. С. 21-30. (1.25/0.5 п.л.)

13. *Ткачев В.В., Атовмян И.О., Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е.* Синтез и строение 2-(О-а-тетрагидрофурилимино)-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида // Ж. Структ. Хим. 1992. Т. 33. Вып. 5. С. 103-108. (0.75/0.2 п.л.)

14. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Трухин Е.В., Беркова Г.А.* Изомерные превращения в ряду замещенных 4-нитро-2- и 3-тиолен-1,1-Диоксидов //ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 2. С. 368-376. (1.2/0.3 п.л.)

15. *Хлытпин А.Л., Ефремова И.Е, Берестовицкая В.М.* Синтез хиноксалинов на основе полинитротиолен-1,1 -диоксида // ЖОрХ. 1994. Т. 30. Вып. 9. С. 1434-1435. (0.25/0.08 п.л.)

16. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хпытин А.Л., Беркова Г.А., Поздняков В.П., Гамазин Д.А. 2*,2,4-Тринитро-3-метил-3-тиолен-1,1-диоксидв реакциях с пиридином и его аналогами // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 152-153. (0.25/0.04 п.л.)

17. *Ефремова И.Е, Хпытин А.Л., Беркова ГА., Берестовицкая В.М.* 2,2,4-Тринитро-3-метил-3-тиолен-1,1-диоксид как новый представитель полинитросоединений//ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 150-151. (0.25/0.06 п.л.)

18. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хпытин А.Л., Лапшина Л.В.* 3-Метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид в реакциях с третичными жирно-ароматическими аминами // ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 8. С. 1258-1259. (025/0.06 п.л.)

19. *Ефремова И.Е., Хпытин АЛ., Берестовицкая В.М., Лапшина Л.В., Гамазин Д.А.* Новые методы синтеза 3-метил-2,2,4-тринитротиолен-1,1-диоксида //ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 10. С. 1596-1597. (0.25/0.05 п.л.)

20. *Ефремова И.Е, Берестовицкая В.М., Лапшина Л.В., Фельгендлер А.В., Непомнящая КБ.* Метод синтеза простейшего представителя ряда тринитротиолен-и-диоксидов // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1117-1118. (0.25/0.05 п.л.)

21. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Пивоваров А.Б., Лапшина Л.В, Непомнящая Н.Б.* Синтез 1,3-бис(ариламино)-2,4-динитро-1,3-бутадиенов // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1119-1120. (0.25/0.05 п.л.)

22. *Ефремова И.Е, Абзианидзе В.В., Берестовицкая В.М.* 2-Тиоленил-4-нитронаты. Синтез, строение и взаимодействие с бромом // Межвуз. сб. научных трудов «Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот». СПб, изд-во РГПУ им.А.И.Герцена. 1999. С. 28-32. (0.32/0.11 п.л.)

23. *Лапшина Л.В., Ефремова И.Е, Берестовицкая В.М., Непомнящая Н.Б.* Синтез и общая характеристика молекулярных комплексов 2,4-динитротиофен-1,1-диоксида // Межвуз. сб. научных трудов «Синтез, строе-

ние и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот». СПб, изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 1999. С. 33-39. (0.5/0.13 п.л.)

24. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хлытин А.Л., Беркова Г.А.* Синтез и строение 1-ариламино-2,4-динитро-1,3-бутадиенов // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 4. С. 592-598. (0.25/0.06 п.л.)

25. *Лапшина Л.В., Ефремова И.Е., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М.* Молекулярные комплексы 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида в реакциях диенового синтеза // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1039-1040. (0.25/0.06 п.л.)

26. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М.* Синтез бромнитротиолен-1,1 -диоксидов // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1037-1038. (0.25/0.06 п.л.)

27. *Ефремова И.Е., Бортников СВ., Берестовицкая В.М.* Метод синтеза динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1 -диоксида // ЖОХ. 2001 Т. 71. Вып. 6. С. 1047-1048. (0.25/0.08 п.л.)

28. *Бортников СВ., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.* Галогенирование 2-арилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов // ХГС. 2001. № 6. С. 840-841. (0.25/0.08 п.л.)

29. *Берестовицкая В.М., Литвинов И.А., Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Криволапое Д.Б., Губандуппин А.Т.* Галогенпроизводные 2,4-динитротиолен-1,1-диоксидов: синтез и строение // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 1189-1197. (1.2/0.2 п.л.)

30. *Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Садиков К.Д., Берестовицкая В.М.* Азотистые гетероциклы ряда пиридина в реакциях комплексообразования с 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксидом // В кн. "Азотистые гетероциклы и алкалоиды". М,, "Иридиум-пресс". 2001. Т. 2. С. 106. (0.063/0.015 п.л.)

31. *Лапшина Л.В., Ефремова И.Е, Беркова Г.А., Берестовицкая В.М., Шеремет Е.А.* Особенности реакций пиперидина и его аналогов с 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксидом // В кн. "Азотистые гетероциклы и алкалоиды". М., "Иридиум-пресс". 2001. Т. 2. С. 182. (0.063/0.015 п.л.)

