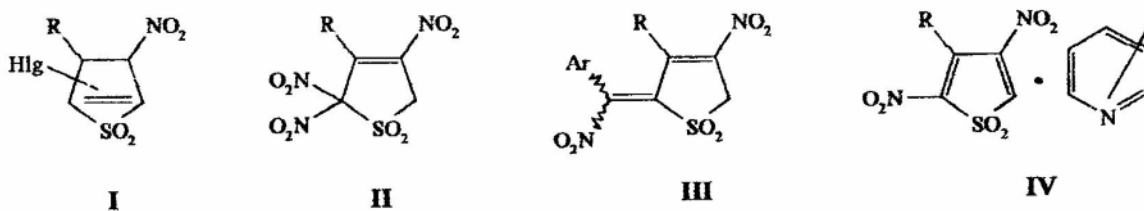


ПОЛИНИТРО- И ГАЛОГЕННИТРОЗАМЕЩЕННЫЕ РЯДА ТИОЛЕН(ТИОФЕН)-1,1-ДИОКСИДА

Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М.

*Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Обсуждаются способы получения оригинальных полифункциональных производных нитротиолен-1,1-диоксида – галогеннитро-, тринитро-, динитробензилиденттиолен-1,1-диоксидов и молекулярных комплексов динитроттиофен-1,1-диоксидов I-IV; а также особенности их строения, определяющие специфику химических превращений этих систем [1,2].



R = H, Me, Cl, ArNH;
Hlg = Cl, Br, I;
X = H, Me, CO₂H, NH₂

Введение в молекулу нитротиолендиоксида атома галогена приводит к существенному повышению лабильности молекулы, вследствие чего моногалогеннитротиолен-1,1-диоксиды I способны под воздействием растворителей претерпевать галогено- и прототропные превращения. На примере бромнитротиолендиоксидов выявлены новые возможности перегруппировки типа «Танец галогена», обусловленные согласованными миграциями протона и электроположительного брома [3].

Оригинальная комбинация динитросульфометильного и нитровинильного блоков в полифункциональной системе 2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксидов II обуславливает их высокую активность по отношению к нуклеофилам и открывает возможность многопланового реагирования по трем конкурирующим направлениям: 1) электронный перенос; 2) элиминирование HNO₂; 3) взаимодействие по нитроэтенному фрагменту. Варибельность основных маршрутов расширяется за счет легко протекающих вторичных превращений промежуточных продуктов (десульфонилирование, комплексообразование, гетероциклизация). Предпочтительность направлений и глубина реакций определяются природой реагента и характером заместителя в гетероцикле [1,2].

Особенность свойств *s-trans*-фиксированных 1,4-динитросульфидов ряда тиолен-1,1-диоксида III заключается в повышенной чувствительности к восстановительным свойствам реагентов, определяющей предпочтительность взаимодействия по пути электронного переноса или нуклеофильных реакций, протекающих по пути Ad_N или S_NVin; наличие жесткофиксированного гетероциклического фрагмента обуславливает склонность этих веществ к донорно-акцепторным взаимодействиям [1,2].

Молекулярные комплексы типа 3-метил-2,4-динитроттиофен-1,1-диоксид•пиридин IV, получаемые на основе взаимодействия тринитроттиолен-1,1-диоксидов с пиридином и его аналогами, являются удобной «формой хранения» и генерирования *in situ* оригинального высокорекционноспособного полинитросоединения – 3-метил-2,4-динитроттиофен-1,1-диоксида, химическое поведение которого определяется высокой активностью *s-cis*-фиксированной 1,3-динитродиеновой системы в реакциях электронного переноса, нуклеофильного присоединения и диенового синтеза [4].

- [1] Efremova I.E., Berestovitskaya V.M. *Targets in Heterocyclic Systems*. 2003, 7, 278.
- [2] Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е. В сб. «Кислород- и серусодержащие гетероциклы». М.: IBS PRESS. 2003, 1, 180.
- [3] Efremova I.E., Abzianidze V.V., Elbert J.E., Berestovitskaya V.M. *J. Sulfur Chem.* 2004, 25, 89.
- [4] Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. *ЖОрХ.* 2004, 40, 1352.