

На правах рукописи

Макаров Аркадий Глебович

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АЦИКЛИЧЕСКИХ
АЗАХАЛЬКОГЕНЕНОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ
АРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ И РОДСТВЕННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

02.00.03 — органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск — 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Зибарев Андрей Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Бардин Вадим Викторович ведущий научный сотрудник ФГБУН НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

доктор химических наук
Адонин Николай Юрьевич ведущий научный сотрудник ФГБУН Института Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Защита состоится «28» июня 2013 года в 9³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН — 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан « » мая 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета доктор химических наук

Т.Д. Петрова

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Одна из наиболее интересных тенденций современного развития органической химии — ее «все большее превращение в науку о ковалентно-связанных соединениях с включением различных элементов Периодической системы Д. И. Менделеева на основе полигетероатомности»¹ Особое внимание привлекают ациклические азатиены — π -сопряженные соединения $R-S_k-(N=S=N)_l-N=S=N-S_m-R$ ($k, m \in [0, 1], l = 0, 1, 2, \dots$), которые можно рассматривать как низкомолекулярные аналоги полимерного нитрида серы $(SN)_x$ — единственного аутентичного молекулярного металла и сверхпроводника. Эти вещества представляют интерес не только для фундаментальной химии, но и для материаловедения — как возможные компоненты функциональных молекулярных материалов. В этих соединениях атомы S(II) могут быть изоструктурно и изоэлектронно замещены атомами других халькогенов — Se(II) и Te(II), что приводит к новому обширному классу веществ — ациклическим азахалькогененам.

Среди рассматриваемых соединений наибольший интерес вызывают вещества с терминальными ароматическими группами, способными к π -сопряжению с халькоген-азотным фрагментом.

Общая особенность обсуждаемых соединений — π -избыточность: число π -электронов превышает число атомных центров, что приводит к частичному заполнению антисвязывающих π^* -МО, т.е. термодинамической дестабилизации, имеющей одним из следствий высокую реакционную способность. Однако, химические свойства ациклических азахалько-

¹ Коновалов, А. И. Органическая химия на рубеже веков — о чем думают, что говорят ведущие отечественные и зарубежные ученые — члены редколлегии Журнала органической химии // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37, № 4. С. i–ii.

генов, за исключением простейших из них — соединений $R-N=X=N-R$ ($X = S, Se$), практически не изучены.

В связи с этим создание методов синтеза, изучение строения и свойств протяженных ациклических азахалькогенов с терминальными ароматическими группами является актуальным для современной органической химии. При существующем состоянии развития этой области следующий логический шаг — углубленное исследование соединений $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$).

Цель работы — разработка методов синтеза ациклических азахалькогенов $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$) в углеводородном и фторуглеродном рядах, изучение их молекулярной структуры и первичное исследование реакционной способности, включая, в ряде случаев, промежуточных и родственных соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы состоит в том, что в ней в углеводородном и фторуглеродном рядах конденсацией ранее неизвестных халькогенилхлоридов с бис(триметилсилил)диимидом серы синтезированы новые азахалькогены $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$).

Экспериментальными и теоретическими методами изучена молекулярная структура азахалькогенов $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$) и впервые обнаружена их Z,E конфигурация в кристалле, подобная конфигурации макромолекул полимерного нитрида серы $(SN)_x$.

Впервые изучены химические свойства соединений $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$). В случае $X = Se$, при использовании разнообразных хлорирующих агентов получен 1,1-селендихлорид — первый представитель нового класса химических веществ, охарактеризованный РСА. Показано, что в гетерогенных условиях гидролиз

Ar-Se-N=S=N-Se-Ar приводит к Se-аналогам солей Бунте, охарактеризованным PCA, в том числе ранее неизвестным полифторированным производным. В отличие от этого, соединения Ar-S-N=S=N-S-Ar в изученных условиях гидролизу не подвергаются.

Таким образом, работа вносит оригинальный новый вклад в синтез и изучение свойств ациклических азахалькогенов с терминальными органическими группами — низкомолекулярных аналогов полимерного нитрида серы (SN)_x.

Кроме того, во фторуглеродном ряду новые диселениды ArSeSeAr — ранние исходные вещества в синтезе соединений Ar-Se-N=S=N-Se-Ar, были в три стадии превращены в ранее неизвестные несимметричные, т.е. хиральные, селеноксиды Ar-Se(=O)-Ar' — перспективные реагенты органического синтеза и лиганды для химии координационных соединений.

Всего синтезировано 34 новых соединения разных классов, данные PCA 12 веществ депонированы в Кембриджскую базу структурных данных.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты диссертации представлены на 6 национальных и международных конференциях: Успехи химии и комплексообразования (Москва, 2012), электронной конференции 1th Electronic Symposium on Selenium Chemistry, <http://eses1.chimfarm.unipg.it/documents/13.Zibarev%202%20.pdf>, VI Национальной кристаллографической конференции (Суздаль, 2011), Current topics in organic chemistry (Новосибирск, 2011), XV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул

(Петрозаводск, 2010), XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Челябинск, 2008).