32. *Ефремова И.Е., Бортников СВ., Берестовицкая В.М.* Метод синтеза азидо- и аминонитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида // ХГС. 2002. № 10. С. 1464-1465. (0.25/0.08 п.л.)

33. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Бортников СВ., Литвинов И.А., Катаева О.Н.* Синтез и строение динитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 2035-2041. (0.75/0.15 п.л.)

34. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовицкая В.М.* Галогено- и прототропные превращения в ряду бромнитротиолен-1,1-диоксидов // ХГС. 2002. № 8. С. 1153-1155. (0.4/0.125 п.л.)

35. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Беляков А.В., Тафеенко В.А., Абакумов А.М., Чернышев В.В.* Синтез и структура 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1Д-диоксида//ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 465-470. (0.75/0.125 п.л.)

36. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Свенсон Д., Бартак Д., Берестовицкая В.М.* Синтез и строение бромнитротиолен-1,1-диоксидов // ЖОХ. 2003 Т. 73. Вып. 4. С. 685-690. (0.75/0.15 п.л.)

37. *Strauss L.H., Abzianidze V.V., Berestovitskqya V.M., Efremova I.E. 2*-Bromo-3-rnethyl-4-nitro-2-thiolen-l,l-dioxide // Acta Cryst. (2003). C59, o177-o178. (0.25/0.06 п.л.)

38. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е.* Новые поляфункциональные системы на основе нитросодержащих тиолен- и тиофен-1,1-диоксидов // В сб. «Кислород- и серусодержащие гетероциклы». Под ред. Карцева В.Г. М.: IBS PRESS, 2003. Т. 1. С. 180-184. (0.75/0.4 п.л.)

"Oxygen- and sulfur- containing heterocycles" Kartsev. V.G. Ed., Moscow: IBS PRES, 2003. Vol. 1. P. 174-178. (0.75/0.4 п.л.)

39. *Ефремова И.Е, Бортников СВ., Лапшина Л.В., Берестовицкая В.М.* Алкилтио- и циантионитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида // В сб. «Кислород- и серусодержащие гетероциклы». Под. ред. Карцева В.Г. М.: IBS PRESS, 2003. Т. 2. С. 86. (0.063/0.015 п.л.)

40. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E.* Dinitrosulfodienes of dihydrothiophene-1,1-dioxide series in reactions with nucleophiles // ARKIVOC. 2003. (xiii). P. 52-58. http://www/arkat-usa/org/ (1/0.5 п.л.)

41. *Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Шеремет Е.А. 2*-Галоген-2,4-динитротиолен-1,1-диоксиды в реакциях с пиридином // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 8. С. 1268-1269. (0.25/0.06 п.л.)

42. *Ефремова И.Е, Бортников СВ., Берестовицкая В.М.* Динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида в реакциях электронного переноса /У ХГС. 2003. № 8. С. 1267-1269. (0.375/0.125 п.л.)

43. *Efremova I.E., Abzianidze V.V., ElbertJ.E., Berestovitskaya V.M.* Bromonitrothiolene-l,l-dioxides in "Halogen dance" reaction // J. Sulfur Chem. 2004. Vol. 25(2-3). P. 89-94. (0.75/0.2 п.л.)

44. *Ефремова И.Е, Лапшина Л.В., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М.* Молекулярный комплекс «3-Метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид*пиридин» в реакциях с аминами // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 9. С. 1352-1357. (0.75/0.2 п.л.)

в материалах конференций:

45. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Trukhin E.V., Khlytin A.L.* Polynitrothiolene-l,l-dioxides. Methodes of preparation and interactions with amines // Abstracts of 16* International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS). Merseburg, Germany. 1994. P. 312. (0.063/0.015 п.л.)

46. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Khlytin A.L., Berkova G.A.* Syntesis and structure of l-arilamino-2,4-dinitro-3-metil-l,3-butadienes // Abstract} of 9th European Symposium on Organic Chemistry. Warszawa, Poland. 1995. P. 80. (0.063/0.015 п.л.)

47. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Khlytin A.L., Trukhin E.V.* The problem of regioselectiviti in the chemistry of nitrothiolene-1,1-dioxide // Abstracts of 15th International Congress of Heterocyclic Chemistry. Taipei, Taiwan. 1995. P. 01-016. (0.063/0.015 п.л.)

48. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Trukhin E.V., Berkova G.A.* Allylvinyl isomerization in the series of nitro-thiolen-1,1-dioxides // Abstracts of 15th In-

temational Congress of Heterocyclic Chemistry. Taipei, Taiwan. 1995. P. 01-017. (0.063/0.015 п.л.)

