

На правах рукописи



Макаров Александр Юрьевич

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
1,3,2,4-БЕНЗОДИТИАДИАЗИНОВ И РОДСТВЕННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

(02.00.03 - органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2013

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

Научный консультант:

доктор химических наук
Зибарев Андрей Викторович
заведующий Лабораторией
гетроциклических соединений
Новосибирского института органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Бардин Вадим Викторович
ведущий научный сотрудник Лаборатории
галоидных соединений Новосибирского
института органической химии им. Н.Н.
Ворожцова СО РАН

доктор химических наук, профессор
Василевский Сергей Францевич
руководитель Группы спин-меченых и
ацетиленовых соединений Института
химической кинетики и горения им. В.В.
Воеводского СО РАН

доктор химических наук, профессор
Потапов Владимир Алексеевич
ведущий научный сотрудник Лаборатории
халькогенорганических соединений
Иркутского института химии им. А.Е.
Фаворского СО РАН

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Защита состоится 6 декабря 2013 г. в 9-30 на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

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

Автореферат разослан «...».....2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Шульц Э.Э.

Актуальность работы.

1,3λ⁴δ²,2,4-Бензодитиадиазины – представители большой группы гетероциклических соединений с высоким отношением числа гетероатомов, в данном случае азота и серы, к числу атомов углерода. Интерес к таким полисера-азотным соединениям (термин введен Чарлзом Рисом в 1980-х гг.) обусловлен нетривиальными особенностями их электронной и молекулярной структуры, высокой и разнообразной реакционной способностью, теоретически предсказать и / или интерпретировать которую во многих случаях очень сложно. Среди полисера-азотных гетероциклических соединений известны молекулярные проводники и магнетики. Таким образом, их изучение представляет интерес не только для химии, но и материаловедения. Возможность изоэлектронного и изоструктурного замещения атомов серы атомами селена увеличивает химическое разнообразие этого класса соединений, а также позволяет шире варьировать их физические свойства, в частности, в ряде случаев улучшает проводящие и магнитные характеристики.

1,3λ⁴δ²,2,4-Бензодитиадиазины вызывают наибольший интерес среди полисера-азотных гетероциклических соединений. Они – π-избыточные вещества (число π-электронов превышает число атомных центров молекулы), сочетающие достаточную для их изучения в обычных условиях стабильность с некоторыми формальными признаками антиароматичности, такими как: планарная или почти планарная молекулярная геометрия, единая циклическая 12π-электронная система; низколежащие возбужденные состояния; повышенное магнитное экранирование ядер атомов водорода в положениях 5 и 8 (т.е. ближайших к гетероциклу) в спектрах ЯМР ¹H, возможно обусловленное паратропными кольцевыми токами. До настоящей работы были известны лишь два представителя этого класса соединений – собственно 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин и его тетрафторпроизводное. Архетипное моноциклическое соединение не описано. Вероятно, аннелирование с бензольным кольцом, превращающее обсуждаемые гетероциклы в производные ароматических соединений, важно для их стабильности.

π-Избыточность (ведущая к заселению в основном состоянии молекул антисвязывающих π*-МО) и антиароматичность (хотя, очевидно, ослабленная) 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов – термодинамически дестабилизирующие факторы, предполагающие высокую и разнообразную реакционную способность, позволяющую надеяться на обнаружение новых химических реакций и новых структурных типов веществ, вызывающую значительный научный интерес, но до настоящей работы практически не изучавшуюся. Реакции 1,3,2,4-бензодитиадиазинов и их продукты, насколько можно судить по известным единичным примерам и свойствам других халькоген-азотных гетероциклов, перспективны с точки зрения органического синтеза и современного материаловедения.

Совокупность всего изложенного определяет актуальность данной работы.

Цель работы – синтез замещённых 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов и родственных им соединений в углеводородном и фторуглеродном рядах, изучение их молекулярной и электронной структуры и реакционной способности, а также строения и свойств продуктов их превращений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Создан новый раздел химии гетероциклических соединений – химия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов, включая разработку методов синтеза, комплексное изучение молекулярной и электронной структуры и реакционной способности.
2. Методы синтеза разнообразно замещённых 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов и родственных им соединений.

3. Планарность и непланарность свободных молекул 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов в зависимости от характера и положения заместителя. Причины указанной структурной дихотомии.
4. Электронная структура и антиароматичность 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов и 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадазинов.
5. Реакция 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов и 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадазинов с трифенилфосфином – общий метод синтеза хиральных N-1,2λ⁴δ³,3-бензодихалькогеназол-2-илиминотрифенилфосфоранов, обладающих большим синтетическим потенциалом.
6. Реакция 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов с дихлормоносulfаном – новый способ синтеза солей 1,2,3-бензодитиазолия.
7. Гидролиз 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов и 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадазинов – новый подход к 2-аминохалькогенфенолам и 2,2'-диаминодихалькогенидам.
8. Катион-радикалы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов – новый перспективный класс парамагнитных халькоген-азотных гетероциклов.
9. Термолиз и фотолиз разбавленных углеводородных растворов 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов и ряда родственных гетероциклов – удобный общий метод генерации стабильных 1,2,3- и 1,3,2-бензодитиазолильных и 2,1,3-бензотиаселеназолильных радикалов. Термолиз концентрированных растворов 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов – путь к большому ряду новых полициклических сера-азотных соединений.
10. Замещение атомов серы атомами селеном в катионе 1,2,3-бензодитиазолия и 1,2,3-бензодитиазолильном радикале слабо влияет на их молекулярную и электронную структуру, в том числе на ароматичность катионов, распределение спиновой плотности в радикалах и их способность к димеризации.

Научная новизна и практическая ценность работы.

Впервые показано, что конденсация азатиенов Ar-N=S=N-SiMe₃ и SCl₂ с последующей электрофильной *орто*-циклизацией интермедиата [Ar-N=S=N-S-Cl] носит общий характер, позволяя получать ранее неизвестные моно-, ди- и тризамещенные 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазины. Установлено, что замыкание гетероцикла является региоселективным. Найдено, что этот подход (с использованием S₂Cl₂ вместо SCl₂) применим также к синтезу ранее неизвестных 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадазепинов, протекающему также региоселективно. Найдено, что внутримолекулярная нуклеофильная *орто*-циклизация полифторированных азатиеновых анионов [Ar_FSNSN]⁻, генерируемых из соединений Ar_F-S-N=S=N-SiMe₃ действием CsF позволяет получать не только полифторированные 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазины, но также и ранее неизвестные 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадазины (из азатиенов Ar_F-Se-N=S=N-SiMe₃). Всего синтезировано 27 ранее неизвестных замещенных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов в углеводородном и фторуглеродном рядах, чем заложена необходимая основа для изучения химии этого нового класса гетероциклических соединений.

С использованием электронографии в газовой фазе, рентгеноструктурного анализа и неэмпирических квантово-химических расчетов впервые показана высокая конформационная гибкость молекул 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов и определены факторы, определяющие геометрию 1,3λ⁴δ²,2,4-дитадазинового цикла.

С использованием He(I) фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния и неэмпирических квантово-химических расчетов подтверждено существование у 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазинов единой циклической 12π-электронной системы. Показано, что по критерию NICS гетероцикл 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазина является антиароматическим, а карбоцикл ароматическим. На основании изученных структурно-электронных характеристик сделан итоговый вывод о том, что 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадазины в целом ближе к сопряженным неароматическим, чем к традиционным антиароматическим веществам.

Впервые отмечено общее свойство полихалькогенатотных гетероциклов различной структуры – 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин, 3,1,2,4-бензотиаселенадиазин, 1,3 $\lambda^4\delta^2$,5,2,4- и 1,2,4 $\lambda^4\delta^2$,3,5-бензотритиадiazепин, 7Н,14Н-добензо[d,i][1,2,6,7,3,8]тетратиадiazецин – образовывать стабильные радикалы (1,2,3-бензодитиазолильные, 2,1,3-бензотиаселеназолильные, 1,3,2-бензодитиазолильные) при термолизе и фотолизе их разбавленных растворов. Данный метод генерации радикалов оказался очень удобен как для исследования 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов методом спектроскопии ЭПР, так и для впервые проведенного в настоящей работе изучения их реакции с кислородом, в результате которого был идентифицирован продукт этого превращения, а также предложен его механизм.

Термолизом концентрированных углеводородных и *n*-бутанольных растворов 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин получен ряд новых полициклических сера-азотных гетероциклов хиноидного строения, представляющих новые или малоизученные гетероциклические системы. Некоторые из них, а именно, изомерные [1,2,3]дитиазоло[4,5-с] и [5,4-б]фенотиазин, обладают не только интенсивным поглощением в области 530-635 нм, но и флуоресценцией – с аномальным Стоксовым сдвигом (140 нм) в случае гексафтор[1,2,3]дитиазоло[5,4-б]фенотиазина.

На основе открытой в настоящей работе реакции 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин с SCl_2 разработан новый метод синтеза солей 1,2,3-бензодитиазолия в очень мягких условиях, позволяющий получить производные, недоступные другими методами. Этим и другими методами синтезирован большой ряд новых солей Херца и их селенааналогов.

Впервые проведено комплексное экспериментальное (РСА, ЯМР для катионов; ЭПР, ДЭЯР для радикалов) и квантово-химическое (DFT, MP2) изучение молекулярной и электронной структуры катионов 1,2,3-бензодитиазолия, 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов и их селенааналогов. Найдено, что замещение серы селеном слабо влияет на структуру этих частиц. Обнаружено, что 1,2,3-бензодихалькогеназолильные радикалы не склонны к димеризации, что подтверждает их перспективность в плане поиска молекулярных магнетиков.

Взаимодействием ряда 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин и 5,6,8-трифтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина с трифенилфосфином получены хиральные N-1,2 $\lambda^4\delta^3$,3-бензодихалькогеназол-2-илиминотрифенилфосфораны, недоступные классическими методами синтеза иминофосфоранов на основе реакций Штаудингера и Кирсанова. Обнаружено превращение этих иминофосфоранов в 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы при термолизе (120°C) или при растворении в $CHCl_3$ при 20°C. Последний способ генерации является наиболее мягким из всех известных для таких радикалов. Кроме того, эта реакция – единственный препаративный метод синтеза гексафтор[1,2,3]дитиазоло[5,4-б]фенотиазина.

Установлено, что гидролиз 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин начинается с присоединения молекулы воды с образованием ранее неизвестных 2-амино-N-сульфинил-бензолсульфенамидов и далее через 2-аминотиофенолы приводит к 2,2'-диаминодифенилдисульфидам. Аналогично из 3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазин образуются 2,2'-диаминодифенилдиселениды. Создание и последующий гидролиз 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодихалькогенадиазинового цикла – новый метод *орто*-тиолирования ароматических аминов и *орто*-аминирования полифторированных тиофенолов, дисульфидов и диселенидов. *Орто*-аминохалькогенфенолы и 2,2'-диаминодифенилдихалькогениды представляют собой удобные субстраты для разнообразных гетероциклизаций с целью получения практически значимых соединений.

Гидролизом 1,2,4 $\lambda^4\delta^2$,3,5-бензотритиадiazепина и N-5,6,7,8-тетрафтор-1,2 $\lambda^4\delta^3$,3-бензодитиазол-2-ил-иминоотрифенилфосфорана получены первые представители новой гетероциклической системы – макроциклический 7Н,14Н-добензо[1,2,6,7,3,8]тетратиадiazецин и его полифторированный аналог соответственно – перспективные лиганды для ионов, обладающих средством к сере.

Впервые установлено, что электрохимическое окисление 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин приводит к их долгоживущим катион-радикалам, представляющим новый перспективный класс

парамагнитных халькоген-азотных ионов – потенциальных компонентов ион-радикальных солей.

В целом, в результате проведенного исследования создан новый раздел химии гетероциклических соединений – химия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов.

Практическая ценность работы связана с созданием оригинальных методик синтеза многочисленных и разнообразных ациклических и гетероциклических халькоген-азотных соединений, используемых в исследованиях, проводимых рядом отечественных и зарубежных научных коллективов.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-03-33276, 99-03-33115, 02-03-04001, 04-03-32259, 07-03-00467, 06-03-32229, 09-03-00361, 01-03-06190), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант МК-3178.2005.3), Фонда содействия отечественной науке (программа «Лучшие ученые РАН: кандидаты и доктора наук», 2005-2007), Президиума Российской академии наук (проект 18.17), Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционный проект № 25, проект № 105), Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2012-2013 гг, грант № 8456), Немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft, гранты 436 RUS 113/486/0-2 R, 436 RUS 113/855/0-1), INTAS (грант YSF № 05-109-4637). Работа была отмечена Государственной научной стипендией для молодых ученых 2002 г. и премией им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук для молодых ученых 2002 г.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, получены автором или при его непосредственном участии. Автор внес основной вклад в формирование общего направления исследования, в постановку конкретных задач работы и разработку методов их решения, планирование и проведение химических экспериментов, значительной части квантово-химических расчетов, в описание, интерпретацию и публикацию полученных результатов.

Методы исследования: химический синтез, физические методы анализа и исследования соединений и их смесей (спектроскопия ЯМР, ИК, КР, УФ, He(I) ФЭС, ЭПР, ДЭЯР, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ, дифракция электронов в газовой фазе), элементный анализ, квантово-химические расчеты (MP2, DFT, PM3).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Электронной конференции по гетероциклической химии 1998 г. (Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry'98); I Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 1998); II Международной конференции молодых учёных “Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры” (Россия, Санкт-Петербург, 1999); Международной научной конференции “Современные проблемы органической химии”, посвящённой 70-летию со дня рождения В.А. Коптюга (Новосибирск, 2001); VI Конференции памяти В.В. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов» (Новосибирск, 2002); III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003); III EuroAsian Heterocyclic Meeting “Heterocycles in Organic and Combinatorial Chemistry” (Novosibirsk, 2004); 18th International Symposium on Fluorine Chemistry (Bremen, Germany, 2006); Всероссийской научной конференции “Современные проблемы органической химии”, посвящённой 100-летию со дня рождения Н.Н. Ворожцова (Новосибирск, 2007); XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Челябинск, 2008); VI Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011); Всероссийской научной конференции “Современные проблемы органической химии”, посвящённой 80-летию со дня рождения В.А.

Коптюга (Новосибирск, 2011 г); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 статей (включая 2 обзора) в рецензируемых журналах, преимущественно международных, 1 глава в отечественной коллективной монографии и тезисы 15 докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы. Первая глава является обзором литературы и посвящена методам синтеза, структуре и свойствам циклических ариленазатиенов, 1,2,3-бензодитиазолов и их селенаналогов. Вторая глава посвящена изложению и обсуждению полученных результатов. Третья глава представляет собой экспериментальную часть работы. Диссертация изложена на 303 страницах печатного текста, содержит 64 таблицы, 139 схем и 66 рисунков. Список цитируемой литературы включает 350 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. 1,3,2,4-Бензодитиадиазины

1.1. Синтез замещённых 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов

Замещённые 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазины (рис. 1) синтезированы 1:1 конденсацией азатиенов Ar-N=S=N-SiMe₃ и SCl₂ с последующей электрофильной *орто*-циклизацией образующихся при этом соединений [Ar-N=S=N-S-Cl], а также нуклеофильной *орто*-циклизацией анионов [Ar_F-S=N=S=N⁻], генерируемых из азатиенов Ar_F-S=N=S=N-SiMe₃ действием CsF.

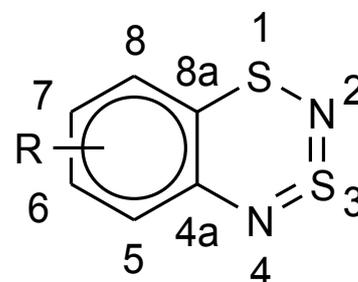


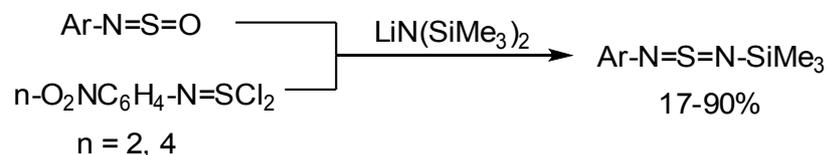
Рис. 1. Нумерация атомов в молекуле 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина.

1.1.1. Электрофильная циклизация

1.1.1.1. 1-Арил-3-триметилсилил-1,3-диаза-2-тиааллены

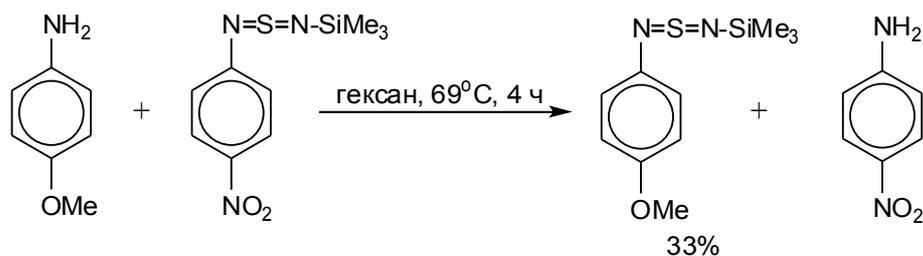
Ar-N=S=N-SiMe₃

Исходные соединения Ar-N=S=N-SiMe₃ (Ar = 2- и 4-O₂NC₆H₄) синтезированы взаимодействием соответствующих Ar-N=SCl₂ и LiN(SiMe₃)₂ в ТГФ при -60°C, прочие Ar-N=S=N-SiMe₃ (Ar = 3,5-Br₂C₆H₃, 3,5-F₂C₆H₃, 3,4-F₂C₆H₃, 2,6-F₂C₆H₃, 2,4-*t*-Bu₂C₆H₃, 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂, 2,3,4-F₃C₆H₂; Ar = *n*-RC₆H₄, *n*-R = 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃, 2-CF₃, 3-CF₃, 4-CF₃, 2-F, 3-F, 4-F, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-I, 3-I, 4-I, 3-NMe₂, 4-(4-IC₆H₄)) получены реакцией соответствующих ArN=S=O с LiN(SiMe₃)₂ в гексане при -30°C.



Соединение 4-(4-IC₆H₄)C₆H₄-N=S=N-SiMe₃ впервые для азатиенов Ar-N=S=N-SiMe₃ структурно охарактеризовано (РСА).

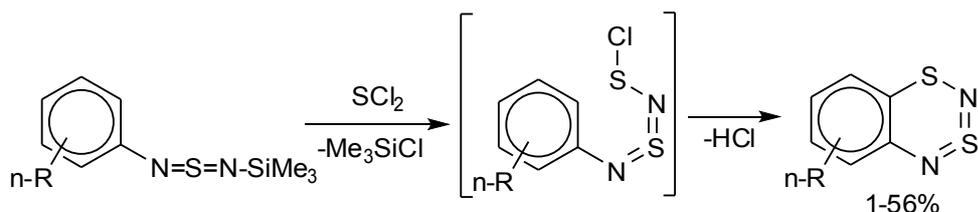
Таким образом, разработан удобный двухстадийный (Ar-NH₂ → Ar-N=S=O → Ar-N=S=N-SiMe₃) метод синтеза разнообразных соединений Ar-N=S=N-SiMe₃ - непосредственных предшественников 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов и полезных синтонов для синтеза других сера-азотных соединений (см., например, разделы 2.2 и 2.3). Наряду с этим показана принципиальная возможность одностадийного синтеза азатиена типа Ar-N=S=N-SiMe₃ переаминированием другого R-N=S=N-SiMe₃ с Ar-NH₂. Так, 4-MeOC₆H₄-N=S=N-SiMe₃ получен из 4-MeOC₆H₄NH₂ и 4-O₂NC₆H₄-N=S=N-SiMe₃.



1.1.1.2. Замещённые 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзины

Установлено, что конденсация Ar-N=S=N-SiMe₃ и SCl₂ с последующей электрофильной *орто*-циклизацией образующегося интермедиата носит общий характер и позволяет получать различные замещённые 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзины. Ранее эта реакция была известна на единственном примере незамещённого 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина.