Личный вклад автора состоит в планировании исследования, проведении всех химических экспериментов, обсуждении и интерпретации их результатов; обсуждении спектральной, расчетной и структурной информации; формулировке выводов и написании статей.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам Лаборатории физических методов исследования и Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН, и особую благодарность д.х.н. И. Ю. Багрянской, д.х.н. Ю. В. Гатилову за рентгеноструктурный и к.х.н. А. В. Алексееву (ИНХ СО РАН) за рентгенофазовый анализ синтезированных соединений; М. М. Шакирову за измерение температурной зависимости спектров ЯМР; проф. Ф. Блокхёзу (Антверпенский университет, Бельгия) за квантовохимические расчеты; к.х.н. В. И. Родионову, к.х.н. А. М. Максимову и П. В. Никульшину за предоставление некоторых исходных веществ и к.х.н. А. Ю. Макарову за повседневную помощь в работе и многочисленные полезные советы.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитированной литературы, включающего 269 источников, и двух приложений.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова и была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00361, 06-03-32229), Антверпенским университетом (проект BOF UA 22296), стипендией «Лучший

аспирант Российской академии наук» (2010–2011 гг.) Фонда содействия отечественной науке.

Основное содержание работы

1. Синтез и свойства исходных веществ

В настоящей работе исходя из соответствующих (гет)аренов 3-х стадийным одnoreактоным синтезом получены диселениды ArSeSeAr и дисульфид ArSSAr с углеводородными и фторуглеродными (гетеро)ароматическими заместителями — исходные вещества для синтеза целевых азахалькогененов $(\text{ArXN}=\text{})_2\text{S}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). На первом этапе полифторированные бензолы и пиридины **1–6** металлизировались *n*-бутиллитием при температуре -60°C и полученные производные без выделения вводились в реакцию с элементарным селеном (серой). Образовавшиеся литиевые соли (аза)аренхалькогенолов реакцией с элементарным йодом превращались в полифторированные ди(аза)арилдиселениды **8–13** и дисульфид **7** (схема 1).² Выходы аналитически чистых изолированных продуктов составляли от 41% (**7**) до 77% (**11**). Ранее соединения **7–13** известны не были. Строение соединений **11** и **12** подтверждено РСА (рис. 1).

Действием элементарного хлора на дисульфид **7** синтезирован сульфенилхлорид **14**, и показано, что избыток хлора не приводит к образованию трихлорорганил- λ^4 -сульфана ArSCl_3 .

Показано, что, в отличие от углеводородных аналогов, при пропуске избытка хлора через раствор полифторированных диселенидов **8–13** образования соответствующих ArSeCl_3 не наблюдается, а происходит количественное образование ArSeCl **15–19** (схема 1). Выходы изолирован-

² Нумерация соединений в автореферате соответствует нумерации в диссертации

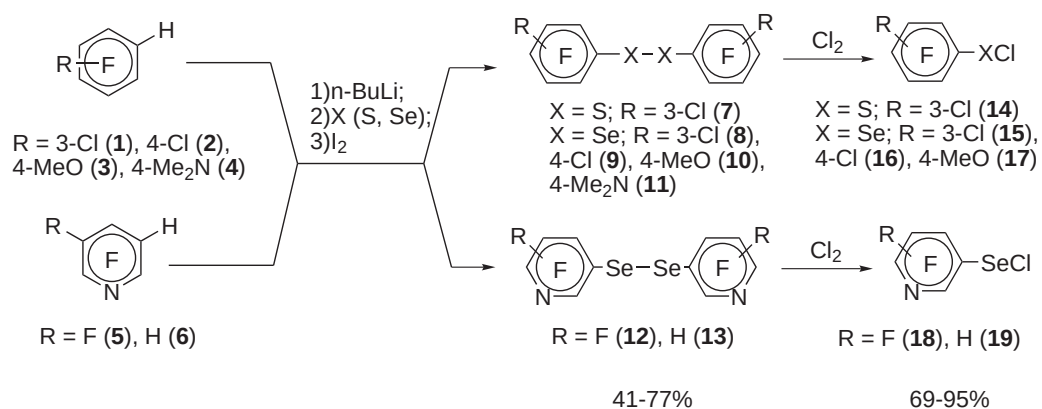


Схема 1. Синтез соединений ArXXAr и ArXCl , ($\text{X} = \text{S, Se}$).

ных продуктов составляли от 69% (**15**) до 95% (**16**). Ранее соединения **14–20** известны не были. Структура соединения **18** подтверждена РСА (рис. 1).

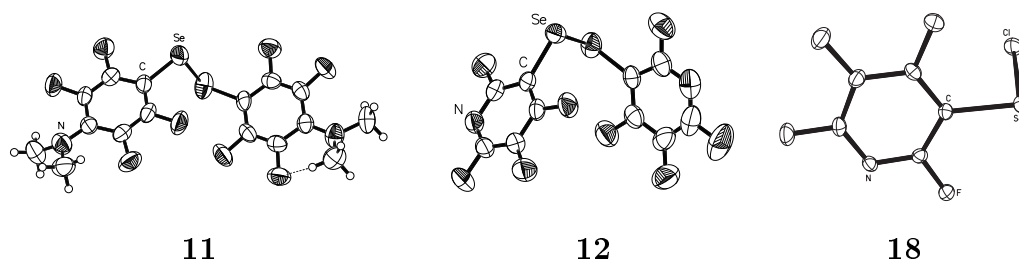


Рис. 1. Молекулярные структуры диселенидов **11** и **12** и селенилхлорида **18** по данным РСА.

