

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



Князева Екатерина Александровна

**1,2,5-ТИАДИАЗОЛЫ И 1,2,5-СЕЛЕНАДИАЗОЛЫ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

02.00.03 – Органическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
Л. С. Константинова**

Москва 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
Синтез 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов и их производных.....	8
1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов.....	8
1.1.1. Из 1,2-диаминов и подобных соединений.....	9
1.1.2. Из аминокетонитрилов и подобных соединений.....	15
1.1.3. Из соединений, содержащих один атом азота	17
1.1.4. Из алкенов, алкинов и соединений с активированной метиленовой группой.....	22
1.1.5. Превращение других гетероциклов в 1,2,5-тиадиазолы	26
1.1.6. Синтез производных 1,2,5-тиадиазола: 1,2,5-тиадиазол- <i>S</i> - и - <i>N</i> -оксидов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей.....	30
1.1.6.1. 1,2,5-Тиадиазол- <i>S</i> -оксиды	30
1.1.6.2. 1,2,5-Тиадиазол- <i>N</i> -оксиды.....	31
1.1.6.3. Комплексы и анион-радикальные соли 1,2,5-тиадиазолов	32
1.2. Синтез 1,2,5-селенадиазолов	36
1.2.1. Из 1,2-диаминов и подобных соединений.....	37
1.2.3. Синтез производных 1,2,5-селенадиазола	40
1.3. Заключение.....	42
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	43
2.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов и их <i>N</i> -оксидов реакцией вицинальных диоксимов с монохлоридом серы.....	43
2.1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов	44
2.1.2. Синтез <i>N</i> -оксидов 1,2,5-тиадиазолов	50
2.1.3. Превращение <i>N</i> -оксидов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы	56
2.2. Реакции производных 1,2,5-оксадиазолов с монохлоридом серы.....	57

2.2.1. Моноциклические 3,4-дизамещенные 1,2,5-оксадиазолы в реакциях с S ₂ Cl ₂	58
2.2.2. [1,2,5]Оксадиазоло[3,4- <i>b</i>]пиразины в реакциях с S ₂ Cl ₂	62
2.2.3. Гидролиз бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>e</i>]пиразина.....	66
2.2.4. Взаимодействие 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола с S ₂ Cl ₂	67
2.3. Взаимодействие вицинальных аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы.....	69
2.3.1. Взаимодействие 2,4-динитроанилина с S ₂ Cl ₂	69
2.3.2. Взаимодействие 2,4,6-тринитроанилина с S ₂ Cl ₂	75
2.3.3. Превращение <i>N</i> -оксидов 1,2,5-тиадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы.....	76
2.3.4. Другие <i>o</i> -нитроанилины в реакциях с S ₂ Cl ₂	78
2.3.5. Предполагаемый механизм реакции <i>o</i> -нитроанилинов с монохлоридом серы	79
2.4. Взаимодействие 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена	81
2.4.1. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из вицинальных диаминов и диоксида селена	81
2.4.2. Превращение 1,2,5-тиадиазолов в 1,2,5-селенадиазолы под действием SeO ₂	84
2.5. Взаимодействие 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы	89
2.6. Анион-радикалы, анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда, полученные на основе синтезированных соединений.....	94
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	102
3.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов и их <i>N</i> -оксидов.....	103
3.1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов	103
3.1.2. Синтез 1,2,5-тиадиазол- <i>N</i> -оксидов.....	108
3.1.3. Превращение <i>N</i> -оксидов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы	111
3.2. Реакции производных 1,2,5-оксадиазолов с монохлоридом серы.....	112
3.2.1. Моноциклические 3,4-дизамещенные 1,2,5-оксадиазолы	112
3.2.2. Реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>e</i>]пирaziнов с монохлоридом серы.....	113
3.2.3. Гидролиз 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>e</i>]пиразина	114