Существенным побочным процессом является дальнейшее взаимодействие 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов с SCl₂ (приводящее к солям Херца, см. раздел 1.4.2), снижающее их выход. Для его подавления в некоторых случаях целесообразно использовать не стехиометрическое количество SCl₂, а на 25-50% меньшее. Повышение температуры реакции с 20 до 40°C также увеличивает выход 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина с 33 до 50%, а его 5,6,7-трифторпроизводного – с 5 до 9%.

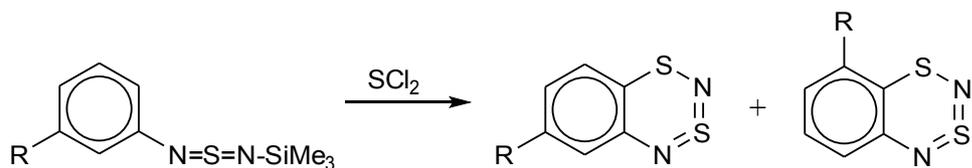


Из 2-RC₆H₄N=S=NSiMe₃ (R = CH₃, OCH₃, CF₃, F, Cl, Br) получены соответствующие 5-R производные 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина (выходы 15-42%). При R = I происходит замещение не водорода, а иода, и образуется 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзин (выход 9%), а не его 5-I производное. Замещения *трет*-бутильной группы в 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂N=S=NSiMe₃ при реакции с SCl₂ не происходит.

Из 4-RC₆H₄N=S=NSiMe₃ (R = CH₃, OCH₃, F, Cl, Br, I, 4-IC₆H₄) синтезированы соответствующие 7-R замещённые 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзины. Выходы при этом систематически ниже, чем в синтезе 5-R изомеров (1-19%).

В случае 3-RC₆H₄N=S=NSiMe₃ циклизация протекает высоко региоселективно, приводя к исключительному (R = OCH₃, F) или преимущественному (R = CH₃, Cl, Br) образованию 6-R изомера. При R = I региоселективность значительно ниже. Соотношение 6-R и 8-R изомеров в реакционной смеси по данным ЯМР ¹H приведено на схеме.

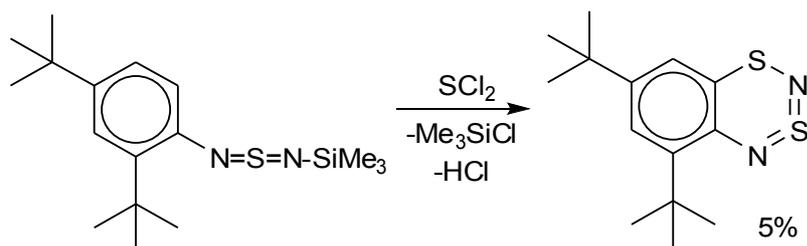
По данным расчётов методом PM3, преимущественное направление циклизации согласуется как с термодинамикой соответствующих σ-комплексов, так и с факторами кинетического контроля для орбитально-контролируемого взаимодействия электрофил-нуклеофил. Циклизация 3,4-F₂C₆H₂N=S=NSiMe₃ также протекает высокорегиселективно, приводя к единственному изомеру – 6,7-дифтор-1,3,2,4-бензодитиadiaзину.



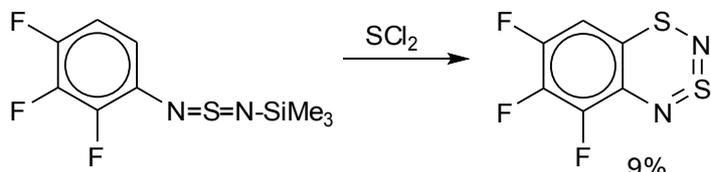
| | | |
|--------------------------|-----|----|
| R = OCH ₃ , F | 100 | 0 |
| R = Cl, Br | 80 | 20 |
| R = CH ₃ | 70 | 30 |
| R = I | 60 | 40 |

Экспериментальные данные о региоселективности циклизации могут быть искажены вторичным взаимодействием обоих изомеров с SCl_2 (см. раздел 1.4.2), весьма вероятно протекающим с разными скоростями. Действительно, установлено, что при $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 6-R производное реагирует с SCl_2 гораздо быстрее, чем 8-R изомер. Это позволило выделить чистые 8-Br и 8-I производные, действуя на смесь 6-R и 8-R изомеров количеством SCl_2 , эквимольным количеству 6-R производного. Основные же 6-R изомеры обычно легко отделяются от минорных 8-R изомеров кристаллизацией из гексана (исключение $\text{R} = \text{I}$). Выходы чистых 6-R изомеров 1-56%, чистых 8-R изомеров 3-8%.

Из 2,4-ди-*трет*-бутил-, 3,5-дибром-, 3,5-дифтор- и 2,3,4-трифторзамещённых азатиенов были получены соответствующие ди- и тризамещённые 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзины:



R = Br (10%), F (32%)



Таким образом, обсуждаемый метод позволяет синтезировать 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзины, содержащие как донорные (OMe, Me, *t*-Bu), так и умеренно акцепторные заместители (галогены, CF₃) заместители. Производные с нитро- и диметиламиногруппами получить не удалось. Вероятно, неудача с нитропроизводными связана с сильным дезактивирующим влиянием нитрогруппы. Однако в целом строгой зависимости выхода от величины и знака электронных эффектов заместителей не наблюдается. По всей видимости, это связано с тем, что в реакционной среде помимо образования целевых гетероциклов протекает множество других процессов, в которые вовлекаются как реакционные интермедиаты, так и

конечные продукты. Так, кроме солей 1,2,3-бензодитиазолия – продуктов реакции 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов с SCl₂ (раздел 1.4.2) – из реакционных смесей в некоторых случаях (Ar = 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 3,5-F₂C₆H₃, 3,4-F₂C₆H₃, 2,3,4-F₃C₆H₂) были выделены азатиены Ar-N=S=N-Ar.

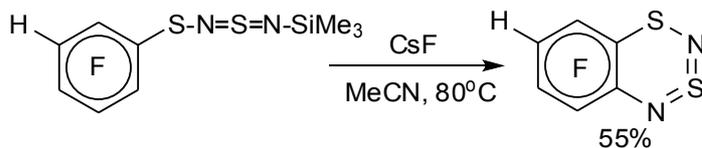
При замене SCl₂ на S₂Cl₂ данный метод позволяет получить гетероциклы большего размера - 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепины (см. раздел 2.2).

Строение 12 производных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина (6-CH₃, 5-OCH₃, 7-OCH₃, 5-CF₃, 5,7-*t*-Bu₂, 6-F, 6,8-F₂, 5,6,7-F₃, 5-Br, 6-Br, 7-Br и 8-Br) подтверждено PCA.

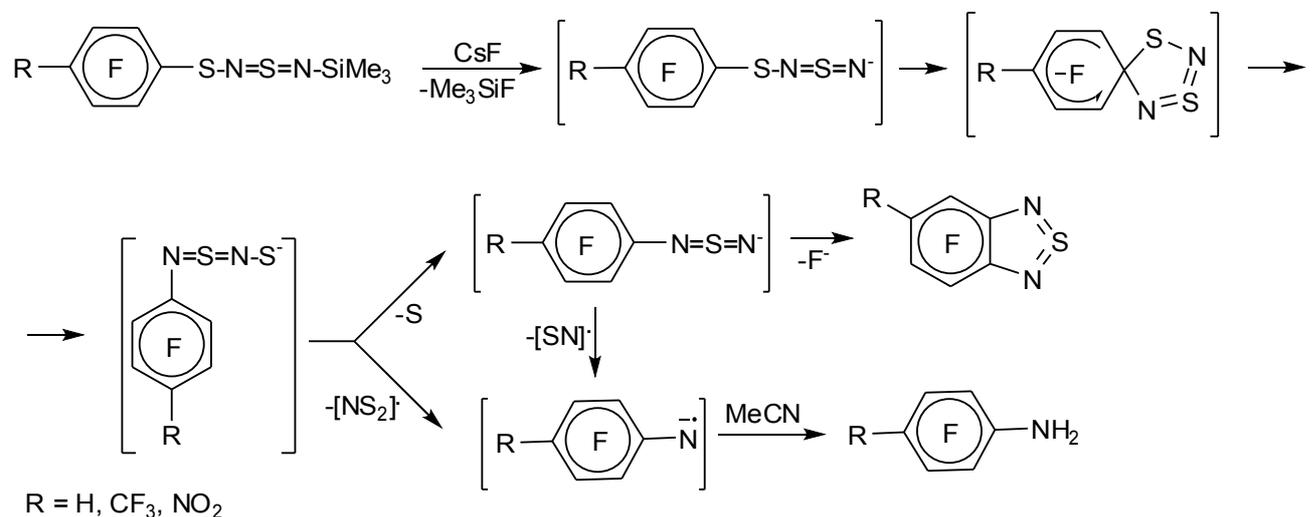
1.1.2. Нуклеофильная циклизация

5,6,7,8-Тетрафтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин ранее был получен внутримолекулярной нуклеофильной *орто*-циклизацией аниона [C₆F₅SNSN]⁻, генерированного из азатиена C₆F₅-N=S=N-SiMe₃ действием CsF. В настоящей работе синтезирован ряд новых соединений типа Ar-S-N=S=N-SiMe₃ и изучены их превращения под действием CsF. Описание синтеза этих соединений, обсуждение их структуры и других свойств изложено в разделе 2.6. Соли аниона [PhSNSN]⁻ - аналога интермедиатов обсуждаемой реакции – описаны в разделе 2.7.

Найдено, что рассматриваемая циклизация происходит также в случае 3-HC₆F₄-S-N=S=N-SiMe₃. Реакция протекает высоко региоселективно, приводя к единственному (ЯМР ¹H) из двух возможных изомеров - 5,6,8-трифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазину, строение которого подтверждено PCA:



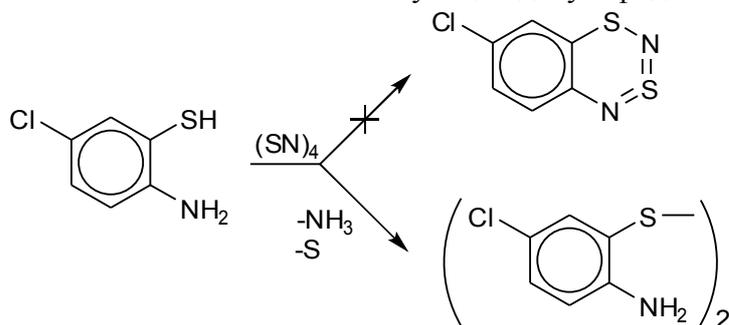
4-HC₆F₄-S-N=S=N-SiMe₃, однако, в тех же условиях даёт смесь соответствующего дисульфида, 4,5,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазола и 2,3,5,6-тетрафторанилина в соотношении 30 : 10 : 1, а 2-HC₆F₄-S-N=S=N-SiMe₃ под действием CsF превращается в дисульфид (2-HC₆F₄-S)₂. Полученный результат согласуется с существующими представлениями о влиянии атомов H и F на нуклеофильное замещение фтора в полифторбензолах, сравнительно низкой нуклеофильности анионов Ar-S-N=S=N⁻ и их нестабильности в условиях циклизации. 4-CF₃C₆F₄-S-N=S=N-SiMe₃ в тех же условиях также даёт смесь дисульфида, 6-трифторметил-4,5,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазола и 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторанилина в соотношении 1 : 3 : 6, а 4-O₂NC₆F₄-S-N=S=N-SiMe₃ под действием CsF превращается в 4-нитро-2,3,5,6-тетрафторанилин с выходом 74%. Образование 1,2,3-бензотиадиазолов и анилинов объясняется нуклеофильной *инко*-циклизацией анионов [Ar_FSNSN]⁻ и последующими превращениями образующегося спироциклического σ-комплекса:



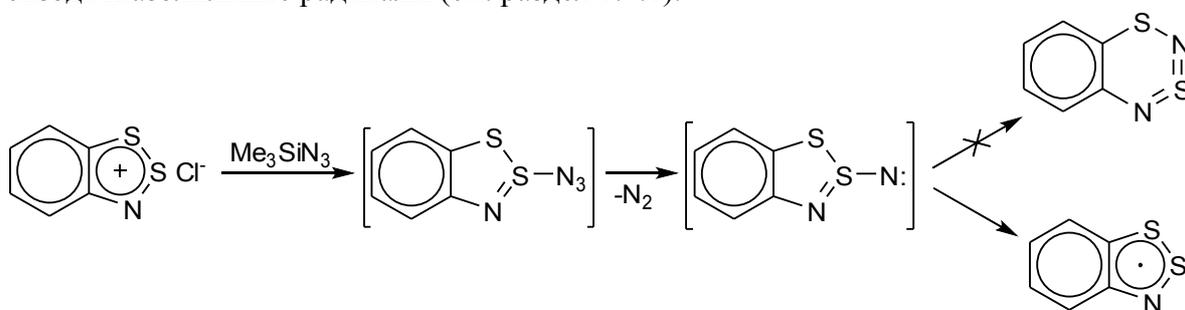
Возможность нуклеофильной *ipso*-атаки, конкурирующей с *орто*-замещением атома фтора существенно ограничивает область применения данного метода синтеза 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов. Тем не менее, он не только является полезным дополнением к более общему методу их синтеза электрофильной циклизацией (раздел 1.1.1), но и позволяет получить селенааналоги 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов - 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазины (см. раздел 2.1.1).

1.1.3. Другие изучавшиеся подходы к формированию 1,3λ⁴δ²,2,4-дитиadiaзинового цикла

Взаимодействие 5-хлор-2-аминотиофенола с (SN)₄ – легко реагирующим с нуклеофилами хорошо известным источником различных сера-азотных фрагментов – не привело к ожидаемому 7-хлор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзину. Результатом реакции оказалось лишь окисление тиола в соответствующий дисульфид.



Другой подход заключался во взаимодействии хлорида 1,2,3-бензодитиазолия (соли Херца) с триметилсилилазидом. Предполагалось, что образуется ковалентный азид, который при распаде даст синглетный нитрен, способный к расширению дитиазолильного цикла до дитиadiaзинового. Однако, продуктом этой реакции оказались стабильные 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы (см. раздел 1.4.1).



1.2. Молекулярная структура

1.2.1. Газовая фаза

Молекулярная структура 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина, его 6,8-дифтор-, 5,6,7-трифтор- и тетрафторпроизводных в газовой фазе установлена методом электронной дифракции.

В противоположность планарной геометрии в кристалле, гетероциклы свободных молекул 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина и его 5,6,7-трифторпроизводного существенно неплоский (рис. 2). Отклонение от планарности свободной молекулы 5,6,7-трифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина можно описать как перегиб гетероцикла по линии S1...N4 (нумерацию атомов см. на рис. 1; на рис. 2 им соответствуют атомы S14 и N11). Геометрия гетероцикла свободной молекулы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина более сложна (рис. 2).

Молекулы 5,6,7,8-тетрафтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина (рис. 2) и 6,8-дифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина в газовой фазе планарны. Возможное отклонение от планарности с перегибом гетероцикла по линии S1...N4 не превышает 10°. Более точно определить угол перегиба гетероцикла (двугранный угол между плоскостью фрагмента S-N=S=N и плоскостью

бензольного кольца и связанных с ним атомов S1 и N4) не удается в связи с лёгкостью деформации дитиадиазинового цикла. По той же причине торсионные углы в гетероцикле 5,6,7-трифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина измерены с большой неопределенностью, однако, его существенное отклонение от планарной геометрии установлено достоверно. Торсионный угол C-S-N=S в молекуле 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина достигает 41(3)^o. Согласно расчётам и экспериментальным данным, гетероцикл 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин очень легко изгибается по линии S1...N4 - частота соответствующей полосы в колебательных спектрах менее 100 см⁻¹. Планарная конформация молекулы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина по данным расчётов соответствует переходному состоянию между стабильными изогнутыми конформациями, причём разность энергии изогнутой C₁ и плоской C_s конформации составляет лишь 2.43 ккал/моль при расчете методом MP2/6-31G* и менее 1 ккал/моль методами HF или V3LYP. По-видимому, эта величина может использоваться для грубой количественной оценки антиароматичности C_s-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина. Определить эту разность экспериментально в растворе методом спектроскопии ЯМР ¹H при температурах от 20^oC и выше не удалось.

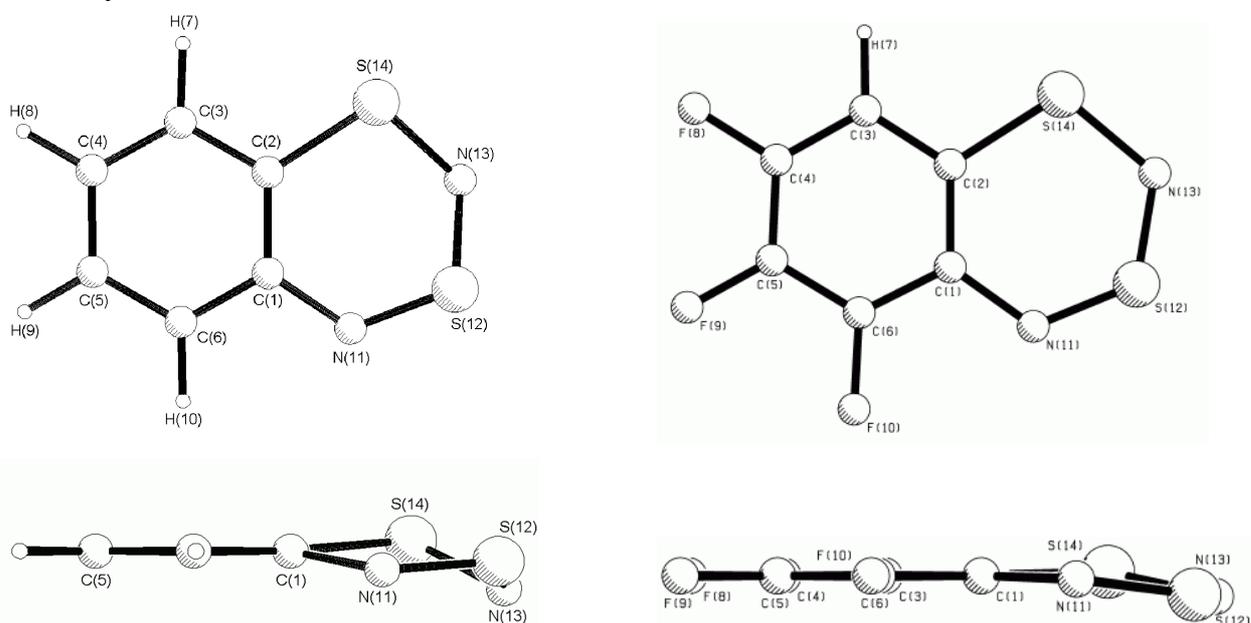


Рис. 2. Экспериментальная молекулярная геометрия в газовой фазе 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина и 5,6,7-трифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина.

Экспериментальная молекулярная геометрия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин хорошо согласуется с результатами неэмпирических расчётов методом V3LYP/6-31G*. Расчеты же методом MP2 дают для всех изученных производных неплоскую геометрию, что качественно соответствует экспериментальным данным только для незамещенного соединения и его 5,6,7-трифторпроизводного.

В соответствии с экспериментальными данными, расчёты V3LYP/6-31G* фторпроизводных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина показывают, что тип конформации свободных молекул этих соединений, плоская или изогнутая, обусловлен наличием (отсутствием) атома F в положении 8. Расчеты методом PBE/3z показывают, что гетероцикл 8-Cl-, 8-Br-, 8-I- и 8-MeO-замещенных 1,3,2,4-бензодитиадиазин также плоский.

Отклонение от планарной геометрии отражает, по-видимому, стремление молекул 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин минимизировать термодинамическую дестабилизацию, связанную с антиароматичностью, посредством псевдо-эффекта Яна-Теллера. По данным неэмпирических расчётов идентифицированы орбитальные взаимодействия, способные понизить симметрию рассматриваемых молекул с C_s до C₁. Заместители с отрицательным

индуктивным эффектом в положении 8 увеличивают разность энергий взаимодействующих МО, тем самым устраняя ян-теллеровское понижение симметрии.