Наряду с получением селенилхлоридов обсуждаемые диселениды были использованы для синтеза ранее неизвестных несимметричных полифторированных селенидов и селеноксидов. Вначале диселениды восстанавливали NaBH_4 в этаноле и образующийся селенолят ArSeNa без выделения вводили в реакцию с пентафторпиридином. Таким образом

были синтезированы селениды **48** и **49** с выходами 42% и 85%, соответственно (схема 2). В качестве минорного побочного продукта синтеза соединения **48** выделен гидрат селенолята **52**, охарактеризованный РСА (схема 3) — первый пример полифторгетероароматического селенофенолята металла. Показано, что в отличие от соединений C_6F_5SeNa и $4-ClC_6F_4SeNa$, склонных к самоконденсации с нуклеофильным замещением атома галогена в пара-положении, соединение **52** стабильно при обычных условиях.

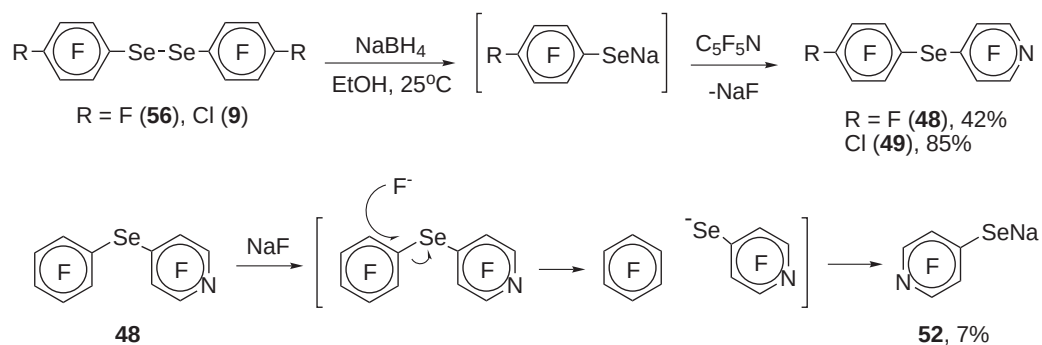


Схема 2. Синтез соединений **48** и **49**.

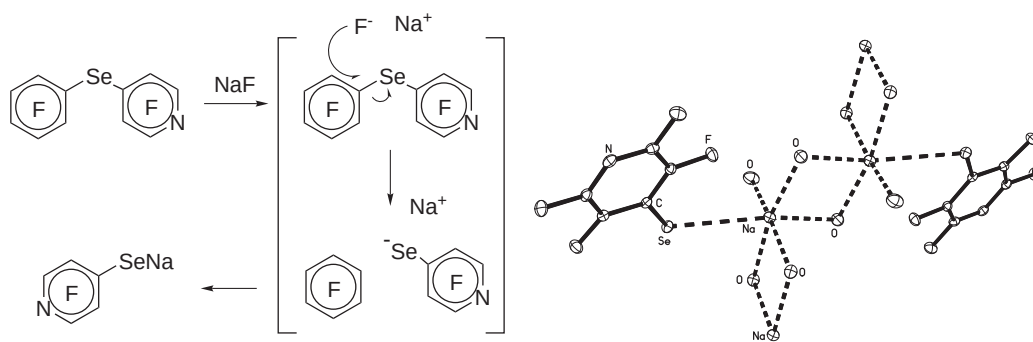


Схема 3. Предполагаемый механизм образования соединения **52** и структура его гидрата $52 \cdot 3H_2O$ по данным РСА.

Реакцией халькогенилхлоридов **14–16** и **20** с азатиеном $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ в мольном соотношении 2:1 синтезированы — ранее

неизвестные 1,5-бис(арил)-2,4-диаза-1,3,5-тритиа-2,3-пентадиены **23** и **26** и 1,5-бис(полифторарил)-2,4-диаза-3-тия-1,5-диселена-2,3-пентадиены **24** и **25** (схема 5). Реакцией селенилхлоридов с $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ в мольном соотношении 1:1 получены ранее неизвестные 4-(полифтор(гет)арил)-1-(триметилсилил)-1,3-диаза-2-тия-4-селена-1,2-бутадиены ArSeNSNSiMe_3 (**21** и **22**).

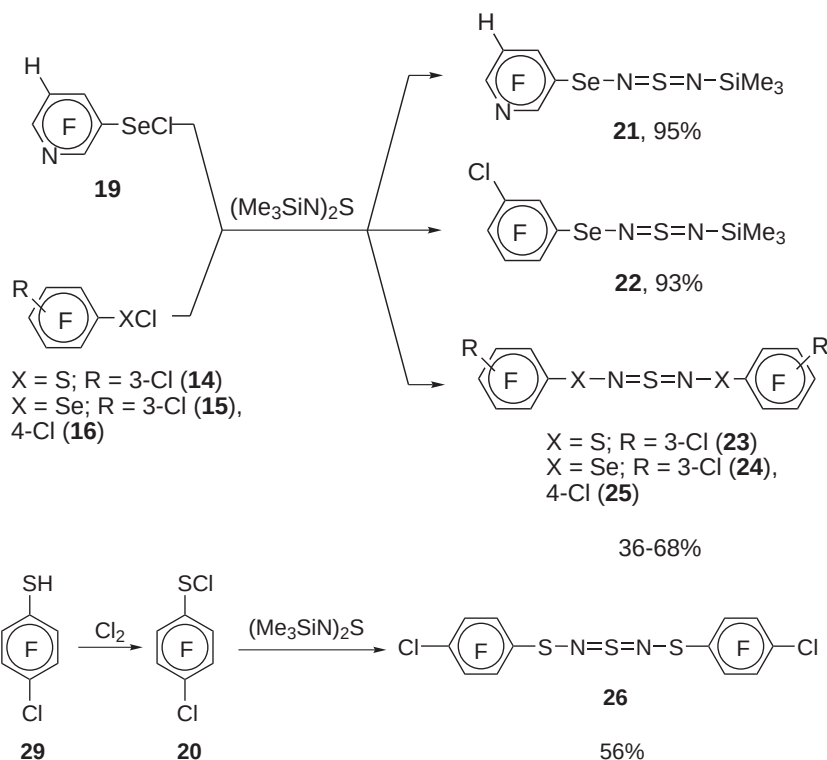


Схема 5. Синтез соединений **21–26**.