49. *Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Khlytin A.L., Berkova G.A.* Reactions of 3-methyl-2,2,4-trinitro-3-thiolen-l,l-dioxide with tertiary amines // Abstracts of the Xth European Symposium on Organic Chemistry. Basel, Switzerland. 1997. P. 56. № 014. (0.063/0.015 п.л.)

50. *Ефремова И.Е., Берестовщкая В.М., Хлытин А.Л.* 2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксиды в реакциях с нуклеофилами // В сб. трудов Междунар. Симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи", СПб. 1998. С.53. (0.063/0.02 п.л.)

51. *Лапшина Л.В., Ефремова И.Е., Берестовщкая В.М., Непомнящая КБ.* Комплексные соединения на основе 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксида // В сб. науч. трудов Междунар. Симпозиума по химии и применению кремний-, сера- и фосфорорганич. соед. «Петербургские встречи» (ISPCM-IV). СПб. 1998. С. 106. (0.063/0.015 п.л.)

52. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовщкая В.М.* Синтез изомерных моно и дибромнитротиолен-1,1-диоксидов // Тезисы Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы. Казань. 1999. С. 187. (0.063/0.02 п.л.)

53. *Берестовщкая В.М., Ефремова И.Е., Липина Э.С., Павлова З.Ф. II* Сероорганические соединения, содержащие нитрогруппу. // Тезисы Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы. Казань. 1999. С. 7. (0.063/0.015 п.л.)

54. *Ефремова И.Е., Бортников СВ., Берестовщкая В.М.* Синтез функционализированных производных 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов // В сб. науч. трудов Всероссийской конференции по химии гетероциклов, посвященной 85-летию со дня рождения А.Н. Коста. Суздаль. 2000. С. 179. (0.063/0.02 п.л.)

55. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Берестовщкая В.М.* Синтез моно- и дигалогенпроизводных нитротиолен-1,1-диоксидов. // В сб. науч. трудов 1ой Всероссийской конференции по химии гетероциклов, посвященной 85-летию со дня рождения А.Н.Коста. Суздаль. 2000. С. 178. (0.063/0.02 п.л.)

56. *Ефремова И.Е., Абзианидзе В.В., Садиков К.Д., Берестовщкая В.М.* Некоторые особенности реакций галогеннитротиолен-1,1-диоксидов с ариламинами // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума по химии органических соединений кремния и серы, посвященного 80-летию академика М.Г.Воронкова. Иркутск. 2001. С. 115. (0.063/0.015 п.л.)

57. *Бортников СВ., Ефремова И.Е., Берестовщкая В.М.* Динитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида в реакциях S_NVin // В сб. науч. Трудов Всероссийского симпозиума "Химия органических соединений кремния и серы", посвященного 80-летию академика М.Г.Воронкова. Иркутск. 2001. С. 116. (0.063/0.02 п.л.)

58. *Абзианидзе В.В., Ефремова И.Е., Садиков К.Д., Берестовщкая В.М.* Особенности электрофильного галогенирования 1,1-диоксотиоленил-4-

нитронатов // Труды международной конференции "Механизмы реакций и органические интермедиаты". СПб. 2001. С. 76. (0.063/0.015 п.л.)

59. *Абзианидзе В.В., Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.* Новые синтетические возможности солей нитротиолен-1,1-диоксидов // В сб. науч. трудов 4-го Междунар. симпозиума по химии и применению кремний-, сера- и фосфорорганич. соед. «Петербургские встречи» (ISPCM-IV). СПб. 2002. С. 147. (0.063/0.02 п.л.)

60. *Ефремова И.Е, Берестовицкая В.М.* Синтез и химия функционализированных производных нитротиолен- и нитротиофен-1,1-диоксидов // В сб. науч. трудов Междунар. Симпозиума по химии и применению кремний-, сера- и фосфорорганич. соед. «Петербургские встречи» (ISPCM-IV). СПб. 2002. С. 37. (0.063/0.03 п.л.)

Рентгеноструктурные исследования проведены совместно с И.АЛитвиновым (Казань, Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова), В.В. Чернышевым (Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова), Л. Страусе и Д. Бартаком (США, Университет Северной Айовы), Д. Свенсоном (США, Университет Айовы); квантово-химические расчеты - совместно с А.В.Беляковым (Санкт-Петербургский государственный технологический институт - технический университет), за что автор выражает им глубокую благодарность.

Особая благодарность автора своему учителю и научному консультанту настоящего исследования - профессору В.М. Берестовицкой.

Автор искренне признателен также А.Л. Хлытину, Л.В. Лапшиной, С В. Бортникову и В.В. Абзианидзе, принимавшим участие в этой работе на разных ее этапах.

Отпечатано готового оригинал-макета в НПФ «АСТЕРИОН».
Заказ № 238. 2,75 печ. л. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Тираж 100 экз. Подписано в печать 21.09.2004 г.
Санкт-Петербург, 193144, а/я 299, тел./факс (812) 275-73-00, 970-35-70

№21508'

РНБ Русский фонд

2005-4
19954