1.2.2. Кристаллическое состояние

Два типа молекулярной конформации, плоская и изогнутая, характерны для рассматриваемых соединений и в кристаллическом состоянии. Так, по данным РСА молекулы 7-ОСН₃, 5-СF₃, 6-F, 7-Br, 5,6,8-F₃, 5,6,7-F₃-производных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина в кристалле планарны, а молекулы 6,8-F₂, 6-СН₃, 5-ОСН₃, 5-Br и 8-Br-производных изогнуты по линии S1...N4 на 8.3°, 6.9°, 10.8°, 5.3° и 3.8° соответственно. Из двух кристаллографически независимых молекул 6-Br-производного одна изогнута на 3.1°, другая - практически плоская, а две кристаллографически независимые молекулы 5,7-ди-*трет*-бутилпроизводного изогнуты на 24.2° и 27.3°, что непосредственно указывает на упаковочные эффекты кристаллической решётки, влияющие на геометрию дитиадиазинового цикла. Эти эффекты лишают смысла поиск зависимости типа молекулярной конформации замещённого 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина от характера и/или положения заместителя в карбоцикле, основанный на данных РСА.

Длины связей во всех случаях типичны. Можно лишь отметить, что в фрагменте N=S=N молекул 7-ОСН₃, 5-СF₃, 6-F, 8-Br и 5,6,7-F₃-производных длины связей практически идентичны, тогда как у молекул 6,8-F₂, 6-СН₃, 5-ОСН₃, 5-Br, 6-Br, 7-Br и 5,6,8-F₃-производных они заметно различаются при отсутствии корреляции с типом конформации (плоская или изогнутая).

1.3. Электронная структура и спектроскопические свойства

1.3.1. He(I) фотоэлектронная спектроскопия

Электронная структура 11 синтезированных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов исследована методом He(I) фотоэлектронной спектроскопии.

Как отмечено выше, переход от неплоской конформации к планарной сопровождается небольшим увеличением полной энергии молекул 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина - на 0.28 ккал/моль на RHF/6-31G* уровне теории и на 2.4 ккал/моль на MP2/6-31G* уровне. Энергии верхних занятых МО при этом изменяются на пренебрежимо малую величину 0.01-0.03 эВ. Это позволяет оперировать представлениями о π-МО и σ-МО, несмотря на отсутствие строгого σ,π-разделения для реальных неплоских конформаций и использовать при интерпретации спектров в приближении Коопманса результаты расчётов, выполненных для модельных планарных конформаций.

Экспериментальные IE хорошо согласуются с расчётными. Это позволяет отнести IE₁ - IE₃ к π-МО, а IE₄ к σ-МО, локализованной преимущественно на атомах азота (σ_N). Отнесение других IE_i затруднено сильным перекрыванием соответствующих спектральных полос.

Неэмпирические расчёты подтверждают существование в плоской молекулярной конформации единой циклической π-системы. Вместе с тем, π-МО изученных соединений демонстрируют связанную с гетероатомами тенденцию к частичной локализации на отдельных молекулярных фрагментах. Так, ВЗМО π₁ (6a'') по данным РМЗ на 73% локализована на азатиеновом фрагменте, а следующая за ней МО π₂ (5a'') - на 76% локализована на карбоцикле. В терминах фрагментных орбиталей это может быть описано как вполне определённое, хотя относительно слабое, взаимодействие орбиталей азатиеновой цепи с орбиталями карбоцикла.

Структура двух верхних занятых π-МО 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина, следующая из расчётов, экспериментально подтверждается характером влияния заместителей в карбоцикле на IE₁ и IE₂. Так, все исследованные заместители либо стабилизируют МО π₁ (ВЗМО), либо (7-СН₃, 5-ОСН₃) оставляют её энергию неизменной, что согласуется с преимущественно индуктивным влиянием заместителей в карбоцикле на энергию ВЗМО, локализованной, главным образом, на гетероатомном фрагменте. Влияние заместителей на энергию МО π₂ является как стабилизирующим, так и дестабилизирующим, отражая наличие и индуктивного, и

мезомерного воздействия. Зависимость ΔE_2 от положения заместителя CH_3 и F соответствует расчётной структуре МО π_2 , напоминающей МО бензола $1e_{1g}$.

1.3.2. Электронная спектроскопия

Для $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов характерно наличие низколежащих возбуждённых состояний. Положение максимума длинноволнового перехода в УФ-видимом спектре изменяется в пределах 608-637 нм, обнаруживая слабую зависимость от типа и положения заместителей.

1.3.3. Спектроскопия резонансного КР

По данным ВЗЛР/6-31G* расчётов, полосы экспериментальных ИК и КР спектров $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазина и его 7- CH_3 , 5-F и 6-Cl-производных при ~ 1220 -1230 и ~ 965 -975 cm^{-1} соответствуют валентному антисимметричному (ν_{as}) и валентному симметричному (ν_s) колебаниям фрагмента $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$. В спектрах КР ($\lambda_{\text{возб}} = 1064$ нм) эти полосы являются наиболее интенсивными.

При изменении $\lambda_{\text{возб}}$ в ряду 457.9, 476.5, 488.0, 496.5 и 514.5 нм, т.е. по мере её приближения к $\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы в УФ-видимом спектре $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов (608-637 нм), в спектрах КР этих соединений наблюдается резонансное увеличение интенсивности полос $\nu_{as}(\text{NSN})$ и $\nu_s(\text{NSN})$, что указывает на существенную локализацию длинноволнового $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в УФ-видимых спектрах на азатиеновом фрагменте, т.е. идентифицирует последний в качестве хромофора. Некоторое увеличение интенсивности линий в области 1580-1380 cm^{-1} , соответствующих колебаниям карбоцикла, свидетельствует о небольшом вкладе в структуру хромофора и от этой части молекулы. Примечательно, что для 5-F-производного данный эффект более выражен, чем для незамещённого $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазина и 6-Cl-производного. Полученные экспериментальные результаты непосредственно указывают на относительно слабое, но вполне определённое взаимодействие гетероатомного и карбоциклического фрагментов молекул $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов, усиливающееся при переходе от незамещённого $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазина к 5-F-производному. Они хорошо согласуются с выводами, сделанными на основании анализа структуры π -МО $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов (раздел 1.3.1).

1.3.4. Спектроскопия ЯМР

Наиболее интересная особенность спектров ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C синтезированных замещённых $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов - существенный сдвиг в сильное поле сигналов ядер атомов (а также протонов метильных групп), непосредственно связанных с атомами C5 и C8, сравнительно с более удалёнными от гетероцикла. Это может быть объяснено вкладом в магнитное экранирование низколежащих возбуждённых состояний и/или паратропных кольцевых токов, ассоциируемых с антиароматичностью. В спектрах ЯМР ^{19}F трифторпроизводных подобная зависимость ХС от положения атома F не наблюдается.

ХС ^{15}N (^{14}N) $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов лежат в узкой области 250-280 м.д. и слабо зависят от положения и характера заместителей. Для одного из ядер азота полифторированных производных наблюдается более сильное экранирование (до 233 м.д.).

1.3.5. Антиароматичность $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -бензодитиадиазинов

С точки зрения молекулярной структуры ароматичности соответствует выравнивание длин и порядков связей в цикле, локализация же простых и двойных связей говорит об антиароматичности или, по крайней мере, отсутствии ароматичности. Длины связей и их порядки по Хиршфельду в гетероциклах $1,3,2,4$ -бензодитиадиазинов соответствуют локализованным S-N и S=N связям.

Отклонение геометрии свободных молекул 1,3,2,4-бензодитиадиазинов от планарности (раздел 1.2.2) тоже может быть вызвано антиароматической дестабилизацией планарной конформации. Следует, однако, заметить, что разность энергий планарной и оптимизированной непланарной конформаций очень мала. Свободные молекулы некоторых из 1,3,2,4-бензодитиадиазинов планарны, при этом не наблюдается резкого различия их свойств в зависимости от типа геометрии. Очевидно, что характер циклического сопряжения является лишь одним из факторов, определяющих геометрию их гетероцикла.

Были рассчитаны индексы NICS для 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина и его фторпроизводных. По данным расчётов RHF/6-31G* (для B3LYP/6-311+G* молекулярных геометрий) у 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина NICS карбоцикла равен -7.0 м.д., а гетероцикла 9.7 м.д. У его тетрафторпроизводного значения индекса -11.7 и 15.1 м.д. соответственно. Для сравнения, NICS (RHF/6-31G*) бензола, нафталина и D_{4h}-циклооктатетраена составляет -9.7, -9.9 и 30.1 м.д. соответственно, а NICS (RHF/6-31G*) 1,3λ⁴δ²,5,2,4-триадиазепина -9.3 м.д.. Таким образом, значения NICS указывают на существенную ароматичность карбоцикла и антиароматичность гетероцикла 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов. Абсолютное значение индекса NICS карбоцикла растет с увеличением количества атомов фтора в молекуле. Величина NICS гетероцикла при фторировании также несколько увеличивается, особенно при наличии фтора в положении 8. Другие методы расчета дают качественно такую же картину. Увеличение ароматичности по критерию NICS при фторировании наблюдалось ранее и может быть объяснено увеличением электронной плотности в циклической π-системе, обусловленным положительным мезомерным эффектом атомов фтора. Увеличение антиароматичности гетероцикла при переходе от 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина к его фторпроизводным не вполне ясно. В случае производных с атомом фтора в положении 8 оно может иметь геометрическую природу: их свободные молекулы планарны, в то время как конформация гетероцикла молекулы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина сильно отклоняется от планарной (раздел 1.2.1).

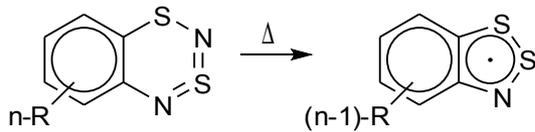
Вместе с тем 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин термически довольно стабильны. Исходя из всей совокупности данных, полученных в настоящей работе, можно заключить, что эти вещества, хотя и имеют определенные признаки антиароматичности, все же ближе к сопряженным неароматическим, чем к традиционным антиароматическим соединениям.

1.4. Реакционная способность

Химические свойства 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин до настоящей работы практически не изучались. В подобной ситуации логически первый шаг - исследование устойчивости этих веществ к действию тепла, света и воды (атмосферной влаги). Изучена также реакция 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин с SCl₂, учитывая её существенное значение для их синтеза электрофильной циклизацией и основанное на ней выделение 8-R изомеров 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин из реакционных смесей с 6-R изомерами. Кроме того, исследованы взаимодействие 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин с другими S-электрофилами, такими как C₆F₅SCl и NS₂⁺, электрохимическое окисление и восстановление, продолжено изучение ранее обнаруженной реакции с трифенилфосфином.

1.4.1. Термолиз и фотолиз

Мягкий (110-150°C) термолиз 10⁻³ М растворов 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в углеводородных растворителях (сквалан, транс-декалин, циклогексан, гексан) приводит с практически количественным выходом к долгоживущим 1,2,3-бензодитиазолильным π-радикалам, охарактеризованным методом ЭПР. К 1,2,3-бензодитиазолилу приводит и фотолиз растворов 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина. Ранее 1,2,3-бензодитиазолилы были получены другими методами, главным образом восстановлением солей Херца. Фтор- и бромсодержащие радикалы (исключая 6-Br-производное) получены впервые. Соответствующие им соли Херца неизвестны.

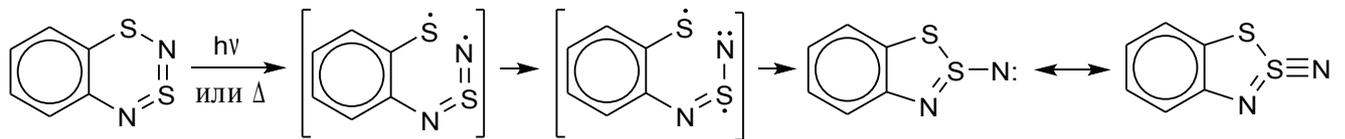


$n-R = H_4, F_4, 6,8-Br_2, 5,7-t-Bu_2, 6-Me, 7-Me, 5-OMe, 7-OMe, 5-CF_3, 6-F, 7-F, 7-Cl, 5-Br, 6-Br, 7-Br, 8-Br, 5,6,8-F_3$

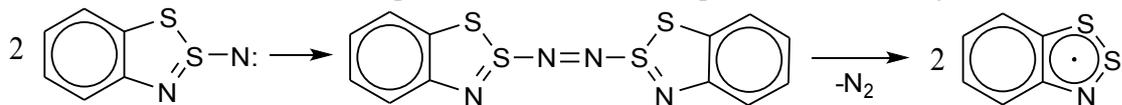
Длительное облучение растворов 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазина видимым светом ($\lambda > 400$ нм) не вызывает каких-либо фотопревращений, фотолиз эффективен лишь при использовании УФ-излучения (365 или 313 нм). При этом в спектре ЭПР образца накапливается сигнал 1,2,3-бензодитиазолила. Выход радикала достигает 90%, но при дальнейшем облучении уменьшается вследствие вторичных фотохимических реакций.

Превращение 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов в 1,2,3-бензодитиазолилы нетривиально и требует сокращения цикла с потерей атома азота. Можно предположить, что оно включает промежуточное участие синглетных 1,2 $\lambda^4\delta^3$,3-бензодитиазол-2-илнитренов - изомеров исходных 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов, имеющих тот же гетероциклический фрагмент, что и конечные радикалы.

Изомеризация возможна, например, по такой схеме:

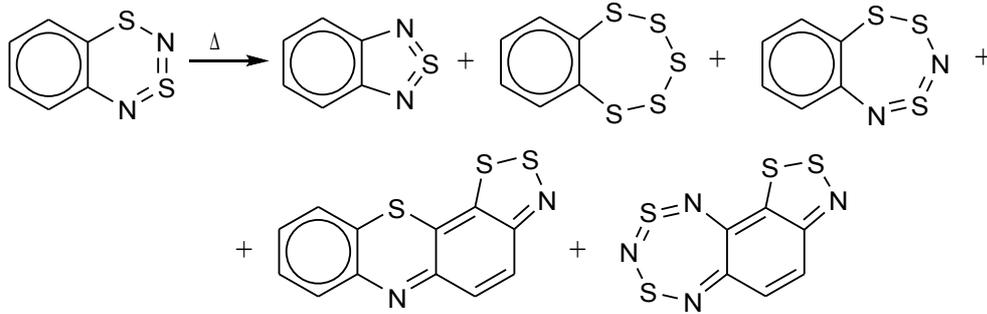


По данным расчётов методом B1B95/сс-pVTZ длина экзоциклической связи SN предполагаемого интермедиата (1.453 Å) типична для тройной (1.462 Å в $Ph_3S\equiv N$), а не одинарной сера-азотной связи (1.719 Å). Это означает, что этот интермедиат представляет собой не нитрен $RS-N:$, а тиазил $RS\equiv N$. Такие интермедиаты были обнаружены спектроскопически (ИК и УФ) при фотолизе 1,3,2,4-бензодитиадиазина и его тетрафторпроизводного в стеклообразных углеводородных (сквалан, метилциклогексан, 77 К) и аргоновой (14 К) матрицах. Масс-спектрометрически при фотолизе 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазина зафиксировано выделение азота. Таким образом, превращение обсуждаемого интермедиата в 1,2,3-бензодитиазолильный радикал может быть представлено следующей схемой:

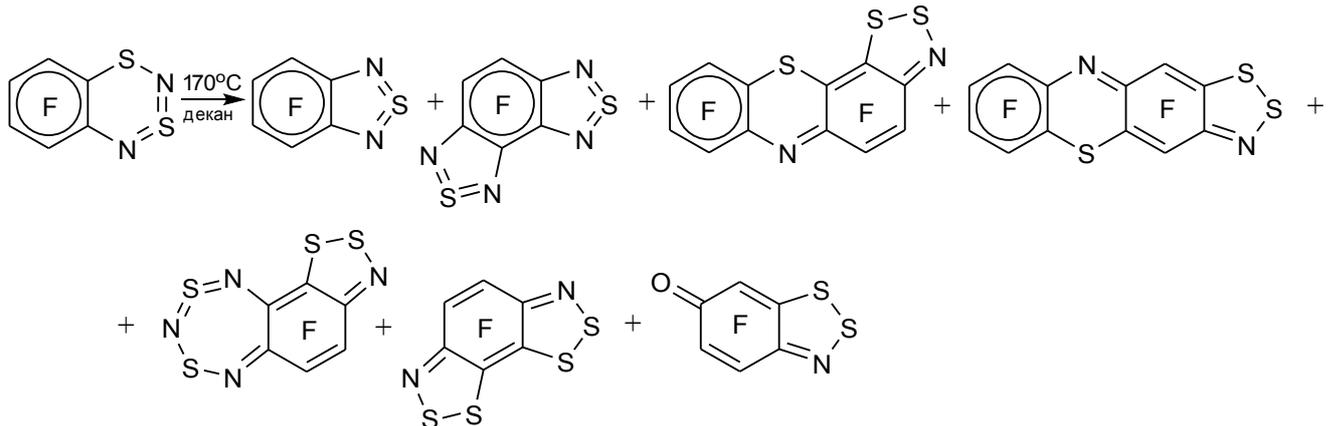


Экспериментальному и квантово-химическому изучению строения и свойств 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов и их моно- и диселенаналогов в настоящей работе посвящен раздел 2.9.

Термолиз 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазина в сквалане при больших (0.5 М) концентрациях сопровождается выделением газообразного NH_3 (выход 3%) и приводит к сложной смеси продуктов, среди которых обнаружены 2,1,3-бензотиадиазол (10%), бензопентатиепин (4.5%), 1,2,4,3,5-бензотриадиазепин (3.7%), [1,2,3]дитиазоло[5,4-g][2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиатриазепин, [1,2,3]дитиазоло[4,5-c]фенотиазин.

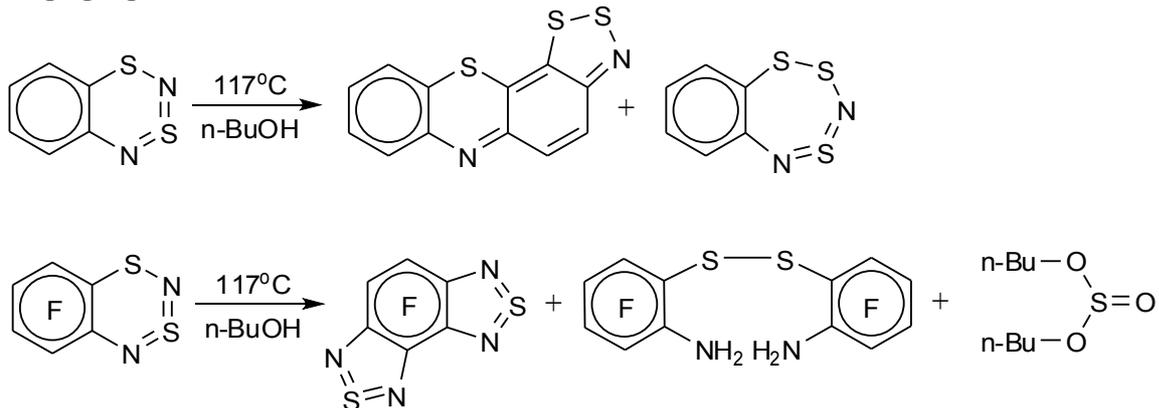


Термолиз тетрафтор-1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзина в кипящем декане также приводит к сложной смеси продуктов.



Выходы полициклических соединений при термолизе 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов обычно не превышают 1%, тем не менее, эти соединения были выделены, их строение подтверждено РСА.

Термолиз 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов идёт также в кипящем сухом *n*-бутаноле, т.е., при 117 °С – температуре гораздо более низкой, чем в сквалане или декане. В случае тетрафторпроизводного при этом происходит также гидролиз (см. раздел 1.4.4), по всей видимости вследствие дегидратации *n*-бутанола под действием HF, возникшего при термолизе тетрафтор-1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзина.



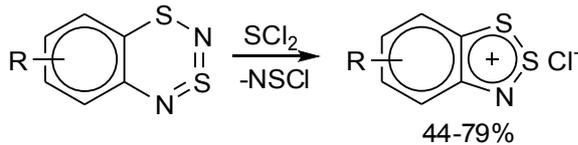
Таким образом, препаративное получение 1,2,3-бензодитиазолильных π -радикалов термолизом 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов вряд ли возможно. Препаративным путём к 1,2,3-бензодитиазолилам, однако, может быть превращение 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов реакцией с SCl_2 в соли Херца (см. следующий раздел) с их последующим восстановлением.