В углеводородном ряду соединения **27** и **28** синтезированы в 4 стадии из 3-хлоранилина, который сначала превращали в соответствующие 3-хлорбензохалькогенацианаты **30** и **31** (схема 6). Последние расщеплялись до тиола и селенофенола, соответственно, которые без выделения окислялись кислородом воздуха в дихалькогениды и затем хлорировались хлором (дисульфид) или SO_2Cl_2 (диселенид) в соответствующие

халькогенилхлориды **54** и **55**. Полученные ArXCl ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) вводились в реакцию с $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ (схема 6).

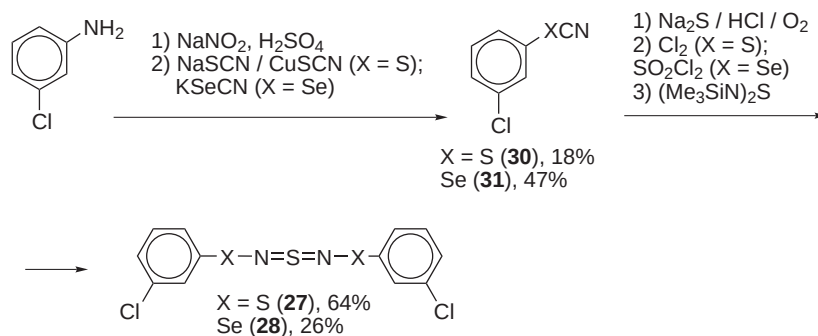


Схема 6. Синтез соединений **27** и **28**.

По данными РСА (рис. 2) установлено, что соединения **23**, **25**, **27**, **28** в кристалле имеют конфигурацию Z,Z , — единственную наблюдавшуюся ранее для данного класса веществ из 3 теоретически возможных конфигураций Z,Z , Z,E и E,E . Для соединений **24** и **26** обнаружена ранее не наблюдавшаяся конфигурация Z,E . Репрезентативность данных монокристалльного РСА соединений **23–28** проверена и подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА).

Для соединения **32** показано, что конфигурация молекул в твердом теле зависит от условий кристаллизации в одном и том же растворителе, различающихся временем и температурой выдержки. Через 1–2 дня, минимально необходимых для получения пригодных для РСА кристаллов при кристаллизации из гексана при 4°C , конфигурация молекул соединения **32** по данным РФА и РСА Z,E . При выдержке в тех же условиях в течение 6 недель конфигурация молекул в кристалле Z,Z . Можно предположить, что образующаяся в первом случае фаза Z,E является метастабильной и при дальнейшем выдерживании под раствором превращается в термодинамически более стабильную фазу Z,Z .

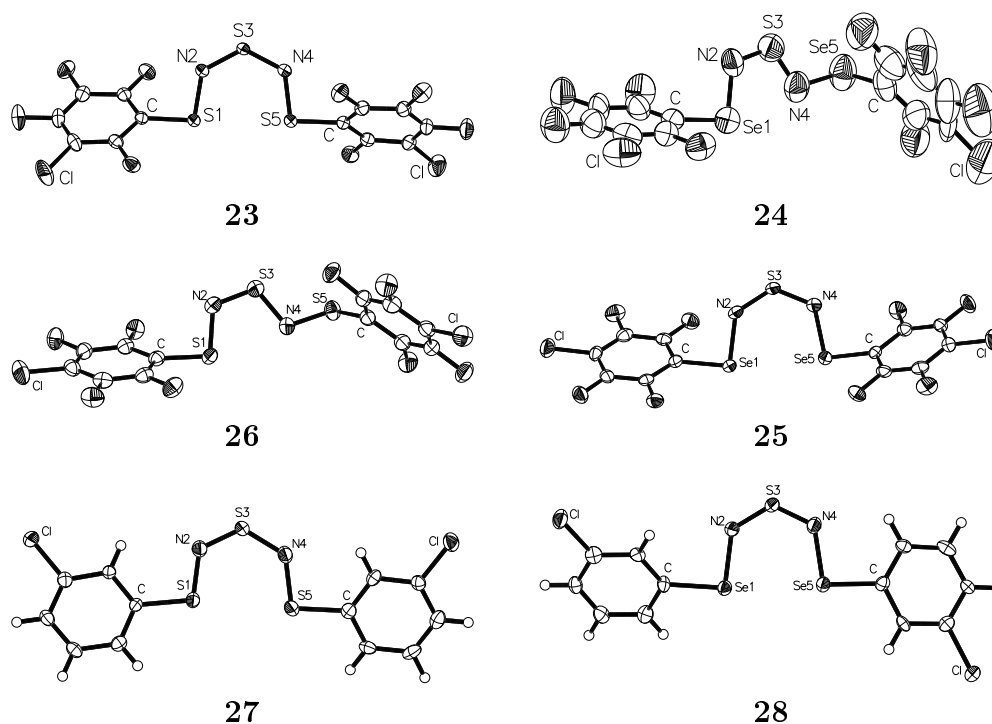


Рис. 2. Молекулярная структура соединений **23–28** по данным РСА.