3.3. Реакции вицинальных аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы.....	115
3.3.1. Синтез 2,1,3-бензотиадиазолов.....	116
3.3.2. Синтез 2,1,3-бензотиадиазол- <i>N</i> -оксидов	117
3.3.3. Превращение <i>N</i> -оксидов в соответствующие 2,1,3-бензотиадиазолы.....	119
3.4. Синтез 1,2,5-селенадиазолов	119
3.4.1. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из вицинальных диаминов	119
3.4.2. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из 1,2,5-тиадиазолов	121
3.4.3. Взаимодействие 2,1,3-бензотиадиазола с диоксидом селена	123
3.5. Взаимодействие 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы	123
ВЫВОДЫ.....	124
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В последние годы в области химии материалов происходят революционные изменения. Лавинообразно растет количество публикаций, посвященных созданию концептуально новых материалов, основанных на индивидуальных органических молекулах или их комплексах. Среди огромного числа используемых для этого гетероциклов, значительное место занимают 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы. Важнейшим направлением практического применения этих соединений является создание на их основе новых молекулярных электропроводящих материалов и магнетиков и использование их в качестве строительных блоков π -типа для низко- и высокомолекулярных органических светодиодов, а также как синтонов для синтеза комплексов с переносом зарядов, которые проявляют свойства полупроводников и фотопроводников. В частности, донорно-акцепторные полимеры, содержащие в своем составе 1,2,5-тиадиазольное ядро, являются составляющим звеном в солнечных батареях, жидких кристаллах и фотоэлектрических ячейках. Производные 1,2,5-селенадиазола находят широкое применение в качестве флуоресцентных меток и флуорофоров, а их комплексы с металлами обладают противораковой активностью и ДНК-связывающими свойствами.

Известно, что реакции электроноакцепторных молекул с различными восстанавливающими агентами, такими как щелочные металлы, тиофеноляты переходных металлов, а также с более сложными органическими молекулами – тетратиафульваленом и тетраakis(диметиламино)этиленом, используются для получения донорно-акцепторных систем, обладающих свойствами полупроводников и фотопроводников. Особенности электронного строения циклических систем на основе 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, а именно: высокое значение энергии сродства к электрону и отрицательное значение электрохимического потенциала восстановления – позволяют отнести их к новому классу π -акцепторных органических соединений. Поэтому разработка новых подходов, удобных и эффективных методов синтеза труднодоступных и неизвестных ранее 1,2,5-тиадиазолов и их селенистых аналогов с целью получения на их основе донорно-акцепторных систем в реакциях с π -донорными молекулами открывает широкие возможности для создания новых анион-радикальных солей, обладающих важными в прикладном плане свойствами.

Несмотря на то, что 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы являются широко известными классами гетероциклических соединений, описанные в литературе методы их синтеза касаются, в основном, замещенных моноциклических или бензоконденсированных производных. В то же время, согласно имеющимся данным, особый интерес с точки зрения создания предшественников стабильных анион-радикалов представляют 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-

селенадиазолы, конденсированные с различными электроноакцепторными гетероциклами. Однако такие производные изучены мало, а описанные немногочисленные синтетические подходы к ним, как правило, являются многостадийными и трудоемкими. Между тем, расширение ряда подобных поликонденсированных соединений позволит создать новые гетероциклические системы, обладающие полезными свойствами, которые будут перспективными в прикладном плане. Поэтому разработка эффективных способов получения производных 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с электроноакцепторными полиазотистыми гетероциклами, открывает широкие возможности для изучения свойств этих соединений и является актуальной задачей.

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является разработка новых удобных, эффективных методов синтеза труднодоступных и неизвестных ранее производных 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, как предшественников соответствующих стабильных анион-радикальных солей и ионных комплексов, обладающих свойствами молекулярных электропроводящих материалов и магнетиков.

Научная новизна и практическая ценность работы

Системно исследовано взаимодействие легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксидов с монохлоридом серы. На основе полученных результатов разработан общий селективный одностадийный метод синтеза моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов.

Открыта новая реакция *o*-аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы, в результате которой происходит образование соответствующих бензоконденсированных 1,2,5-тиадиазолов. Установлено, что данное взаимодействие протекает через стадию образования 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов.

Показано, что все изученные 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды под действием монохлорида серы претерпевают отщепление экзоциклического атома кислорода с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов. Для нитрозамещенных бензоконденсированных производных характерно аналогичное превращение при термической обработке, а также при электрохимическом восстановлении.