Образование ряда аналогичных продуктов при термолизе незамещенного и фторированного 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов, требующих замещения как водорода, так и фтора, свидетельствует в пользу скорее радикального или нитреноидного механизма этой реакции, нежели электрофильного или нуклеофильного.

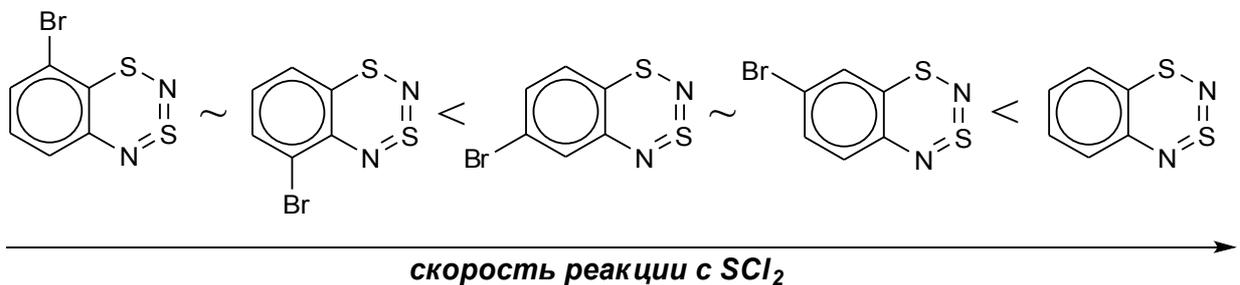
Структура и спектроскопические свойства полученных в настоящей работе полициклических соединений хиноидного строения описаны в разделе 2.4.

1.4.2. Взаимодействие с S-электрофилами (SCl_2 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$, NS_2^+)

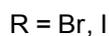
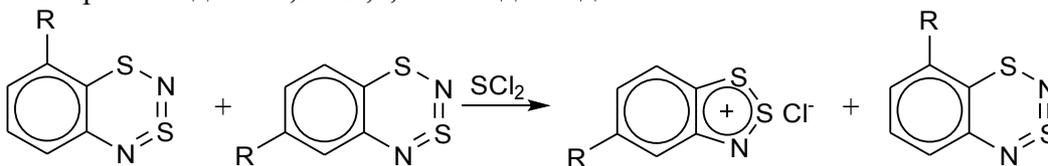
Реакция 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов с SCl_2 приводит к солям 1,2,3-бензодитиазолия (солям Херца), выделенным в индивидуальном виде, и тиазилхлориду NSCl , детектированному в реакционной смеси методом ЯМР ^{14}N . Эта реакция - новый подход к синтезу солей Херца в исключительно мягких условиях (разбавленные растворы в CH_2Cl_2 при 20°C), позволяющий получить в том числе и производные (например, 5-Br и 5-I), нестабильные в условиях классических способов синтеза этих солей, требующих нагревания с S_2Cl_2 или SOCl_2 .



Скорость взаимодействия 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов с SCl_2 существенно зависит от положения заместителя. Так, посредством конкурентных реакций эквимольных смесей изомерных бром-1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов (а также их смесей с незамещённым 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзином) с SCl_2 установлено, что 5-Br и 8-Br производные значительно менее активны, чем их 6- и 7-изомеры, в свою очередь более инертные по сравнению с родоначальным 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзином.



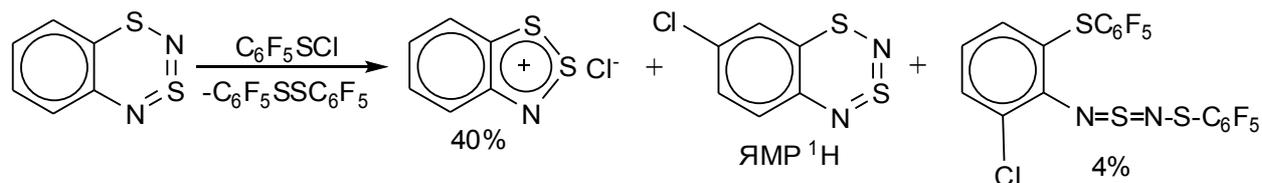
8-I- и 8-Cl-замещённые 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзины также гораздо более инертны по отношению к SCl_2 , чем их 6-изомеры. Различная активность 6- и 8-изомеров бром- и йодпроизводных 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзина по отношению к SCl_2 позволяет получить действием на смеси 6- и 8-изомеров количества SCl_2 , эквимольного 6-изомеру, 5-R замещённые соли Херца без примеси их 7-изомеров и выделить оставшиеся неизменными 8-R изомеры исходных 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзинов.



Строению и свойствам солей Херца и их селенаналогов, изученных в настоящей работе, посвящен раздел 2.8.

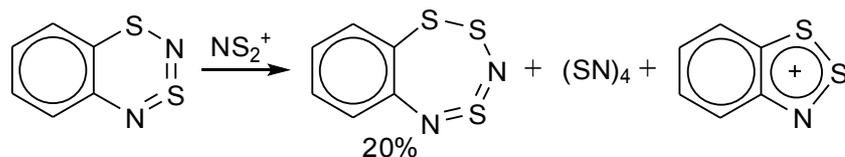
Реакция 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиadiaзина с $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ приводит к соли Херца и декафтордифенилдисульфиду как основным продуктам. При этом наблюдается также

хлорирование 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина с образованием 7-хлорпроизводного (идентифицирован по спектру ¹H ЯМР) и раскрытие дитиadiaзинового гетероцикла:



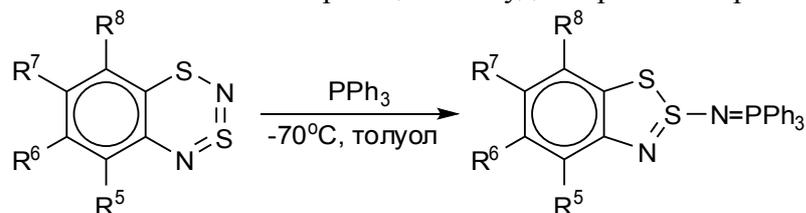
С декафтордифенилди- или моносульфидом 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзин не реагирует.

Реакция соединения **1** с [NS₂][SbF₆] приводит к 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриadiaзепину. Среди других продуктов обнаружены также (SN)₄ и катион 1,2,3-бензодитиadiaзолия (ЯМР ¹H):



1.4.3. Взаимодействие с трифенилфосфином

Реакция 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзина и его фторпроизводных с Ph₃P приводит к N-1,2λ⁴δ³,3-бензодитиadiaзол-2-илтрифенилиминофосфоранам, недоступным другими методами, включая классические реакции Штаудингера или Кирсанова:



R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = H: 16%; R⁵ = R⁸ = H, R⁶ = R⁷ = F: 20%; R⁵ = R⁷ = H, R⁶ = R⁸ = F: 37%;
R⁷ = H; R⁵ = R⁶ = R⁸ = F: 52; R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = F: 60%

Получить аналогичные продукты реакцией трифенилфосфита с 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзином или его тетрафторпроизводным не удалось. В этом случае реакция протекает очень медленно (в течение нескольких дней в толуоле при 20°C), в реакционной смеси были идентифицированы лишь фосфат O=P(OPh)₃ и тиофосфат S=P(OPh)₃.

Трифениларсин с 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзином и его тетрафторпроизводным не реагирует даже при кипячении в толуоле. Трис(пентафторфенил)фосфин и трифенилсурьма также не вступают в эту реакцию, но эффективно катализируют присоединение воды к 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзину (см. следующий раздел).

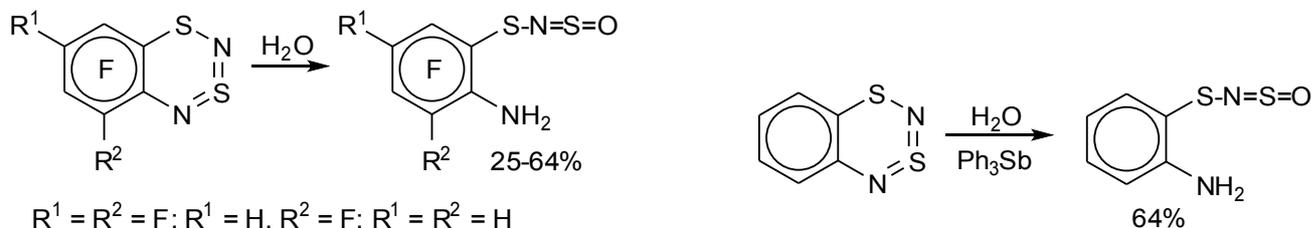
Вероятно, разница в реакционной способности этих соединений фосфора и его тяжелых аналогов по отношению к 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзином связана как с их различной нуклеофильностью, так и с различием в прочности формируемой связи азот-пниктоген.

Строение и свойства N-1,2λ⁴δ³,3-бензодитиadiaзол-2-илтрифенилиминофосфоранов описаны в разделе 2.10.

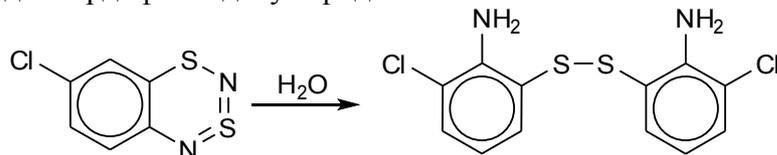
1.4.4. Гидролиз

1,3λ⁴δ²,2,4-Бензодитиadiaзины при хранении в обычных условиях медленно гидролизуются влагой воздуха. Учитывая их высокую летучесть, можно предположить, что реакция проходит в газовой фазе. В случае 5,6,7,8-тетрафтор-, 5,6,8-трифтор- и 6,8-дифтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов продукты гидролиза осаждаются из газовой фазы на стенки контейнера в виде бесцветных или желтых кристаллов. По данным РСА эти первичные продукты гидролиза

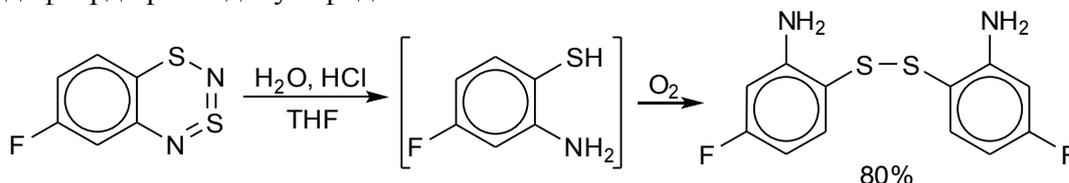
представляют собой фторированные 2-амино-N-сульфинилбензолсульфенамиды. Незамещенный 2-амино-N-сульфинилбензолсульфенамид в этих условиях получить не удастся, однако, он образуется при гидролизе 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина влагой воздуха в присутствии трифенилсурьмы, выступающей как эффективный катализатор этого процесса. Трис(пентафторфенил)фосфин также катализирует эту реакцию. Следует отметить, что эти соединения - первые представители ранее неизвестных 2-амино-N-сульфинилбензолсульфенамидов, а также первое до сих пор неопианное 2-аминобензолсульфенамид.



При длительном (в течение нескольких месяцев) хранении в обычных условиях 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазины превращаются в соответствующие 2,2'-диаминодифенилдисульфиды. Так, из продуктов разложения 5-хлор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина был выделен 2,2'-диамино-3,3'-дихлордифенилдисульфид.



Быстропротекающий гидролиз 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов в растворе также приводит к 2,2'-диаминодифенилдисульфидам, вероятно, через соответствующие орто-аминотиофенолы. Так, из 6-фтор-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина получен ранее неизвестный 2,2'-диамино-4,4'-дифтордифенилдисульфид.



Создание и последующий гидролиз 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазиновой системы может рассматриваться как метод орто-тиолирования ароматических аминов и орто-аминирования полифторароматических тиолов и дисульфидов. Этот новый подход – полезное дополнение к известным методам синтеза орто-аминотиофенолов и дисульфидов (в том числе полифторированных) – перспективных исходных веществ для разнообразных гетероциклизаций..

1.4.5. Электрохимическое окисление и восстановление

Первые пики электрохимического окисления и восстановления 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина, его 5,7-*t*-Bu₂, 5-Me, 6-Me, 7-Me, 5-OMe, 6-F, 6,7-F₂, 6,8-F₂, 5,6,7-F₃, 5,6,8-F₃, 5,6,7,8-F₄ производных – одноэлектронные, т.е., соответствуют образованию ион-радикалов. Пики восстановления необратимы для фторсодержащих соединений и квазиобратимы для прочих при скоростях развертки 20-80 В/с. Обратимость пиков окисления наблюдается при скоростях развертки 0.3-10 В/с для фторсодержащих производных и при 0.01-0.03 В/с для остальных.

Сравнительно долгоживущие катион-радикалы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина, его 5,7-*t*-Bu₂, 5-Me, 6-Me, 7-Me, 5-OMe и 6-F-производных охарактеризованы ЭПР при -30°C. Устойчивость

этих катион-радикалов позволяет надеяться на возможность их выделения в виде стабильных солей.

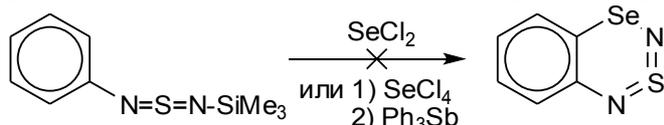
2. Родственные соединения

Под родственными 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинам соединениями в настоящей работе подразумеваются как подобные им по химическому строению (3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазины и 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотритиadiaзепины), так и синтетические предшественники этих соединений (ArN=S=O, ArN=S=NSiMe₃, ArSN=S=NSiMe₃, ArSeN=S=NSiMe₃), стабильные аналоги интермедиатов их синтеза (соли анионов [PhSNSN]⁻ и [PhSeNSN]⁻), продукты превращений 1,3,2,4-бензодитиadiaзинов (1,2,3-бензодитиазолильные радикалы, соли 1,2,3-бензодитиазолия, N-1,2λ⁴δ³,3-бензодитиазол-2-илиминотрифенилфосфораны и т.д.), а также некоторые из близких аналогов последних (селеновые аналоги 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов и солей 1,2,3-бензодитиазолия).

2.1. 3λ⁴δ²,1,2,4-Бензотиаселенадиазины

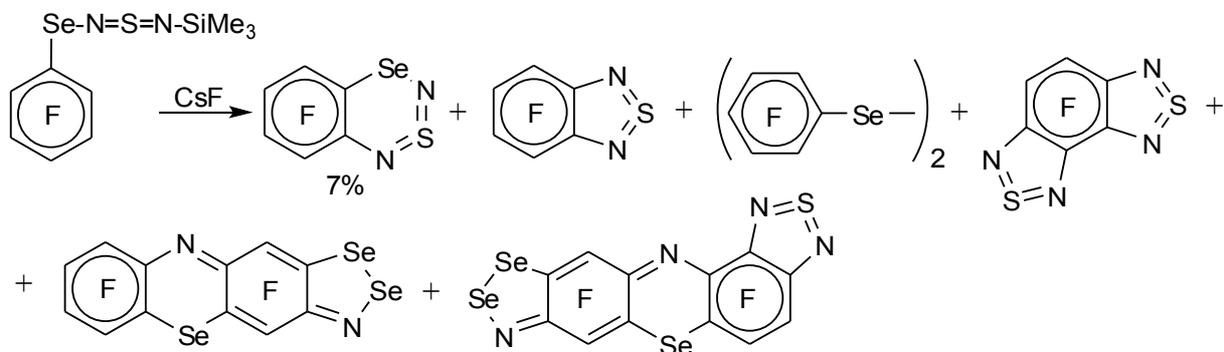
2.1.1. Синтез

Попытка распространить синтез 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиadiaзинов электрофильной циклизацией на получение 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазина успехом не увенчалась - реакция C₆H₅-N=S=N-SiMe₃ с SeCl₂ в ТГФ при комнатной температуре или в кипящем 1,2-дихлорэтано не приводит к замыканию цикла. Использование вместо SeCl₂ SeCl₄ с последующей обработкой реакционной смеси Ph₃Sb также не привело к успеху.



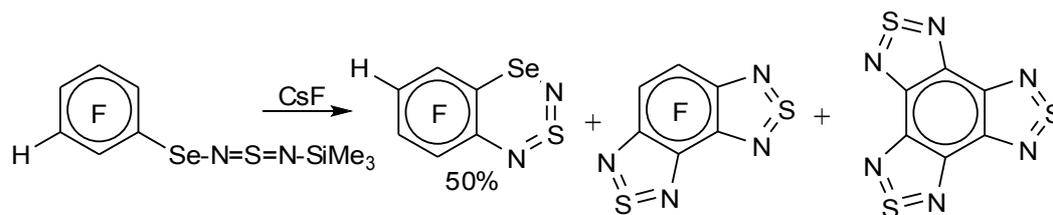
При взаимодействии 3-MeOC₆H₄-N=S=N-SiMe₃ с SeCl₂ в кипящем CH₂Cl₂ или 1,2-дихлорэтано получены спектроскопические (ЯМР ¹H и МС высокого разрешения) свидетельства образования 6-метокси-3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазина, однако, выделен он не был.

C₆F₅-Se-N=S=N-SiMe₃ в присутствии CsF в кипящем MeCN даёт ожидаемый 5,6,7,8-тетрафтор-3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазин, хотя и с невысоким (7%) выходом. В сравнимых с ним количествах получают декафтордифенилдиселенид и 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазол. В реакционной смеси также обнаружены 4,6,7,8,9,11-гексафтор[1,2,3]диселеназоло[5,4-*b*]феноселеназин, 4,5,7,11-тетрафтор[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*] [1,2,3]диселеназоло[4,5-*i*]феноселеназин и 4,5-дифторбензо[1,2-*c*:3,4-*c'*]бис[1,2,5]тиадиазол:



Циклизация 3-FC₆H₄-Se-N=S=N-SiMe₃ протекает высокорегиселективно с образованием 5,6,8-трифтор-3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазина, его 6,7,8-изомер в реакционной смеси не наблюдается. В качестве минорного продукта был выделен и охарактеризован РСА

бензотрис[1,2,5]тиадиазол. В реакционной смеси также обнаружен 4,5-дифтор-бензо[1,2-с:3,4-с']бис[1,2,5]тиадиазол.



2.1.2. Структура и спектроскопические свойства

Замещение атома серы атомом селена в 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинах изоэлектронно и изоструктурно, а потому оно не приводит к резкому изменению свойств. Основные особенности строения 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазин, описанные в разделах 1.2. и 1.3., свойственны также и 3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазинам. Так, согласно квантово-химическим расчетам (B3LYP/6-311+G*) в газовой фазе молекулы 3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина имеют неплоский гетероцикл, в то время как молекулы его тетрафторпроизводного планарны. Длины связей в гетероцикле и их порядки по Хиршфельду соответствуют локализованным связям Se-N и S=N. Геометрия тетрафтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина в кристалле очень похожа на таковую его серного аналога (гетероцикл перегнут на 6.0°С), замена серы селеном мало влияет на длины связей между другими атомами.

Элементарная ячейка кристалла 5,6,8-трифтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина содержит 4 кристаллографически независимые молекулы. Две из них планарны, а две других изогнуты по линии Se1...N4 на 8.2° и 6.9°, что свидетельствует о влиянии упаковочных эффектов на геометрию гетероцикла и, следовательно, о его высокой гибкости.

Кристаллическая структура тетрафтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина необычна: в его кристалле имеются полости в виде каналов, в которых наблюдаются разупорядоченные молекулы азота (рис. 3).