Для соединения **34** низкотемпературной кристаллизацией из гексана впервые получена конфигурация Z,E в двух полиморфных модификациях.

Для соединений **23–28**, **33**, **35** и **36** порошковые дифрактограммы образцов, полученных «быстрой» кристаллизацией (1–2 дня, 4°C) соответствуют рассчитанным по данным монокристалльного эксперимента, а для соединений **25** и **27** — отличаются.

С использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{77}Se изучена структурная динамика соединений **23**, **24**, **27**, **28** и **32** в двух растворителях — толуоле и хлороформе.

Полифторированные селеновые производные **24** и **32** и их углево-

дородный аналог **28** ведут себя сходным образом. В спектрах ЯМР ^{77}Se растворов соединений **24**, **28** и **32** в толуоле при температурах до 243 К наблюдается 2 узких сигнала равной интегральной интенсивности при ~ 850 и ~ 650 м.д. На основании квантовохимических расчетов методом DFT/B3LYP, эти сигналы соответствуют Z,E конфигурации.

При повышении температуры до 263 К сигналы заметно уширяются, в интервале 283–323 К наблюдается средний обмен, а при 353 К появляется усредненный вследствие быстрого обмена сигнал при ~ 800 м.д.

В спектре ЯМР ^{77}Se раствора соединений **24** и **32** в хлороформе при 223 К наблюдается 3 сигнала: сильные сигналы при ~ 890 и ~ 670 м.д. соответствуют Z,E изомеру (90% и 85%, соответственно), слабый сигнал при ~ 750 м.д. — Z,Z изомеру (10% и 15%, соответственно). При повышении температуры сигналы уширяются и становятся не наблюдаемыми. Усредненный сигнал ЯМР ^{77}Se в хлороформе не наблюдается, соответствуя, по-видимому, температурам, превышающим температуру кипения хлороформа (61°C).

Для соединений **23**, **24** и **32** проведены квантовохимические расчеты методом DFT/B3LYP/6-311+G(d).³ Наиболее стабильными оказались Z,Z изомер в анти,анти-конформации (Z,Z-a,a) и Z,E изомер в анти,анти- и анти,син-конформации (Z,E-a,a и Z,E-a,s, соответственно). Другие конформации Z,Z и Z,E изомеров этих соединений имеют энергии на 14 кДж/моль превышающие минимальную, и далее не рассматриваются, E,E конфигурация еще более дестабилизирована.

Показано, что для соединения **23** наиболее стабильным является Z,Z изомер (на 2.18 кДж/моль относительно Z,E-изомера), а для Se-про-

³ Расчеты выполнены в рамках совместной работы проф. Ф. Блокхёзом (Frank Blockhuys) в Антверпенском университете, Бельгия

изводных **32** и **24** — Z,E изомеры (на 4.27 и 3.68 кДж/моль относительно Z,Z-изомера). При таких значениях разницы энергий конфигураций при 293 К соединение **23** существует в виде смеси Z,Z-a,a (68%), Z,E-a,a (28%) и Z,E-a,s (4%), а соединение **24** — Z,Z-a,a (17%), Z,E-a,a (77%) и Z,E-a,s (6%) конформеров.

3. Химические свойства 1,5-бис(арил)-2,4-диаза-1,5-дихалькогена-3-тиа-2,3-пентадиенов Ar-X-N=S=N-X-Ar (X = S, Se)

3.1. Реакция с водой

Характерная особенность всех ациклических азахалькогененов — чувствительность к атмосферной влаге.

Нами найдено, что при выдерживании гексановых растворов соединений (ArSeN=)₂S при комнатной температуре в атмосфере, насыщенной парами воды, они превращаются в Se-аналоги солей Бунте [NH₄]⁺[ArSeSO₃][−] (схема 7), а соединения (ArSN=)₂S в аналогичных условиях не реагируют с водяными парами в течение 8 недель и могут быть количественно выделены в неизменном виде.

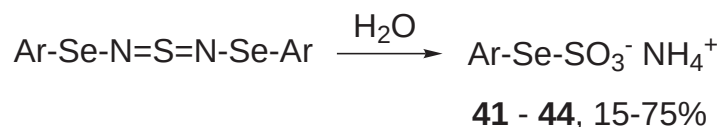


Схема 7. Синтез Se-аналогов солей Бунте **41–44**.

В отличие от солей Бунте [Cat]⁺[RSSO₃][−] (R = Alk, Ar) их Se-аналоги представлены лишь несколькими примерами, а полифторированные производные были неизвестны. Строение синтезированных солей **41–44** подтверждено PCA (рис. 3).