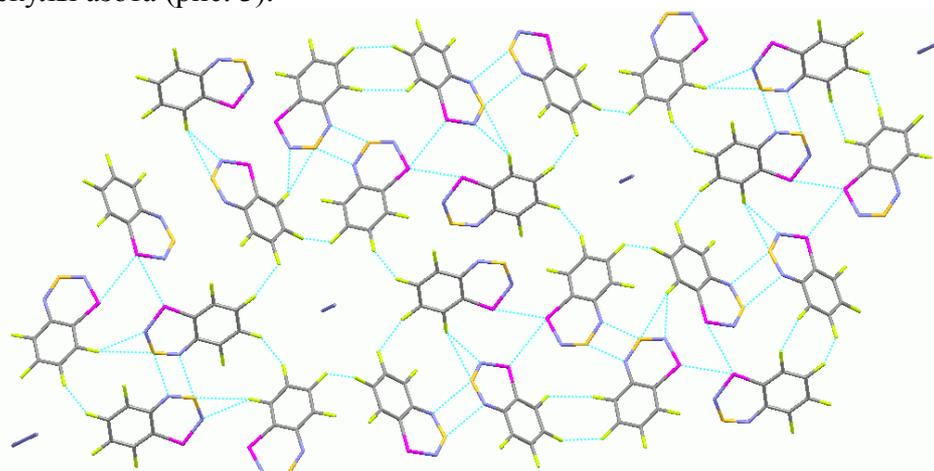
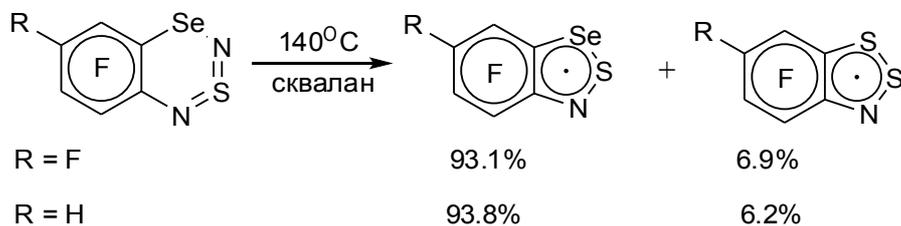


Рис. 3. Упаковка в кристалле молекул тетрафтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазина по данным РСА.

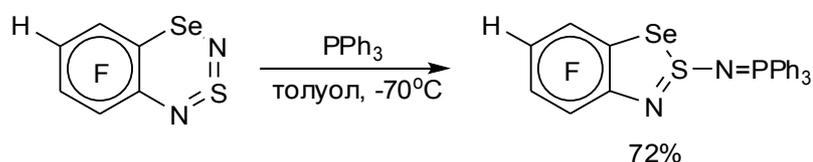
Замещение атома серы атомом селена в положении 1 приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы в УФ-видимом спектре до 584 и 588 нм для тетрафтор- и трифтор-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазин, соответственно. Вероятная причина – ослабление циклического π -сопряжения при замене серы селеном. В спектрах ЯМР ^{19}F при этом сигнал F8 смещается в слабое поле на 4-5 м.д., F5 – на 1.6-1.7 м.д., видимо, также по причине ослабления антиароматического сопряжения и эффекта тяжёлого атома (селена). Индекс NICS гетероцикла также уменьшается на несколько м.д. при переходе от 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазина к 3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазину.

2.1.3. Реакционная способность

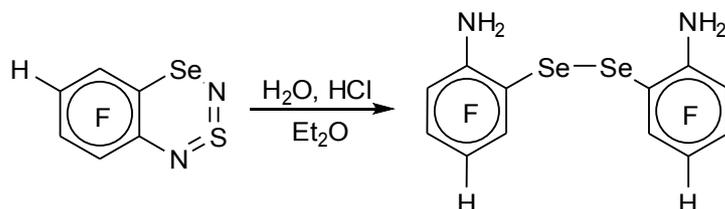
Термолиз $3\lambda^4\delta^2,1,2,4$ -бензотиаселенадиазинов приводит к смесям из двух соответственно замещённых радикалов – $2,1,3$ -бензотиаселеназолильного и $1,2,3$ -бензодитиазолильного в соотношении, указанном на схеме (по данным спектроскопии ЭПР):



Аналогично $5,6,8$ -трифтор- $3,1,2,4$ -бензодитиадиазину, $5,6,8$ -трифтор- $3\lambda^4\delta^2,1,2,4$ -бензотиаселенадиазин реагирует с трифенилфосфином, образуя N -($5,6,8$ -трифтор- $2\lambda^4\delta^3,1,3$ -бензотиаселеназол-2-ил)трифенилиминофосфоран:



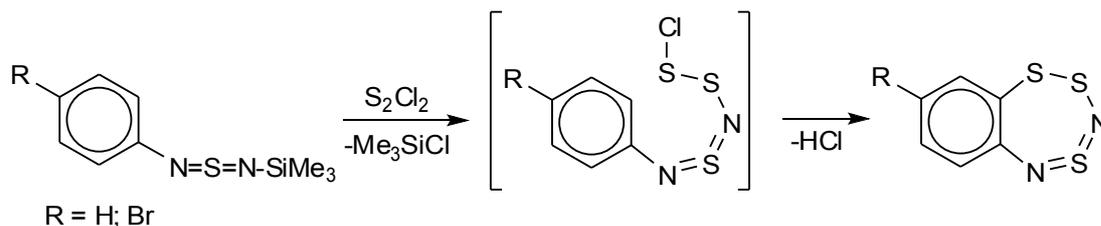
Гидролиз $5,6,8$ -трифтор- $3\lambda^4\delta^2,1,2,4$ -бензотиаселенадиазины приводит к соответствующему диаминодиселениду.

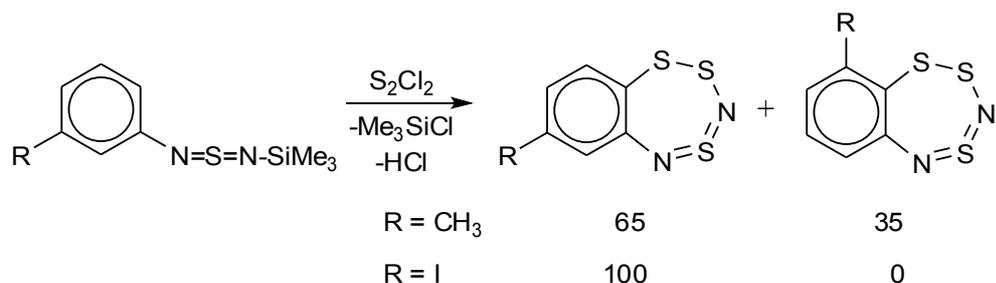


Формирование $3\lambda^4\delta^2,1,2,4$ -тиаселенадиазинового цикла с последующим его гидролизом можно рассматривать как метод *орто*-аминирования полифторированных дифенилдиселенидов и синтеза полифторированных $2,2'$ -диаминодифенилдиселенидов – перспективных исходных веществ для разнообразных гетероциклизаций.

2.2. $1,2,4\lambda^4\delta^2,3,5$ -Бензотриадиазепины

$1,2,4,3,5$ -Бензотриадиазепины синтезированы 1:1 конденсацией азатиенов $Ar-N=S=N-SiMe_3$ и S_2Cl_2 с последующей электрофильной *орто*-циклизацией образующихся при этом интермедиатов $[Ar-N=S=N-S-S-Cl]$. В случае $3-RC_6H_4N=S=NSiMe_3$ циклизация протекает высоко региоселективно, приводя к исключительному ($R = I$) или преимущественному ($R = CH_3$) образованию $7-R$ изомера.



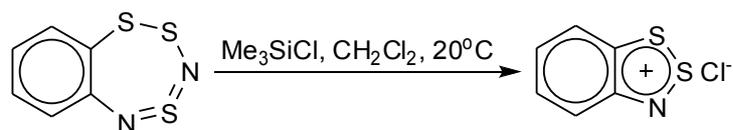


Выходы целевых соединений невелики (<10%). Строение 7-ид-1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепина подтверждено РСА, его молекулярная структура подобна расчетной (MP2/6-31G*) для незамещенного 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепина.

Добавление ещё одного атома серы при переходе от 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов к 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепинам приводит к разрыву циклического π-сопряжения в гетероцикле. Максимумы длинноволнового поглощения последних лежат в области 457-464 нм, что гораздо ближе к таковому ациклического азатиена PhSN=S=NPh (432 нм), чем 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов (608-637 нм).

Сигналы ЯМР ¹H 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепинов, лежат в обычной для ароматических протонов области 6.8-7.8 м.д.. ХС ¹⁵N (¹⁴N) 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепинов очень слабо зависят от заместителей в карбоцикле и лежат при 318-319 (N5, дублет) и 292 (N3, синглет) м.д.

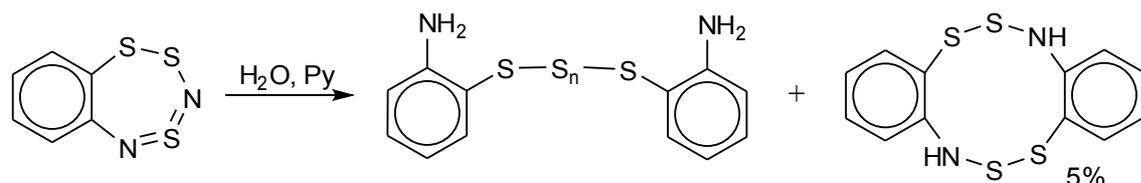
1,2,4λ⁴δ²,3,5-Бензотриадиазепин медленно (в течение недели) реагирует с триметилхлорсиланом с образованием соли 1,2,3-бензодитиазолия:



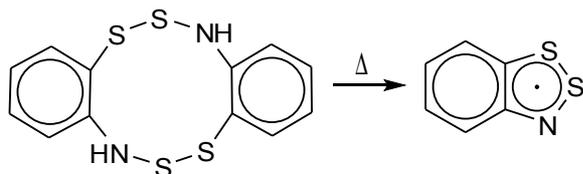
Термолиз (150 °С) и фотолиз (436 нм) разбавленных (10⁻³ М) углеводородных (сквалан, додекан) растворов 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепина приводит к 1,2,3-бензодитиазолильному радикалу. Аналогично, его изомер 1,3λ⁴δ²,5,2,4-бензотриадиазепин при термолизе (140 °С) и фотолизе (313 нм) даёт изомерный 1,3,2-бензодитиазолильный радикал:



Гидролиз 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотриадиазепина в пиридине приводит к диаминодифенилполисульфидам и макроциклическому 7Н,14Н-дibenзо[d,i][1,2,6,7,3,8]тетрадиазецину:



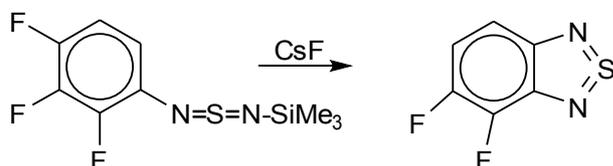
Термолиз этого макроцикла также приводит к 1,2,3-бензодитиазолильным радикалам:



Таким образом, генерация стабильных радикалов при термоллизе и фотолизе оказывается общим свойством разнообразных полисераазотных гетероциклов, что до настоящей работы отмечено не было, несмотря на то, что некоторые примеры такого рода были известны. 1,2,3-Бензодитиазолильные радикалы образуются также при термоллизе 1,2,3-бензодитиазол-2-илиминофосфоранов (раздел 2.10).

2.3. 1,2,5-Тиадиазолы

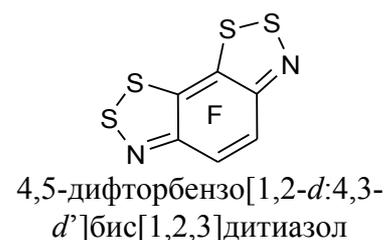
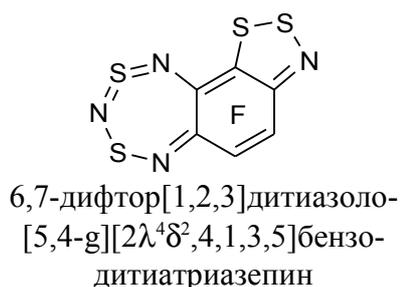
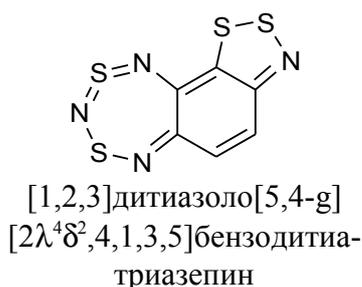
Циклизация соединений Ar-N=S=N-SiMe_3 , имеющих хотя бы один атом F в *орто*-положении, известна на многих примерах. Один такого рода азатиен, синтезированный в настоящей работе (см. раздел 1.1.1.1), был вовлечён в эту реакцию:

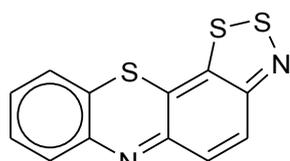
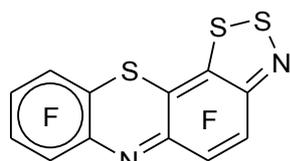
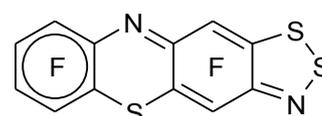
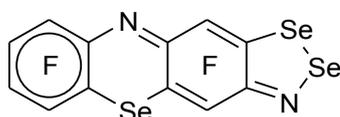
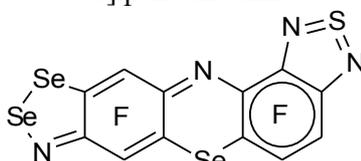
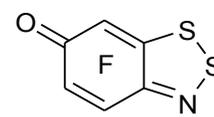


2,1,3-Бензотиадиазолы образуются также из азатиенов типа Ar-S-N=S=N-SiMe_3 и $\text{Ar-Se-N=S=N-SiMe}_3$ под действием CsF (см. раздел 1.1.1.3). В случае $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Se-N=S=N-SiMe}_3$ и $3\text{-HC}_6\text{F}_4\text{-Se-N=S=N-SiMe}_3$ из реакционной смеси выделены также 4,5-дифтор-бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*]бис[1,2,5]тиадиазол и бензотрис[1,2,5]тиадиазол (см. раздел 2.1). Их структура установлена РСА.

2.4. Полициклические соединения хиноидного строения

В настоящей работе термоллизом 1,3,2,4-бензодитиазидинов (раздел 1.4.1), а также при превращениях азатиенов $\text{Ar}_F\text{-Se-N=S=N-SiMe}_3$ под действием CsF (раздел 2.1) или N-4,5,6,7-тетрафтор-1,2,3-бензодитиазол-2-илтрифенилиминофосфорана в CHCl_3 (раздел 2.10), получен и выделен ряд полициклических соединений, содержащих 1,2,3-дихалькогеназольный гетероцикл, конденсированный с шестичленным карбоциклом хиноидного строения и представляющих собой новые либо малоизученные гетероциклические системы: [1,2,3]дитиазоло[5,4-*g*][2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиаатриазепин, [1,2,3]дитиазоло[4,5-*c*]фенотиазин, их перфторпроизводные, 4,6,7,8,9,11-гексафтор[1,2,3]дитиазоло[5,4-*b*]фенотиазин, 4,6,7,8,9,11-гексафтор[1,2,3]диселеназоло[5,4-*b*]феноселеназин, 4,5,7,11-тетрафтор[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,3]диселеназоло[5,4-*i*]феноселеназин, 4,5-дифторбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бис[1,2,3]дитиазол, 4,5,7-трифтор-6-оксо-1,2,3-бензодитиазол.



[1,2,3]дитиазоло[4,5-
с]фенотиазин4,5,7,8,9,10-гексафтор-
[1,2,3]дитиазоло[4,5-
с]фенотиазин4,6,7,8,9,11-гексафтор-
[1,2,3]дитиазоло[5,4-
b]фенотиазин4,6,7,8,9,11-гексафтор-
[1,2,3]диселеназоло[5,4-
b]феноселеназин4,5,7,11-тетрафтор-
[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]
[1,2,3]диселеназоло[5,4-
i]феноселеназин4,5,7-трифтор-6-оксо-1,2,3-
бензодитиазол

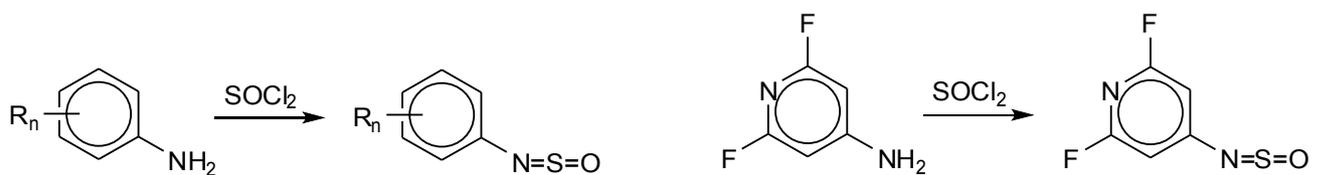
Из этих соединений ранее был известен только [1,2,3]дитиазоло[5,4- g] [2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиатриазепин. Все они, кроме 4,6,7,8,9,11-гексафтор-[1,2,3]диселеназоло[5,4- b]феноселеназина, охарактеризованы РСА.

[1,2,3]Дитиазоло[5,4- g] [2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиатриазепин представляют собой необычную трициклическую сопряжённую систему, поляризованную подобно азулену: заряженный отрицательно семичленный цикл имеет 10 π -электронов, заряженный положительно пятичленный – 6 π -электронов. В случае 6,7-дифтор[1,2,3]дитиазоло[5,4- g] [2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиатриазепина эта поляризация приводит к большому различию химических сдвигов в спектре ЯМР ^{19}F : 31.3 и 0.8 м.д.; $\delta^1\text{H}$ [1,2,3]дитиазоло[5,4- g] [2 $\lambda^4\delta^2$,4,1,3,5]бензодитиатриазепина равны 7.60 и 7.11 м.д.

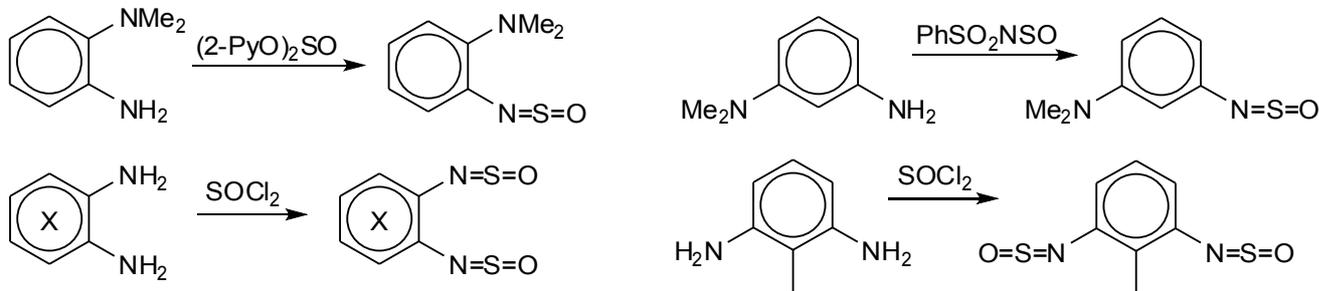
Длинноволновые максимумы в электронных спектрах поглощения обсуждаемых полициклов лежат в интервале 482-635 нм ($\lg \epsilon = 3.88-4.68$). [1,2,3]Дитиазоло[4,5- c]фенотиазин, 4,5,7,8,9,10-гексафтор[1,2,3]дитиазоло[4,5- c]фенотиазин и 4,6,7,8,9,11-гексафтор[1,2,3]дитиазоло[5,4- b]фенотиазин флуоресцируют в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}}/\lambda_{\text{exit}} = 667/330, 657/340$ и $675/335$ нм соответственно). Для последнего из них характерен аномальный стоксов сдвиг 140 нм. Интересно отметить, что соединения с близкими спектральными характеристиками использовались в органических светодиодах (OLED).

2.5. N-Сульфинилариламины и N,N'-дисульфинилдиаминобензолы

N-Сульфинилариламины – исходные вещества для синтеза азатиенов $\text{Ar-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$ (раздел 1.1.1.1) – получали кипячением гидрохлорида ариламина с SOCl_2 (реакция Михаэлиса), за исключением диметиламинопроизводных, синтезированных из ArNH_2 и PhSO_2NSO или из ArNH_2 и дипирид-2-илсульфита. Последний реагент предпочтителен как более мягкий, при использовании PhSO_2NSO наблюдается частичное осмоление реакционной смеси. Соединения, полученные впервые, представлены на схеме:



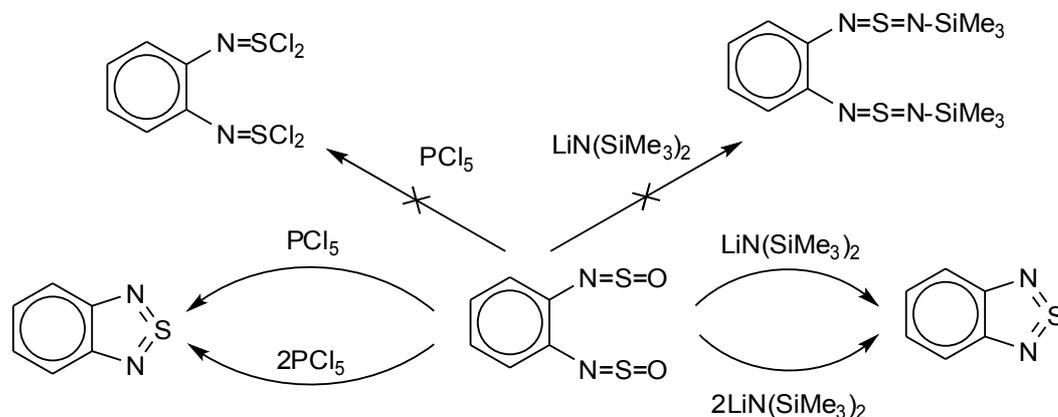
$R_n = 3,5\text{-Br}_2; 3,5\text{-F}_2; 3,4\text{-F}_2; 2,3,4\text{-F}_3; 2,4\text{-}t\text{-Bu}_2; 2,5\text{-}t\text{-Bu}_2; 4\text{-}(4'\text{-IC}_6\text{H}_4)$



$X = \text{H}, \text{F}$

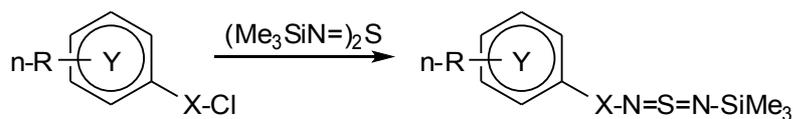
Структура N,N' -дисульфенил-1,2-диаминобензола и его тетрафторпроизводного была установлена РСА. Группы $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ в кристаллах этих соединений имеют одинаковую Z конфигурацию, но различные конформации: молекулы N,N' -дисульфенил-1,2-диаминобензола планарны, а группы $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ в молекулах его тетрафторпроизводного образуют с бензольным кольцом углы около 55° , отклоняясь в одну сторону от его плоскости.

Взаимодействие N,N' -дисульфенил-1,2-диаминобензола с PCl_5 или $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в мольном соотношении 1:1 или 1:2 вместо модификации одной или обеих групп $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ ведет к циклизации в 2,1,3-бензотиадиазол:

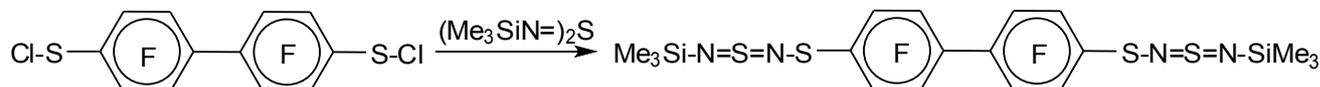


2.6. 1-Арил-4-триметилсилил-2,4-диаза-1,3-дитиа-2,3-бутадиены $\text{Ar-S-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$ и 1-арил-4-триметилсилил-2,4-диаза-1-селена-3-тиа-2,3-бутадиены $\text{Ar-Se-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$

Соединения $\text{Ar-S-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$ синтезированы общим методом из Ar-S-Cl и $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$. Аналогично из Ar-Se-Cl и $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$ получены $\text{Ar-Se-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$:



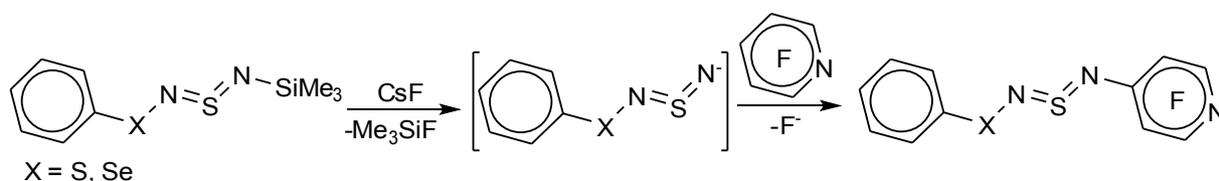
$Y = \text{H}, R = \text{H}, X = \text{S}, \text{Se}; Y = \text{F}, X = \text{S}, n\text{-R} = 2\text{-H}, 3\text{-H}, 4\text{-H}, 4\text{-CF}_3, 4\text{-NO}_2; Y = \text{F}, X = \text{Se}, n\text{-R} = 3\text{-H}, \text{F}$



Строение соединений $C_6H_5-S-N=S=N-SiMe_3$, $2-HC_6H_4-S-N=S=N-SiMe_3$, $C_6H_5-Se-N=S=N-SiMe_3$ и октафторбифенильного производного подтверждено РСА. Соединения $C_6H_5-X-N=S=N-SiMe_3$ ($X = S, Se$) образуют кристаллические комплексы с октафторнафталином, образованные за счёт π -стекинг взаимодействий арен-полифторарен.

Гетероатомная цепь во всех исследованных случаях планарна и имеет конфигурацию Z,E. В гомокристаллах угол между плоскостями гетероатомной цепи и фенильного кольца варьируется от 4° до 50° . Комплексообразование с октафторнафталином соединений $C_6H_5-X-N=S=N-SiMe_3$ ($X = S, Se$) уменьшает этот угол с $21-28^\circ$ до $2.6-2.7^\circ$, делая их молекулы практически плоскими (исключая, конечно, метильные группы). Близкая к планарной (исключая метильные группы) конформация соединения $2-HC_6H_4-S-N=S=N-SiMe_3$ в кристалле, по-видимому, стабилизирована водородной связью между атомом H кольца и интернальным атомом N азатиенового фрагмента, расстояние N1H равно 2.504 \AA .

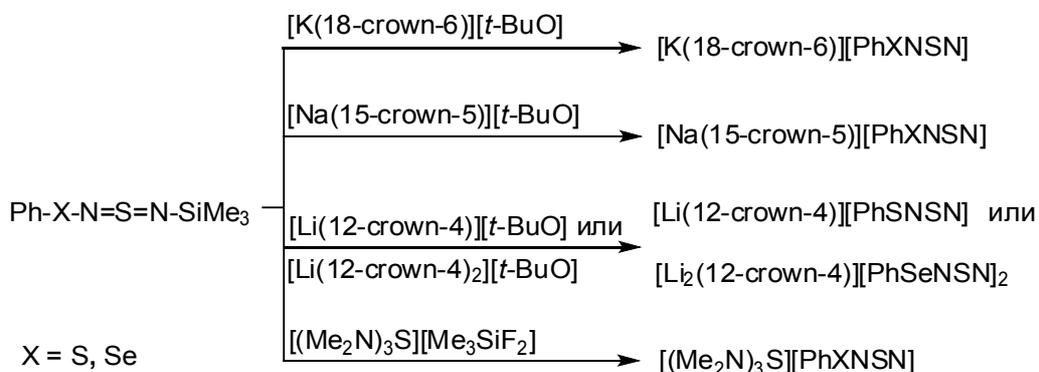
Анионы $[PhSNSN]^-$ и $[PhSeNSN]^-$, генерируемые из соединений $C_6H_5-X-N=S=N-SiMe_3$ ($X = S, Se$) действием CsF в кипящем ацетонитриле, реагируют с пентафторпиридином, замещая атом фтора в положении 4. Образующиеся азатиены охарактеризованы РСА. Гетероатомная цепь в обоих случаях планарна и имеет конфигурацию Z,E. Углы между плоскостями азатиеновых цепей и ароматических заместителей на их концах невелики, так что геометрия молекул этих соединений в целом близка к планарной.



О синтезе, строении и свойствах стабильных солей анионов $[PhSNSN]^-$ и $[PhSeNSN]^-$ см. следующий раздел. Превращения полифторароматических азатиенов $Ar_F-S-N=S=N-SiMe_3$ и $Ar_F-Se-N=S=N-SiMe_3$ под действием CsF в кипящем ацетонитриле см. в разделах 1.1.2 и 2.1.1.

2.7. Соли анионов $[PhSNSN]^-$ и $[PhSeNSN]^-$

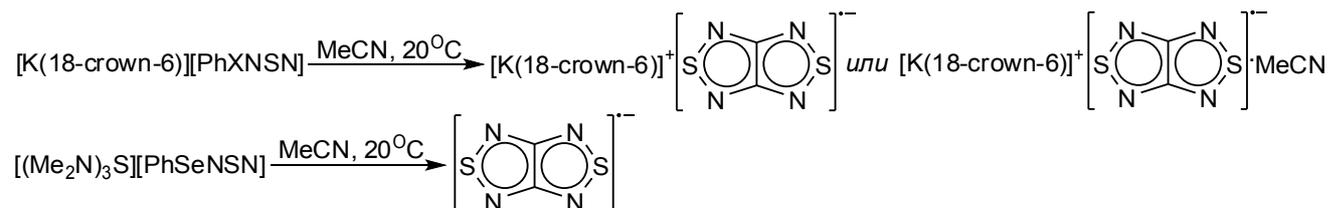
Соли анионов $[PhSNSN]^-$ и $[PhSeNSN]^-$ получены десилилированием азатиенов $C_6H_5-S-N=S=N-SiMe_3$ и $C_6H_5-Se-N=S=N-SiMe_3$ при $-30^\circ C$ трет-бутилатами калия, натрия, лития в присутствии 18-крауна-6, 15-крауна-5 и 12-крауна-4, соответственно или $[(Me_2N)_3S][Me_3SiF_2]$. Эти соли представляют собой жёлтые или оранжевые кристаллические соединения, устойчивые при комнатной температуре в отсутствии влаги, плавящиеся с разложением лишь при температурах от $77^\circ C$ до $130^\circ C$.



Строение солей $[K(18-crown-6)][PhXNSN]$ ($X = S, Se$), $[Li_2(12-crown-4)][PhSeNSN]_2$ и $[(Me_2N)_3S][PhSNSN]$ установлено РСА. Для анионов этих солей характерны укороченные

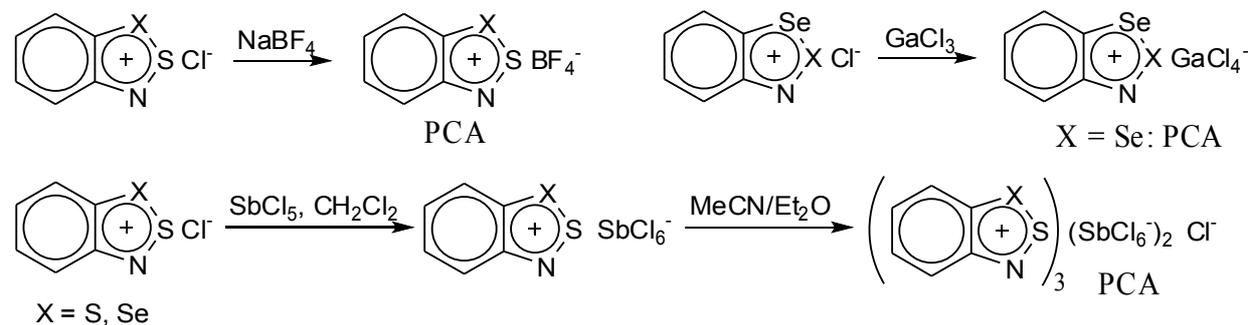
терминальные SN связи (1.476-1.486 Å) и удлинённые интернальные (1.551-1.599 Å). Структура обсуждаемых анионов может быть описана резонансом между тиодитиимидной и тиазиламидной формами $\text{Ar-X-N=S=N}^- \leftrightarrow \text{Ar-X-N}^--\text{S}\equiv\text{N}$, причем вклад тиазиламидной формы преобладает. С тиазиламидной структурой также согласуется сильное дезэкранирование одного из сигналов в спектре ЯМР ^{14}N аниона $[\text{PhXNSN}]^-$ (501 м.д.).

Растворы этих солей в ТГФ и MeCN стабильны при -30°C , при комнатной же температуре они постепенно разлагаются. Среди продуктов разложения солей $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{PhXNSN}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в MeCN идентифицированы PCA соли анион-радикала $[1,2,5]\text{тиадиазоло}[3,4\text{-с}][1,2,5]\text{тиадиазолидила}$. При разложении $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}][\text{PhSNSN}]$ в растворе обнаружен (ЭПР) тот же анион-радикал:



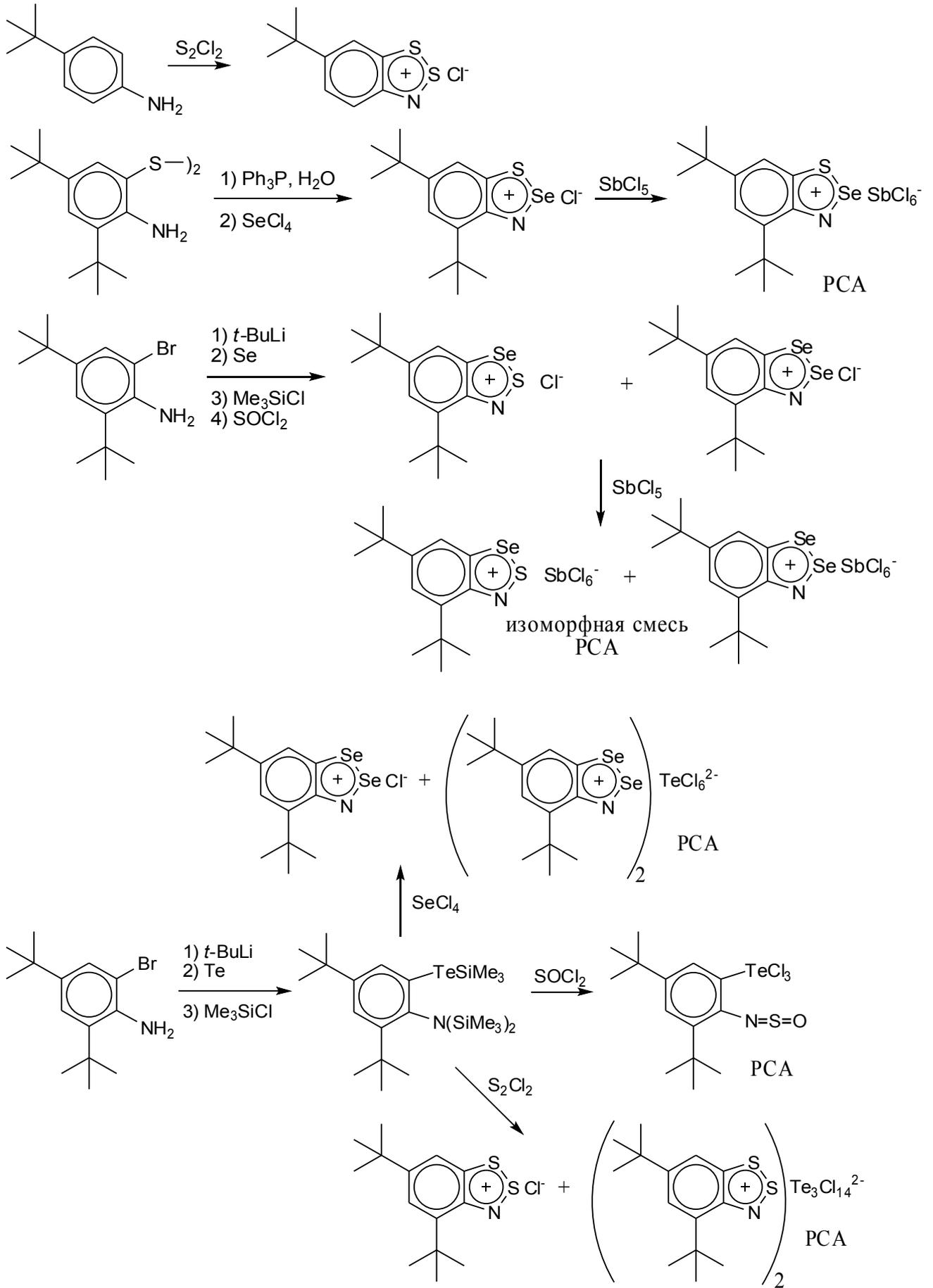
2.8. Соли 1,2,3-бензодихалькогеназолия

Кроме солей 1,2,3-бензодитиазолия – продуктов реакции 1,3,2,4-бензодитиазинов с SCl_2 (раздел 1.4.2), в настоящей работе получен ряд других солей 1,2,3-бензодихалькогеназолия разными методами, представленными на схемах ниже. Структура многих из этих солей установлена рентгеноструктурным анализом.



Попытки получить соли 4,6-ди-*трет*-бутил-2,1,3-бензотиателлуразолия и его 2-Se аналога из силилированного производного 2-аминотеллурофенола (не выделялось из реакционной смеси) обычными для производных S и Se способами привели к образованию солей 4,6-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиа- и диселеназолия (одна из полученных солей содержит ранее неизвестный анион $\text{Te}_3\text{Cl}_{14}^{2-}$) либо к ациклическому *орто*- TeCl_3 -замещенному N-сульфиниланилину. По данным PCA расстояние между атомами кислорода и теллура в этом соединении равно 2.461(2) Å, что гораздо короче суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и Te (3.58 Å) и лишь на 0.332 Å превышает среднюю длину простой связи Te(IV)-O (2.133 Å).

Кроме солей, указанных на схемах в настоящем разделе, PCA исследована также структура сольвата с хлороформом хлорида 4,6-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиазолия. Экспериментальная геометрия катионов 1,2,3-бензодитиазолия и 4,6-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиазолия мало меняется при варьировании аниона, что говорит о структурной жёсткости катиона (в отличие, например, от 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиазинов, раздел 1.2).



Структура катиона 1,2,3-бензодитиазолия и его селенааналогов была изучена также посредством квантово-химических расчетов (DFT и MP2). Расчёт методом B1B95/сс-pVTZ хорошо воспроизводит экспериментальную геометрию. Увеличение базиса до сс-pVQZ приводит к незначительным изменениям геометрических параметров. Метод MP2/сс-pVTZ даёт почти столь же хороший результат, за исключением связи C3aN3, длину которой он переоценивает на 0.03 Å. Это интересно отметить, поскольку метод MP2 неудовлетворительно воспроизводит экспериментальную геометрию 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов (раздел 1.2) и некоторых других родственных гетероциклов. Таким образом, расчёты методами B1B95/сс-pVTZ и B1B95/сс-pVQZ удовлетворительно воспроизводят экспериментальную геометрию катиона 1,2,3-бензодитиазолия. Эти методы и были использованы для дальнейших расчетов молекулярной и электронной структуры 1,2,3-бензодихалькогеназолиевых катионов и 1,2,3-бензодихалькогеназолильных радикалов.

Длины связей как в карбоцикле, так и в гетероцикле у всех катионов промежуточные между типичными значениями для простых и двойных связей. Порядки связей по Хиршфельду в катионе 1,2,3-бензодитиазолия лежат в диапазоне от 1.21 до 1.76. Несмотря на то, что связь SS лишь немного короче типичной простой SS связи (около 2.070 Å), её порядок в этом катионе существенно выше единицы. Замена атома S на атом Se приводит к уменьшению порядка только связей, образуемых замещаемым атомом и практически не влияет на остальные связи. Тем не менее, порядок связи между халькогенами во всех случаях остается больше 1. Карбоциклы катионов 1,2,3-бензодихалькогенадиазолия имеют некоторый *орто*-хиноидный характер: длины/порядки связей C4C5 и C6C7 меньше/выше, чем у других связей CC.

Положительный заряд в катионах 1,2,3-бензодихалькогеназолия локализован преимущественно на гетероцикле, точнее, на атомах халькогенов. Однако, около 40% заряда делокализовано на карбоцикл. Атом азота заряжен отрицательно. Замена серы селеном приводит к значительным изменениям заряда только непосредственно связанных с ними атомов.

Индексы NICS, рассчитанные методами GIAO B3LYP/сс-pVTZ и B3LYP/сс-pVQZ для геометрий, оптимизированных методами B1B95/сс-pVTZ и B1B95/сс-pVQZ, соответственно, лежат в диапазоне от -5.46 до -6.68 для карбоцикла и от -14.29 до -15.39 для гетероцикла. Замена атома S на атом Se приводит лишь к небольшому уменьшению абсолютного значения NICS гетероцикла. Абсолютное значение NICS карбоцикла понижается только при замещении на селен атома S2. В целом катионы 1,2,3-бензодихалькогеназолия могут быть отнесены к 10π-электронным гетероароматическим системам.