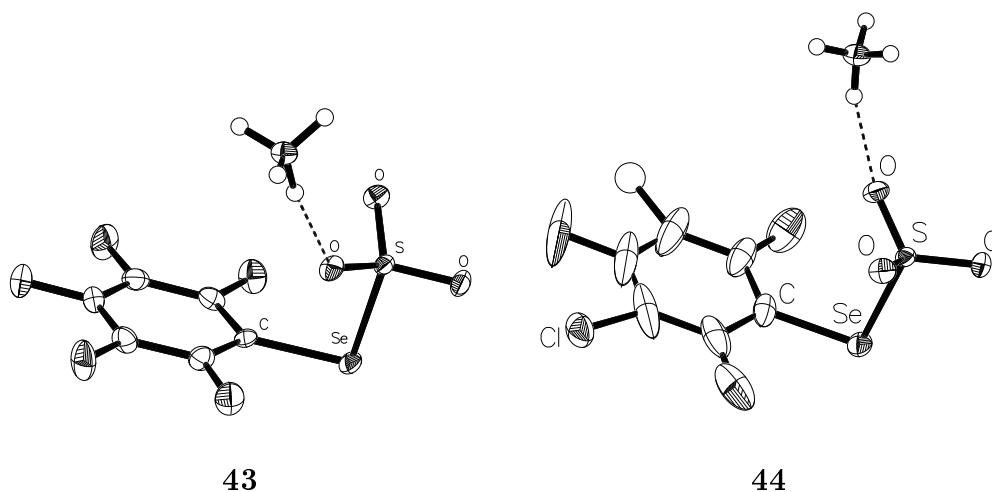


Рис. 3. Структура соединений **43** и **44** по данным PCA.

Соли **41–44** были также получены встречным синтезом из ArSeBr и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Показано, что в отличие от солей Бунте соединения **41–44** разлагаются при нагревании, а также при выдерживании в растворе при комнатной температуре. Так, соединение **43** разлагается при нагревании до 160°C с образованием $(\text{PhSe})_2$. Раствор соединения **44** в ацетонитриле по данным ЯМР ^{19}F через 20 часов после приготовления содержит его смесь с соответствующим $(\text{ArSe})_2$ в соотношении 3 : 7, побочный продукт разложения — NH_4HSO_4 .

3.2. Взаимодействие с радикальными хлорирующими реагентами

На примере соединения **33** нами найдено, что, в отличие от соединений $(\text{ArSN}=\text{})_2\text{S}$, их Se-аналоги реагируют с радикальными хлорирующими реагентами PhSeCl , SO_2Cl_2 и $n\text{-TolICl}_2$ с образованием соединения $\text{PhSeCl}_2\text{NSNSePh}$ (**40**), охарактеризованного PCA (схема 8), — пер-

вого представителя нового класса химических веществ. Побочные продукты — $(\text{PhSe})_2$, SO_2 и $n\text{-TolI}\text{Cl}_2$. Максимальный выход соединения **40** (74%) получен при использовании SO_2Cl_2 .

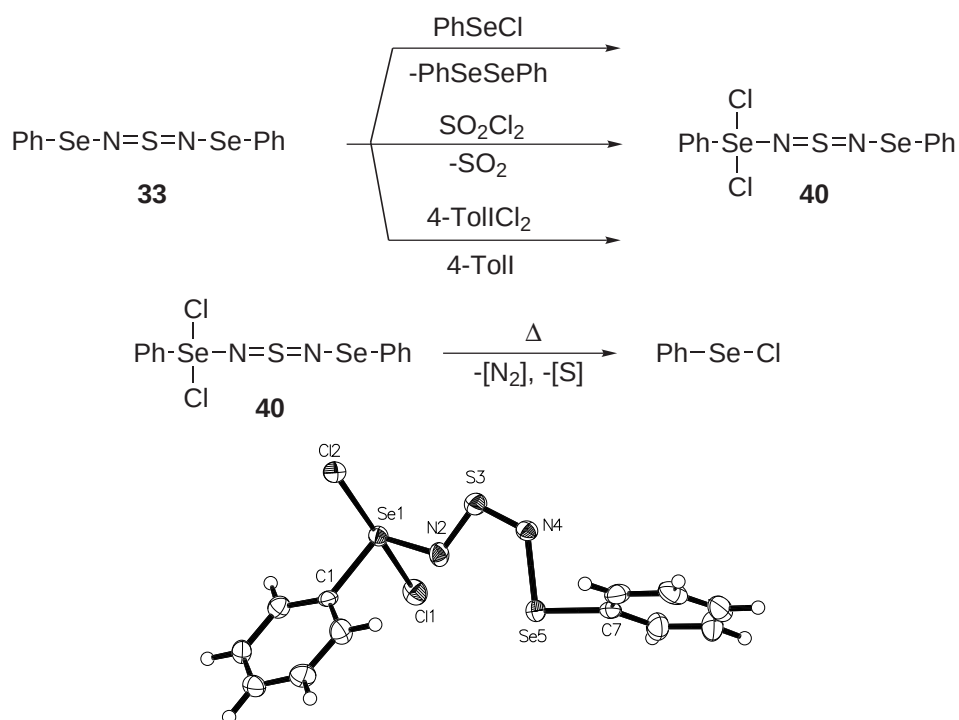


Схема 8. Синтез, термическое разложение и молекулярная структура соединения **40** по данным РСА.

При нагревании в кипящем толуоле или в индивидуальном состоянии выше 70°C соединение **40** разлагается с образованием PhSeCl и, вероятно, элементарных азота и серы (схема 8).

3.3. Реакции с органическими окислителями и восстановителями

Ион-радикальные соли соединений $(\text{ArXN=})_2\text{S}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) представляют интерес для дизайна и синтеза функциональных материалов. В связи с этим были изучены некоторые окислительно-восстановительные

реакции этих веществ. В качестве окислителей были выбраны тетрацианохинодиметан (TCNQ) и тетрацианоэтилен (TCNE), а в качестве восстановителя — тетракис(диметиламино)этилен (TDAE).

Обнаружено, что соединение **33** при низких температурах не реагирует ни с TCNQ, ни с TCNE. При кипячении в растворе ацетонитрила единственным идентифицированным продуктом реакции **33** с TCNQ был PhSeSePh. Серный аналог соединения **33** — соединение **35** — в аналогичных условиях с TCNQ не реагирует.