Соли 1,2,3-бензодихалькогеназолия охарактеризованы спектроскопией ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵(¹⁴)N, ⁷⁷Se. В целом, экспериментальные значения химических сдвигов удовлетворительно воспроизводятся расчётами методом GIAO B3LYP/сс-pVTZ для геометрий, оптимизированных методом B1B95/сс-pVTZ. Влияние растворителя (CD₃CN или CF₃COOH) и аниона (Cl⁻, BF₄⁻ или GaCl₄⁻) на величину ХС невелико и обычно не превышает 2%. Наибольшее различие (4%) наблюдается для ХС ядер азота в спектрах солей 1,2,3-бензодитиазолия.

2.9. 1,2,3-Бензодихалькогеназолильные радикалы

2.9.1. Спектры ЭПР и ДЭЯР 1,2,3-бензодихалькогеназолильных радикалов

Недоступные через термолит или фотолит 1,3,2,4-бензодихалькогенадиазинов 1,2,3-бензодиселеназолильный, 1,2,3- и 2,1,3-бензотиаселеназолильные радикалы были генерированы восстановлением соответствующих хлоридов 1,2,3-бензодихалькогеназолия трифенилсурьмой в толуоле. 1,2,3-Бензодитиазолильный радикал также был генерирован этим способом. Замена серы селеном, особенно в положении 1, приводит к уширению линий в спектрах ЭПР вследствие спин-орбитального взаимодействия. По этой причине спектры ЭПР растворов 2,1,3-бензотиаселеназолильного и 1,2,3-бензодиселеназолильного радикалов не разрешены и из них не могут быть определены константы СТВ. Главные значения тензоров СТВ и g-тензоров для

этих двух радикалов, а также для 1,2,3-бензодитиазолильного радикала были получены из спектров импульсного ЭПР и ДЭЯР в матрице CHCl_3 при 30 и 80 К.

Константы СТВ 1,2,3-бензодихалькогеназолильных радикалов удовлетворительно воспроизводятся расчётами на уровне V3LYP с небольшими базисами cc-pVDZ , 6-31G* и V3LYP/6-311G**. Переход к функционалу B1B95 несколько улучшает это соответствие, увеличение базиса до cc-pVTZ и cc-pVQZ даёт ещё лучшее согласие с экспериментальными данными для констант СТВ на протонах, однако, приводит к резкому уменьшению расчётной константы СТВ на атоме азота.

Константы СТВ при замене атомов серы на селен в 1,2,3-бензодитиазолильном радикале меняются мало, однако, при этом сильно увеличивается анизотропия g-тензора и изотропное значение g-фактора. Увеличивается также и ширина линий в спектре.

2.9.2. Квантово-химическое изучение молекулярной и электронной структуры и способности к димеризации 1,2,3-бензодитиазолильного радикала и его селенааналогов

Молекулярная и электронная структура, а также способность к димеризации 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов и их моно- и диселенааналогов были изучены квантово-химически при помощи теории функционала плотности с функционалом B1B95 и базисами cc-pVTZ и cc-pVQZ . Как отмечено выше (раздел 2.8), данный функционал и базисы хорошо воспроизводят экспериментальную (РСА) геометрию солей 1,2,3-бензодитиазолия и их селенааналогов.

Согласно расчетным значениям длин связей и их порядков по Хиршфельду, 1,2,3-бензодихалькогеназолильные радикалы представляют собой сопряжённые циклические системы. Добавление электрона при переходе от 1,2,3-бензодихалькогеназолиевых катионов к радикалам приводит к некоторому выравниванию связей между атомами углерода и, в среднем, увеличению длин и снижению порядков связей в гетероцикле. Тем не менее, порядки связей во всех исследованных случаях превышают 1. Так же как и в катионах (раздел 2.8), замещение серы на селен ведёт к ослаблению связей, в которые вовлечён замещаемый халькоген. Влияние этого замещения на связи между другими атомами незначительно. То же можно сказать и об изменении распределения заряда в этих радикалах при замещении серы селеном. Наибольший отрицательный заряд в рассматриваемых радикалах имеет атом азота, в то время как атомы халькогенов обычно заряжены положительно, причём в положении 2 заряд больше, чем в положении 1. Заряды атомов углерода невелики.

Спиновая плотность локализована главным образом на гетероатомах, особенно на азоте. Только 22-24% её сосредоточено в карбоцикле, преимущественно на атомах C4, C6 и C7a. Замена серы на селен практически не сказывается на распределении спиновой плотности.

Димеры 1,2,3-бензодихалькогеназолильных радикалов были рассчитаны методом B1B95/ cc-pVTZ в планарной и стопочной конформациях с контактами между разными парами гетероатомов ($\text{Ch1}\dots\text{Ch1}'$, $\text{Ch2}\dots\text{Ch2}'$; $\text{Ch1}\dots\text{Ch2}'$, $\text{Ch2}\dots\text{Ch1}'$; $\text{N}\dots\text{Ch}'$, $\text{Ch}\dots\text{N}'$; $\text{Ch}\dots\text{Ch}'$, $\text{N}\dots\text{N}'$ – в последнем случае только в планарной конформации) – всего 7 вариантов взаиморасположения радикалов в димере.

Оказалось, что во всех случаях, за одним исключением, энергия димеризации положительна (димеры нестабильны), а связи между компонентами димеров очень слабы. Исключением является димер 1,2,3-бензотиаселеназолильного радикала с контактами $\text{N}\dots\text{Se}'$ and $\text{N}'\dots\text{Se}$, который более стабилен, чем два невзаимодействующих радикала на 3.2 ккал/моль (рис. 4). Порядки связей по Хиршфельду между компонентами димера 0.46.

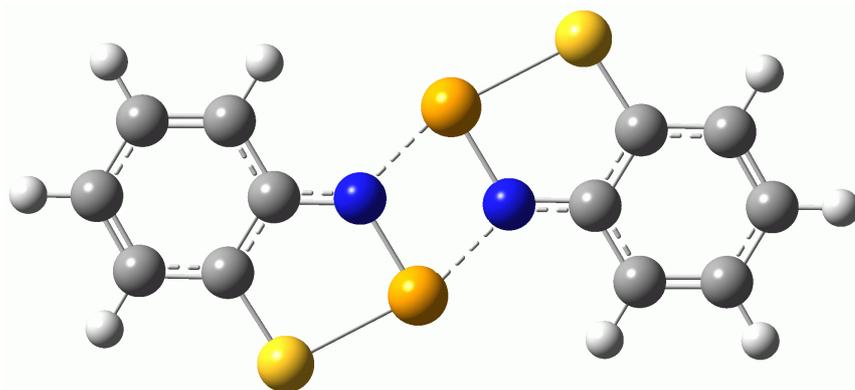
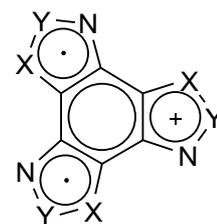
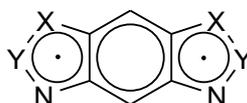
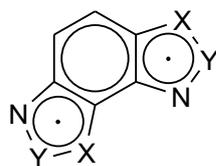


Рис. 4. Оптимизированная (B1B95/сс-pVTZ) структура планарного димера 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов с контактами $\text{Se}2 \dots \text{N}'$ и $\text{N} \dots \text{Se}2'$.

В целом можно заключить, что 1,2,3-бензодихалькогеназолильные радикалы к димеризации не склонны, а немногие известные случаи димеризации 1,2,3-дитиазолильных радикалов в кристаллическом состоянии, вероятно, вызваны упаковочными эффектами.

2.9.3. Расчеты бирадикалов 1,2,3-бензодихалькогеназолильного типа

В настоящей работе были рассчитаны методом B1B95/сс-pVTZ также относительные энергии синглетных и триплетных состояний бензобис[1,2,3]дитиазолов, катиона бензотрис[1,2,3]дитиазолия и их селенааналогов с *мета*-ориентацией атомов азота.



| | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| X | S | Se | S | Se | S | Se | S | Se | S | Se | S | Se |
| Y | S | S | Se | Se | S | S | Se | Se | S | S | Se | Se |
| $E_S - E_T$, ккал/моль | 16.2 | 15.8 | 14.7 | 14.1 | 2.4 | 6.0 | 3.2 | 6.3 | 11.4 | 11.0 | 8.8 | 8.4 |

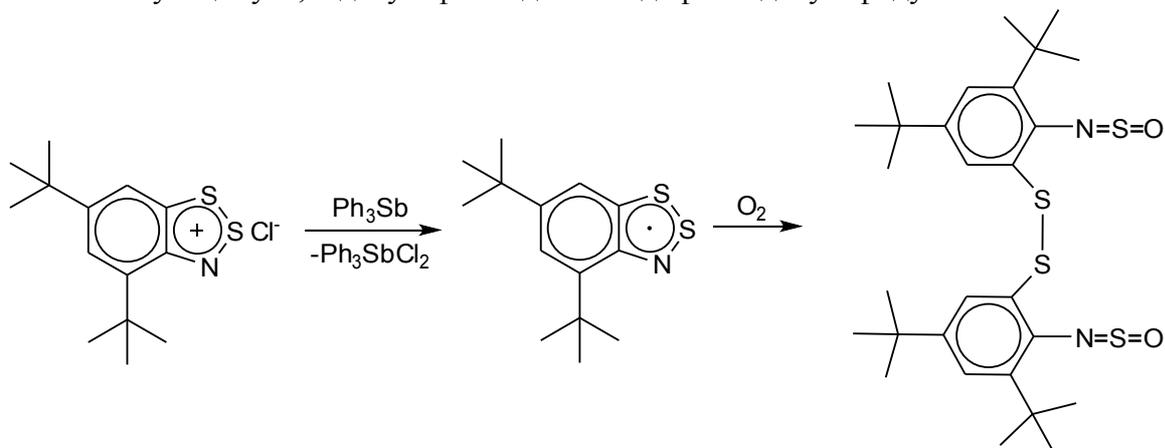
Расчеты предсказывают, что основное состояние этих частиц триплетное. Для всех изученных трех типов бирадикалов возможно варьирование заместителей или противоионов, что важно при поиске молекулярных магнетиков, поскольку позволяет варьировать их свойства и упаковку в кристалле. Введение в катион-бирадикальную соль парамагнитных анионов со спином больше $\frac{1}{2}$ делает принципиально возможным также ферримагнетизм. Положительный заряд катион-бирадикалов должен препятствовать их димеризации и увеличивать стабильность по отношению к кислороду. Таким образом, расчеты указывают на возможность получения бирадикалов 1,2,3-дихалькогеназолильного типа, до настоящего времени неизвестных и а priori перспективных в плане создания молекулярных магнетиков.

2.9.4. Реакция 5,7-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиазолильного радикала с кислородом

Известно, что 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы нестабильны в присутствии кислорода. Очевидно, что этот факт сильно ограничивает область их возможного применения. Для поиска путей подавления этого нежелательного процесса полезно знать его механизм. В настоящей работе впервые идентифицирован продукт этой реакции и предложен её механизм на

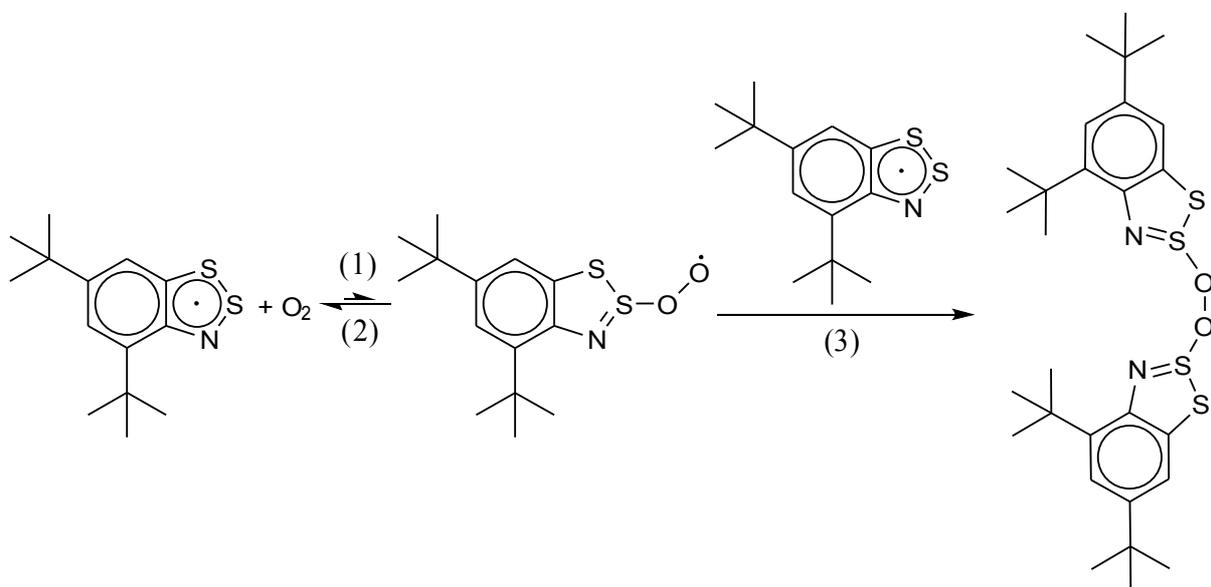
основании кинетических измерений и квантово-химических расчетов модельных реакционных интермедиатов и переходных состояний.

Реакция 5,7-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиазолильного радикала с кислородом приводит к соответствующему N,N-дисульфенилдиаминодифенилдисульфиду:

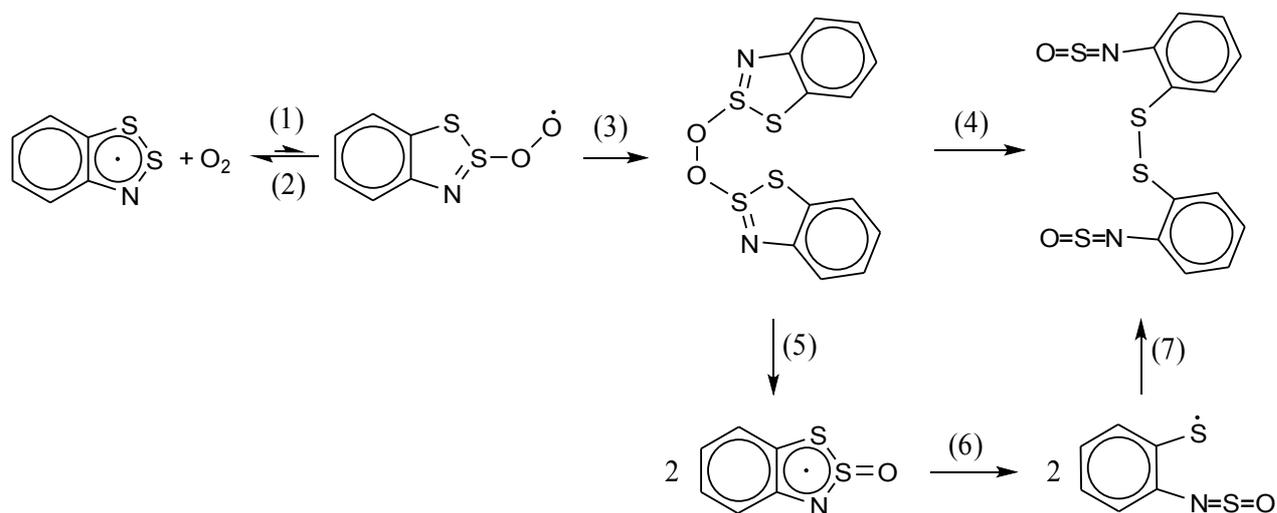


Можно заключить, что реакция этого радикала с кислородом протекает как 2:1 присоединение и сопровождается довольно сложной перегруппировкой с раскрытием гетероцикла. Для кинетических измерений исследуемый радикал был генерирован фотолизом 5,7-ди-*трет*-бутил-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазина, изменение концентрации радикала контролировалось фотометрически и по спектру ЭПР (с меньшей точностью).

Реакция имеет второй порядок по радикалу и первый по кислороду. Представленная ниже схема первых её стадий соответствует этим данным. Расчетные (HF, MP2, B3LYP) значения энергий активации и изменений энтальпии для этих стадий также согласуются с измеренным значением эффективной константы скорости исследуемой реакции. Равновесие образования пероксильного радикала устанавливается быстро и сильно смещено влево.



Образующийся по реакции (3) пероксид представляет собой изомер конечного продукта. Для этой изомеризации можно предложить два вероятных механизма:



Первый из предложенных механизмов (4) представляет собой [3,3] сигматропный сдвиг, напоминающий перегруппировку Коупа. Возможность согласованной реакции подтверждается качественным анализом граничных МО, однако, рассчитать переходное состояние для этой перегруппировки не удалось. Очевидно, это не означает, что реакция (4) невозможна. Тем не менее, второй вариант (реакции (5) - (7)) представляется предпочтительным из предположенных механизмов, поскольку он имеет аналогии в литературе и все составляющие его реакции согласно проведенным расчетам (B3LYP/6-31G*) термодинамически выгодны.

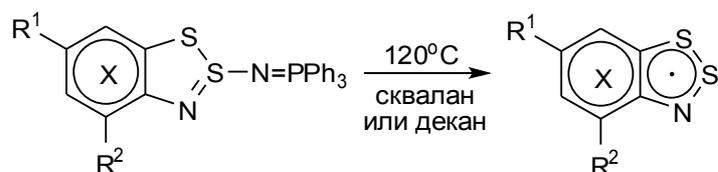
Таким образом, реакция 5,7-ди-*трет*-бутил-1,2,3-бензодитиазолильного радикала с кислородом приводит к *трет*-бутилзамещенному N-сульфинил-диаминодифенилдисульфиду, а её скорость определяется равновесием образования пероксильного радикала, сильно смещенным влево. Следует отметить, что, в отличие от термически стабильных мономерных N-сульфиниламинов, N-селениниламины представляют собой термически нестабильные димеры, их мономерная форма неизвестна. Очевидно, это говорит о термодинамической нестабильности соединений с группой $-N=Se=O$. Известно также, что связь $Se-O$ слабее, чем $S-O$, т.е., замена атома серы в положении 2 на селен должна привести к ингибированию этой реакции. Следовательно, можно надеяться, что 1,2,3-бензотиаселеназолильные радикалы должны быть более устойчивы к кислороду, чем их серные аналоги.

2.10. N-1,2λ⁴δ³,3-Бензодихалькогеназол-2-илтрифенилиминофосфораны

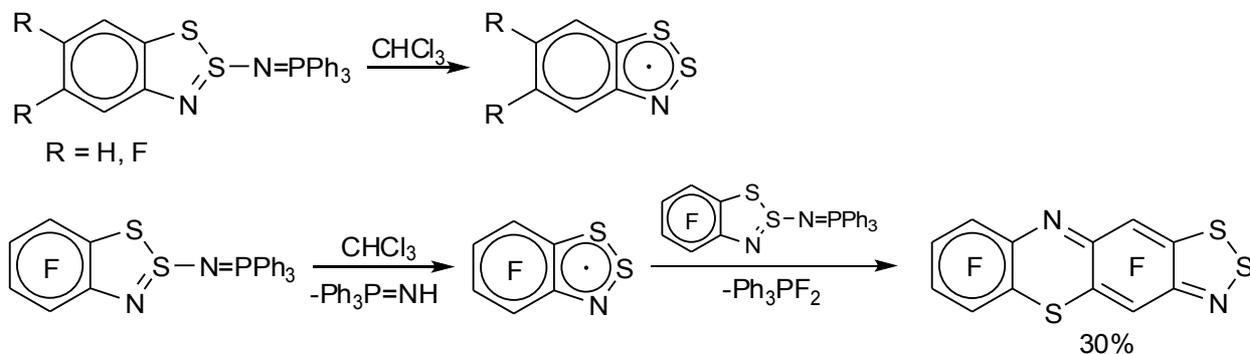
N-1,2λ⁴δ³,3-бензодихалькогеназол-2-илтрифенилиминофосфораны получены реакцией трифенилфосфина с 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодихалькогенадиазинами (см. разделы 1.4.3 и 2.1.3)

По данным РСА все иминофосфораны в кристалле имеют одну конформацию, в которой одно из фенильных колец располагается параллельно бензольному кольцу, конденсированному с гетероциклом, при этом межплоскостное расстояние между ними тем короче, чем больше в соединении атомов фтора. Молекулы иминофосфоранов хиральны за счёт атома серы в положении 2, однако, образуют рацемические кристаллы.