Единственным идентифицированным продуктом реакции соединения **33** с TDAE при низкой температуре был также PhSeSePh. Таким образом, соединение **33** вступает во взаимодействие с органическими окислителями (TCNQ) и восстановителями (TDAE), однако в использованных условиях его ион-радикальные соли получены не были.

4. Синтез и свойства других халькоген-азотных соединений

4.1. N-Сульфинилпроизводные

N-Сульфиниламины $R-N=S=O$ — высоко реакционноспособные соединения, используемые в качестве исходных веществ при синтезе ациклических азатиенов.

Нами синтезированы два новых N-сульфинилпроизводных, **46** и **47** (схема 9). Соединение **47** — первый пример частично фторированного гетероциклического N-сульфиниламина, соединение **46** представляет собой второй пример N,N'-дисульфинил-1,2-диаминоарена — ранее был синтезирован и структурно охарактеризован его углеводородный аналог **45**. Структура соединения **46** подтверждена РСА (схема 9).

Соединения **45** и **46** под действием атмосферной влаги и некоторых

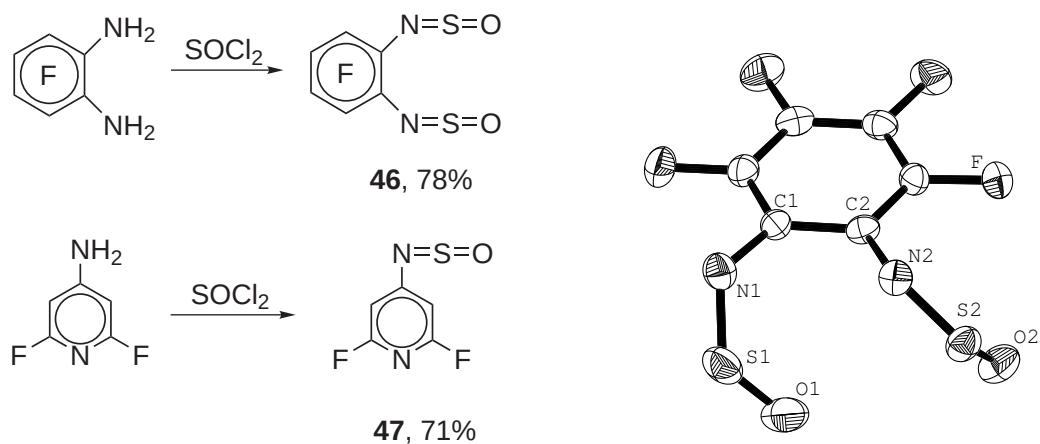


Схема 9. Синтез N-сульфиниламинов **46** и **47** и структура соединения **46** по данным РСА.

других реагентов (схема 10) циклизируются с образованием соответствующих 2,1,3-бензотиадазолов.

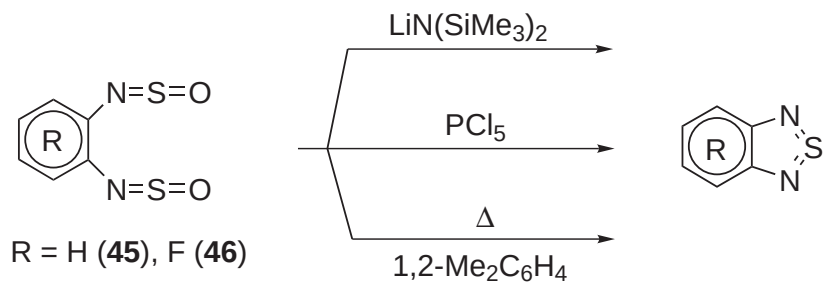


Схема 10. Циклизация N-сульфиниламинов **45** и **46**.

При кипячении в орто-ксилоле соединение **45** за 2.5 ч количественно превращается в 2,1,3-бензотиадазол. Его фторированный аналог **46** проявляет бóльшую стабильность к нагреванию: после 6 часов кипячения раствор содержит смесь только 20% фторированного тиадазола и 80% исходного **46** (схема 10). Повышенная устойчивость соединения **46** к внутримолекулярной циклизации создает перспективы его дальнейшей функционализации.

4.2. S,S-Дихлориминосульфурановые производные

S,S-Дихлориминосульфурановые производные $RN=SCl_2$ ($R = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{ArSO}_2$) являются более реакционноспособными, по сравнению с N-сульфинилпроизводными, соединениями, применяемыми в синтезе ациклических азатиенов, часто они используются без выделения.

Из соответствующего N-сульфиниланилина **58** и PCl_5 нами синтезирован новый полифторированный S,S-дихлориминосульфуран **59**, охарактеризованный PCA — впервые для полифторированных соединений $Ar-N=SCl_2$ (схема 11).

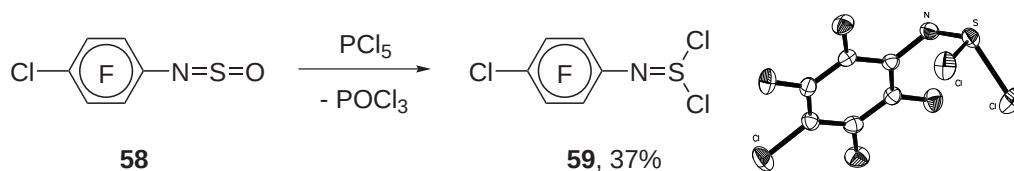


Схема 11. Синтез соединения **59** и его структура по данным PCA.