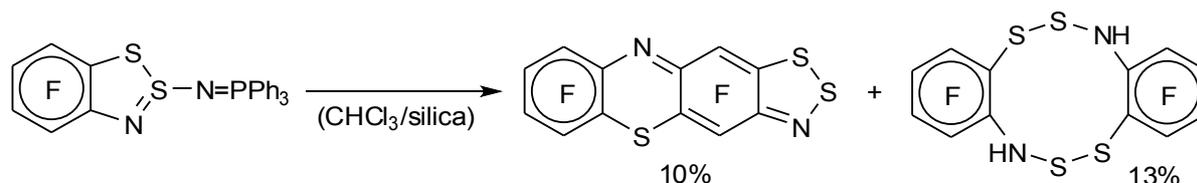
При термоллизе иминофосфоранов образуются 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы.



Те же радикалы образуются также при самопроизвольном разложении незамещенного иминофосфорана, его 5,6-дифтор- и 4,5,6,7-тетрафторпроизводных в растворах в CHCl_3 . Этот способ генерации 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов является самым мягким из известных. В случае тетрафторпроизводного из реакционной смеси был выделен 4,6,7,8,9,11-гексафтор[1,2,3]дитиазоло[5,4-b]фенотиазин.



Тот же продукт образуется и при пропускании раствора тетрафторзамещенного иминофосфорана через слой силикагеля наряду с 1,2,3,4,8,9,10,11-октафтор-7Н,14Н-дibenзо[d,i][1,2,6,7,3,8]тетрадиазецином:



ВЫВОДЫ

1. Создан новый раздел химии гетероциклических соединений – химия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов: разработаны методы синтеза этих веществ в углеводородном и фторуглеродном рядах, систематически исследована их молекулярная и электронная структура и реакционная способность.
2. Разработан общий метод синтеза моно-, ди- и тризамещенных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов углеводородного ряда электрофильной *орто*-циклизацией соединений Ar-N=S=N-SiMe_3 под действием SCl_2 . Установлена региоселективность замыкания гетероцикла. Показано, что данный метод применим и для синтеза ранее неизвестных 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотритиадизепинов – с использованием S_2Cl_2 вместо SCl_2 . Замыкание гетероцикла в этом случае также происходит региоселективно.
3. Нуклеофильная *орто*-циклизация соединений $\text{Ar}_\text{F}-\text{S-N=S=N-SiMe}_3$ и $\text{Ar}_\text{F}-\text{Se-N=S=N-SiMe}_3$ под действием CsF позволяет получить как полифторированные 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазины, так и ранее неизвестные 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазины, соответственно.
4. Экспериментально обнаружена и теоретически интерпретирована структурная дихотомия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в газовой фазе и кристаллическом состоянии, заключающаяся в том, что у одних производных гетероцикл планарен, у других изогнут по линии S1...N4 на различную величину. Отклонение молекулярной геометрии 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в газовой фазе от планарности объяснено псевдо-эффектом Яна-Теллера, а планарность производных с атомом фтора в положении 8 – его индуктивным влиянием, устраняющим этот эффект. Геометрия 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в кристалле обусловлена упаковочными эффектами кристаллической решетки.

5. С использованием совокупности экспериментальных и теоретических методов показано, что синтезированные 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазины в планарных и близких к ним молекулярных конформациях имеют единую циклическую 12π-электронную систему. Однако, при наличии этого и некоторых других формальных признаков антиароматичности, 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазины по своей электронной структуре ближе к сопряженным неароматическим, чем традиционным антиароматическим соединениям.
6. Взаимодействием ряда 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин и 5,6,8-трифтор-3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазина с трифенилфосфином синтезированы хиральные N-1,2λ⁴δ³,3-бензодихалькогеназол-2-илиминотрифенилфосфораны, недоступные другими известными методами, и изучены их некоторые свойства. Обнаружено превращение этих иминофосфоранов в 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы при термолизе (120°C) в разбавленных углеводородных растворах или при растворении в CHCl₃ при 20°C. Гидролизом N-5,6,7,8-тетрафтор-1,2,3-бензодитиазол-2-ил-иминоотрифенилфосфорана и 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотритиадизепина получены полифторированный 7Н,14Н-добензо[1,2,6,7,3,8]тетратиадизецин и его углеводородный аналог, соответственно – первые представители новой гетероциклической системы.
7. Гидролизом 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в газовой фазе либо при катализе трифенилсурьмой синтезированы ранее неизвестные 2-амино-N-сульфинилбензолсульфенамиды. Гидролиз 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин и 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазин в тетрагидрофуране приводит к 2,2'-диаминодифенилдисульфидам и 2,2'-диаминодифенилдиселенидам. Создание и последующий гидролиз 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодихалькогенадиазиновой системы – новый подход к орто-тиолированию ароматических аминов и орто-аминированию полифторароматических тиолов, дисульфидов и диселенидов.
8. Найдена прежде неизвестная реакция 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин с дихлормоносульфаном, на основе которой предложен и реализован новый метод синтеза хлоридов 1,2,3-бензодитиазолия (солей Херца) в очень мягких условиях. На примере изомерных бром- и иодзамещенных 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин обнаружено, что скорость реакции существенно зависит от положения заместителя, что позволило использовать ее для выделения минорных 8-бром- и 8-иод-1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин из реакционных смесей, переводя основные 6-изомеры в соли Херца.
9. Электрохимическим окислением 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин генерированы их долгоживущие катион-радикалы, охарактеризованные методом ЭПР в сочетании с квантово-химическими расчетами. Полученные катион-радикалы представляют новый класс парамагнитных халькоген-азотных гетероциклов.
10. Впервые показано, что термолиз (110-150°C) и, в ряде случаев, фотолиз (436-313 нм) 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин, а также родственных им 3λ⁴δ²,1,2,4-бензотиаселенадиазин, 1,3λ⁴δ²,5,2,4- и 1,2,4λ⁴δ²,3,5-бензотритиадизепин и 7Н,14Н-добензо[d,i][1,2,6,7,3,8]тетратиадизецина в разбавленных (10⁻³ М) углеводородных растворах – новый общий способ генерации стабильных халькоген-азотных π-радикалов: 1,3,2- и 1,2,3-бензодитиазолильных и 2,1,3-бензотиаселеназолильных. Впервые идентифицирован продукт реакции 1,2,3-бензодитиазолильного радикала с кислородом. На основе кинетических измерений и квантовохимических расчетов предложен её механизм. Термолизом 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазин в концентрированных углеводородных растворах (~1 М) получен большой ряд полициклических соединений, выделенных в индивидуальном состоянии и представляющих новые или малоизученные сера-азотные π-гетероциклические системы.
11. Экспериментальными и теоретическими методами показано, что замещение атомов серы атомами селена в катионах 1,2,3-бензодитиазолия и 1,2,3-бензодитиазолильных радикалах незначительно влияет на их молекулярную и электронную

структуру, в том числе на ароматичность катионов (оцененную по критерию NICS), распределение спиновой плотности в радикалах и их способность к димеризации – слабую либо отсутствующую.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях:

1. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu., Maksimov A.M., Miller A.O., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines and related compounds // *Heteroatom Chem.* – 1999. – V. 10. – № 2. – P. 113–124.
2. Manaev A.V., Makarov A.Yu., Gatilov Yu.V., Latosinska J.N., Shcherbukhin V.V., Traven V.F., Zibarev A.V. HeI Photoelectron spectra and π -electronic structure of substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines, formally antiaromatic 12π -electron compounds // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2000. – V. 107. – № 1. – P. 33–38.
3. Bagryansky V.A., Vlasyuk I.V., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu., Molin Yu.N., Shcherbukhin V.V., Zibarev A.V. Formation of stable 1,2,3-benzodithiazolyl radicals by thermolysis of 1,3,2,4-benzodithiadiazines // *Mendeleev Commun.* – 2000. – № 1. – P. 5–7.
4. Blockhuys F., Hinchley S.L., Makarov A.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V., Woollins J.D., Rankin D.W.H. Planar 1,3,2,4-benzodithiadiazine and its non-planar 5,6,7,8-tetrafluoro derivative: gas phase structures studied by electron diffraction and ab initio calculations // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. – № 16. – P. 3592–3602.
5. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Mikhailina T.V., Shakirov M.M., Shchegoleva L.N., Zibarev A.V. Substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines: novel derivatives, by-products and intermediates // *Heteroatom Chem.* – 2001. – V. 12. – № 7. – P. 563–576.
6. Багрянская И.Ю., Гатиллов Ю.В., Макаров А.Ю., Шакиров М.М., Шуваев К.В., Зибарев А.В. Молекулярная структура и некоторые свойства N,N'-дисульфенил-1,2-диаминобензола // *Журн. общ. хим.* – 2001. – Т. 71. – № 7. – С. 1116–1120.
7. Makarov A.Yu., Shakirov M.M., Shuvaev K.V., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V. 1,2,4,3,5-Benzotrithiadiazepine and its unexpected hydrolysis to unusual 7H,14H-dibenzo[d,i][1,2,6,7,3,8]tetrathiadiazecine // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 2001. – № 18. – P. 1774–1775.
8. Schettino M., Romano R.M., Della Vedova C.O., Makarov A.Yu., Zibarev A.V. Post resonance Raman and theoretical studies on 1,3,2,4-benzodithiadiazines, formally anti-aromatic compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – № 8. – P. 1411–1418.
9. Vlasyuk I.V., Bagryansky V.A., Gritsan N.P., Molin Yu.N., Makarov A.Yu., Gatilov Yu.V., Shcherbukhin V.V., Zibarev A.V. 1,2,3-Benzodithiazolyl radicals formed by thermolysis and photolysis of 1,3,2,4-benzodithiadiazines // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – № 3 - P. 409–415.
10. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Blockhuys F., Van Alsenoy Ch., Gatilov Yu.V., Knyazev V.V., Maksimov A.M., Mikhailina T.V., Platonov V.E., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Fluorinated $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -benzodithiadiazines: a synthetic, structural and theoretical study // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – № 1. – P. 77–88.
11. Shuvaev K.V., Bagryansky V.A., Gritsan N.P., Makarov A.Yu., Molin Yu.N., Zibarev, A.V. New polysulfur-nitrogen heterocycles as precursors of thiazyl radicals // *Mendeleev Commun.* – 2003. – V. 13. – № 4. – P. 178–179.
12. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev, A.V. Unexpected water addition to fluorinated $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -benzodithiadiazines with the formation of 2-amino-N-sulfinylbenzenesulfenamides // *Mendeleev Commun.* – 2003. – V. 13. – № 1. – P. 19–21.
13. Makarov A.Yu., Kim S.N., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev, A.V. Interaction of 1,2,3-benzodithiazolyls (Herz radicals) with dioxygen // *Mendeleev Commun.* – 2005. – № 1. – P. 14–16.

14. Turner A.R., Blockhuys F., Van Alsenoy C., Robertson H.E., Hinchley S.L., Zibarev A.V., Makarov A.Yu., Rankin D.W.H. Causes of non-planarity in fluorinated 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-benzodithiadiazines: gas-phase electron diffraction, ab initio, and DFT structures // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. - № 1. – P. 572-581.
15. Zhivonitko V.V., Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. New polysulfur-nitrogen heterocycles by thermolysis of 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-benzodithiadiazines in the hydrocarbon and fluorocarbon series // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – № 20. – P. 4099-4108.
16. Makarov A.Yu., Irtegovva I.G., Vasilieva N.V., Bagryanskaya I.Yu., Borrmann T., Gatilov Yu.V., Lork E., Mews R., Stohrer W.-D., Zibarev A.V. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: a long-lived radical anion and its stable salts // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. - № 20. – P. 7194–7199.
17. Gritsan N.P., Kim S.N., Makarov A.Yu., Chesnokov E.N., Zibarev A.V. Photochemistry of 1,3,2,4-benzodithiadiazines: formation and oxidation of 1,2,3-benzodithiazolyl radicals // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – V. 5. – P. 95–101.
18. Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V. Molecular complexes of octafluoronaphthalene with catenated chalcogen-nitrogen compounds C₆H₅-X-N=S=N-SiMe₃ (X = S, Se) // *J. Fluor. Chem.* – 2006. – V. 127. – № 3. – P. 437–442.
19. Makarov A.Yu., Tersago K., Nivesanond K., Blockhuys F., Van Alsenoy Ch., Kovalev M.K., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. 5,6,7,8-Tetrafluoro-3 $\lambda^4\delta^2$,1,2,4-benzothiaselenadiazine, 5,6,7,8-tetrafluoro-1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-benzodithiadiazine and their hydrocarbon analogues: molecular and crystal structures // *Inorg. Chem.* – 2006 – V. 45. – № 5. – P. 2221–2228.
20. Vasilieva N.V., Irtegovva I.G., Gritsan N.P., Shundrin L.A., Lonchakov A.V., Makarov A.Yu., Zibarev A.V. Redox properties and radical ions of 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-benzodithiadiazines in the hydrocarbon and fluorocarbon series // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. – № 3. – P. 161–163.
21. Blockhuys F., Gritsan N.P., Makarov A.Yu., Tersago K., Zibarev A.V. A brave new world: the heteroatom chemistry of 1,3,2,4-benzodithiadiazines and related compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – № 5. – P. 655–672.
22. Makarov A.G., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu., Tersago K., Van Alsenoy Ch., Blockhuys F., Zibarev A.V. The molecular structure of N,N'-disulfinyl-3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-diaminobenzene: a computational and X-ray diffraction study // *J. Mol. Struct.* – 2010. – V. 978. – P. 158–162.
23. Makarov A.Yu., Zhivonitko V.V., Makarov A.G., Bagryanskaya I.Yu., Irtegovva I.G., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Interaction of 1,3,2,4-benzodithiadiazines and their 1-Se congeners with Ph₃P and some properties of the iminophosphorane products // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – № 7. – P. 3017–3027.
24. Pivtsov A.V., Kulik L.V., Makarov A.Yu., Blockhuys F. Pulse EPR and ENDOR study of 1,2,3-benzodithiazolyl, 2,1,3-benzothiaselenazolyl and 1,2,3-benzodiselenazolyl radicals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – № 9. – P. 3873–3880.
25. Gritsan N.P., Makarov A.Yu., Zibarev A.V. A new approach to chalcogen-nitrogen π -heterocyclic radicals // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – V. 41. – № 4. – P. 449–466.
26. Makarov A.Yu., Blockhuys F., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Experimental and computational study on the structure and properties of Herz cations and radicals: 1,2,3-benzodithiazolium, 1,2,3-benzodithiazolyl, and their Se congeners // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52 – № 7. – P. 3699–3710.

Результаты диссертационной работы представлены также в главе в коллективной монографии:

Зибарев А.В., Макаров А.Ю. Химия халькоген-азотных π -гетероциклов // Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958-2008 гг.) / И.А. Григорьев, В.М. Власов, В.Д. Штейнгарц и др.; отв. редактор В.Н. Пармон; Рос. акад. наук,

Результаты диссертационной работы доложены на конференциях:

1. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Bagryansky V.A., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines, formally antiaromatic 12π -electron heterocycles: synthesis and some properties // Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry'98 / Ed. By Rzepa H.S., Kappe O. – Imperial College Press, 1998, ISBN 981-02-3594-1.
2. Молекулярная структура циклических азатиенов с ароматическими заместителями // I Национальная кристаллохимическая конференция. – 1998. – Черногловка. – Тезисы докладов. – ч. 1. – С. 64. Багрянская И.Ю., Гатиллов Ю.В., Макаров А.Ю., Зибарев А.В.
3. Makarov A.Yu., Zibarev A.V. Heteroantiaromatics in organic synthesis: chemistry of 12π -electron 1,3,2,4-benzodithiadiazines // 2nd International Conference of Young Scholars “Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of New Era”. – 1999. – St.-Petersburg, Russia. – Book of Abstracts. – P. 33.
4. Vlasyuk I.V., Bagryansky V.A., Gritsan N.P., Molin Yu.N., Makarov A.Yu., Gatilov Yu.V., Shcherbukhin V.V., Zibarev A.V. Unexpected formation of stable 1,2,3-benzodithiazolyl radicals formed by thermolysis and photolysis of 1,3,2,4-benzodithiadiazines: preparative and mechanistic aspects // Международная научная конференция “Современные проблемы органической химии”, посвящённая 70-летию со дня рождения В.А. Коптюга. – 2001 – Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 36.
5. Gritsan N.P., Bagryansky V.A., Makarov A.Yu., Zibarev A.V. Formation of stable radicals under photolysis of 1,3,2,4-benzodithiadiazines: laser flash photolysis, matrix isolation and quantum chemical study // VI Конференция памяти В.В. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов» – 2002. – Новосибирск, – Тезисы докладов. – С. 30.
6. Багрянская И.Ю., Макаров А.Ю., Гатиллов Ю.В., Шакиров М.М., Зибарев А.В. Образование необычных 2-амино-N-сульфинилбензолсульфенамидов при неожиданном присоединении воды к фторированным 1,3,2,4-бензодитиadiaзидам // III Национальная кристаллохимическая конференция. – 2003. – Черногловка. – Тезисы докладов. – С. 60-61.
7. Bagryanskaya I.Yu., Makarov A.Yu., Gatilov Yu.V. The structural dichotomy of substituted $1,3\lambda^4\delta^2,2,4$ -benzodithiadiazines // III EuroAsian Heterocyclic Meeting “Heterocycles in Organic and Combinatorial Chemistry”. – 2004. - Novosibirsk, Russia. – Book of Abstracts. – P. 136.
8. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu., Zibarev A.V. “Fluorine Nanotubes”: Unique Crystal Packing of 5,6,7,8-Tetrafluoro-3,1,2,4-benzothiaselenadiazine // 18th International Symposium on Fluorine Chemistry. – 2006. – Bremen, Germany. – Book of Abstracts. – P. 326.
9. Makarov A.Yu., Blockhuys F. Неэмпирические квантово-химические расчёты катионов и радикалов Херца и их селенааналогов // Всероссийская научная конференция “Современные проблемы органической химии”, посвящённая 100-летию со дня рождения Н.Н. Ворожцова. – 2007 – Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 37.
10. Багрянская И.Ю., Гатиллов Ю.В., Макаров А.Ю., Макаров А.Г., Зибарев А.В. Структура N,N'-дисулфинил-3,4,5,6-тетрафтор-1,2-диаминобензола в кристалле и газовой фазе // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – 2008 – Челябинск. – С. 72.
11. Багрянская И.Ю., Макаров А.Ю., Живонитко В.В., Макаров А.Г., Гатиллов Ю.В., Зибарев А.В. // Молекулярная и кристаллическая структура хиральных иминофосфоранов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SNet}$. VI Национальная кристаллохимическая конференция. – 2011. – Суздаль. – Тезисы докладов. – С. 88–89.
12. Makarov A.Yu., Zhivonitko V.V., Makarov A.G., Zikirin S.B., Bagryanskaya I.Yu, Bagryansky V.A., Gatilov Yu.V., Irtegoва I.G., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Interaction of 1,3,2,4-Benzodithiadiazines and Their 1-Se Congeners with Ph_3P and Some Properties of the

Iminophosphorane Products // International Conference "Current Topics in Organic Chemistry. – 2011. – Novosibirsk, Russia. – Book of Abstracts. – P. 146.

13. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. Synthesis, X-ray structure and multinuclear NMR spectroscopy of parent and substituted 1,2,3-benzodithiazolium salts and their Se analogues // International Conference "Current Topics in Organic Chemistry. – 2011. – Novosibirsk, Russia. – Book of Abstracts. – P. 147.

14. Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V. Lithium salts of the extended chalcogen-nitrogen chain anions: $\text{Li}_4(12\text{-crown-4})_2(\text{PhSeNSN})_4$ and $\text{Li}_2(\text{THF})_4(\text{PhSNSN})_2$ // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров. – 2012. – Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 208.

15. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V. X-ray structure of 4,7-di-*tert*-butyl-1,2,3-benzodithiazolium salt of new trinuclear tellurium anion $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров. – 2012. – Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 209.

Формат бумаги 60×84/16. Объем 2 печ.л.

Тираж 100 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.