Выводы

1. На основе соответствующих аренов в углеводородном и фторуглеродном рядах разработаны методы синтеза новых ациклических азахалькогененов $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$) и $Ar-Se-N=S=N-SiMe_3$ — низкомолекулярных аналогов полимерного нитрида серы $(SN)_x$ с терминальными органическими группами.
2. Обнаружена возможность существования соединений $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X = S, Se$) в кристаллическом состоянии в молекулярной конфигурации Z,E. Найдена зависимость молекулярной конфигурации этих веществ, как ранее известной Z,Z, так и новой Z,E, от условий кристаллизации. Показано, что в

растворе хлороформа и толуола конфигурации Z,Z и Z,E находятся в равновесии, что соответствует результатам квантовохимических расчетов методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d).

3. Показано, что в условиях гетерогенной диффузии паров воды в раствор синтезированных азаселенов в гексане образуются селеновые аналоги солей Бунте, а аналогичные азатиены в этих условиях остаются неизменными. Найдено, что действие радикальных хлорирующих агентов на Ph-Se-N=S=N-Se-Ph приводит к образованию Ph-SeCl₂-N=S=N-Se-Ph — первому представителю нового класса химических соединений.
4. Восстановление полифторированных диселенидов ArSeSeAr боргидридом натрия и последующая реакция с пентафторпиридином позволяет получить с высоким выходом несимметричные полифторированные арил(2,3,5,6-тетрафторпиридил)селениды. Окисление синтезированных полифторированных селенидов протекает в более жестких условиях, чем их углеводородных аналогов, и приводит к ранее неизвестным хиральным селеноксидам Ar_FSe(=O)Ar_F'.

Основные результаты представлены в следующих публикациях:

1. New polyfluorinated aromatic and aza-aromatic diselenides, selenyl chlorides, non-symmetric selenides and selenoxides / A. G. Makarov, A. Y. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev // *J. Fluorine Chem.* — 2012. — V. 144. — P. 118–123. — Mode of access: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113912002825>.
2. Reactivity of extended chalcogen-nitrogen π -systems: compounds Ar-Se-N=S=N-Se-Ar / A. G. Makarov, T. D. Grayfer, A. Y. Makarov,

- I. Yu. Bagryanskaya, V. G. Vasiliev, A. V. Zibarev // *Mendeleev Commun.* — 2011. — V. 21, № 6. — P. 320–322. — Mode of access: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959943611001611>.
3. The first observation of the E,Z configuration of Ar-X-N=S=N-X-Ar (X = S, Se) chains in the crystalline state / A. G. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, N. V. Kuratieva, A. Y. Makarov, M. M. Shakirov, A. V. Alexeyev, K. Tersago, C. Van Alsenoy, F. Blockhuys, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2010. — V. 2010, № 30. — P. 4801–4810. — Mode of access: <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201000607>.
4. The molecular structure of N,N'-disulfinyl-3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-diaminobenzene: a computational and X-ray diffraction study / A. G. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, A. Y. Makarov, K. Tersago, C. Van Alsenoy, F. Blockhuys, A. V. Zibarev // *J. Mol. Struct.* — 2010. — V. 978, № 1–3. — P. 158–162. — Mode of access: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286010001183>.

Основные результаты диссертации доложены на следующих конференциях:

5. Полифторированные дифенил- и дипирид-3-ил- диселениды как реагенты органического синтеза / Макаров, А. Г., Багрянская, И. Ю., Макаров, А. Ю., Зибарев, А. В. // Успехи химии и комплексообразования, секция «Органическая химия» / РУДН. — Москва, 2012. — С. 64.
6. Reactivity of extended chalcogen-nitrogen π -systems: compounds Ar-Se-N=S=N-Se-Ar / A. G. Makarov, T. D. Grayfer, A. Y. Makarov,

- I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, A. V. Zibarev // 1th Electronic Symposium on Selenium Chemistry eSeS-1. — <http://eses1.chimfarm.unipg.it/documents/13.Zibarev%202%20.pdf>, 2010-2011.
7. Z,Z и Z,E конфигурации соединений Ar-X-N=S=N-X-Ar ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в кристалле / Багрянская, И. Ю., Гатилов, Ю. В., Алексеев, А. В., Макаров, А. Г., Макаров, А. Ю., Зибарев, А. В. // VI Национальная кристаллографическая конференция. — Суздаль, 2011. — С. 84.
8. Molecular configurations of Ar-X-N=S=N-X-Ar ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) compounds in the crystal: the Z,Z versus Z,E dichotomy / A. G. Makarov, A. V. Alexeyev, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, A. V. Zibarev // Current topics in organic chemistry / НИОХ СО РАН. — Новосибирск, 2011. — С. 145.
9. Влияние межмолекулярных взаимодействий на конфигурацию полигетероатомных цепей Ar-X-N=S=N-X-Ar ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в кристаллах / Багрянская, И. Ю., Гатилов, Ю. В., Макаров, А. Г., Зибарев, А. В. // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. — Петрозаводск, 2010. — С. 9.
10. Структура N,N'-дисульфинил-3,4,5,6-тетрафтор-1,2-диаминобензола в кристалле и газовой фазе / Багрянская, И. Ю., Гатилов, Ю. В., Макаров, А. Г., Макаров, А. Ю., Зибарев, А. В. // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. — Челябинск, 2008. — С. 72.

Формат бумаги 60×84 1/16. Объем 1 печ.л.

Тираж 110 экз.

Отпечатано на ротапринтере Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирского института органической химии

им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9.