Открыто неизвестное ранее превращение 1,2,5-тиадиазолов под действием диоксида селена в соответствующие 1,2,5-селенадиазолы путем прямой замены атома серы в цикле на атом селена. Разработаны оптимальные условия для протекания этой реакции и получен ряд

новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-селенадиазольное кольцо.

Обнаружена уникальная способность монохлорида серы замещать атомы кислорода и селена в 1,2,5-оксадиазолах и 1,2,5-селенадиазолах на серу с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов.

В результате реакции 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазола с монохлоридом серы получен первый представитель новой гетероциклической системы на основе [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиразина – 4-изопропил-4*H*-[1,2]дитиоло[4,3-*e*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-7(8*H*)-тион.

Установлено, что 2,1,3-бензотиадиазол реагирует с диоксидом селена неожиданным образом – с образованием тетрациклической системы бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]трис[1,2,5]тиадиазола.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Синтез 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов и их производных

1,2,5-Халькогенадиазолы (окса-, тиа-, селена- и теллурадиазолы) известны на протяжении многих лет. Их первый представитель – 2,1,3-бензотиадиазол **1** был открыт Гинсбергом в 1889 году (рис. 1).¹ В последние годы эти классы соединений привлекают все большее внимание химиков, благодаря высокой перспективности их использования в различных отраслях технологии и медицины, что подтверждается возрастающим количеством публикаций, посвященных этой теме.²⁻¹⁰ Как следует из имеющихся в литературе данных, синтез и химические свойства 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов) **2** значительно отличаются от таковых для их серо- и селеносодержащих аналогов, а 1,2,5-теллурадиазолы **3**, кроме того, способны образовывать структуры с четырех- и шестисвязанным теллуром, свойства которых имеют существенные различия со свойствами соединений, содержащих двухвалентный теллур.

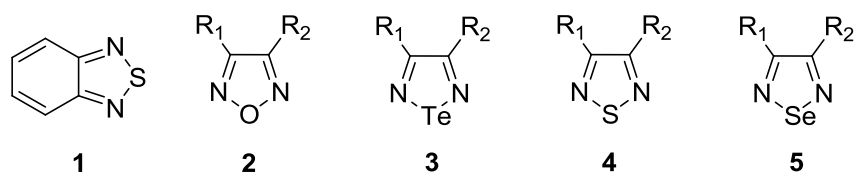


Рис. 1

Поэтому настоящий литературный обзор посвящен рассмотрению основных синтетических подходов к 1,2,5-тиадиазолам **4** и 1,2,5-селенадиазолам **5**, обладающим близкими свойствами.

1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов

Синтетические подходы к формированию тиадиазольного кольца можно разделить на следующие основные группы: введение атома серы в вещества, содержащие фрагмент N-C-C-N (например, *орто*-диамино- и вицинальные аминонитро-производные, α -аминоацетонитрилы, вицинальные диоксимы), введение сероазотсодержащих фрагментов в соединения с одним атомом азота (енамины, кетоксимы, анилины) или без него (активированные бис(метиленовые) производные, алкены и алкины) и превращения различных гетероциклов. Одни из этих подходов основаны на использовании коммерчески доступных и дешевых реагентов (например,

монохлорида серы), другие требуют применения труднодоступных или даже взрывоопасных веществ таких, как тетранитрид тетрасеры (S_4N_4) или тритиазилтрихлорид $[(NSCl)_3]$, что ограничивает возможности построения циклов на основе углеродного каркаса без атомов азота.

1.1.1. Из 1,2-диаминов и подобных соединений

Введение атома серы между двумя *орто*-аминогруппами – старейший и до сих пор наиболее широко используемый метод получения моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов. Для этой цели используется множество разнообразных серосодержащих реагентов в различных условиях. Реакция вицинальных диаминов с тионилхлоридом, как в присутствии органических оснований, так и без них является наиболее разработанным методом синтеза 1,2,5-тиадиазолов. Данную реакцию можно проводить без растворителя при кипячении в избытке $SOCl_2$ в течение нескольких часов. Примеры использования этого подхода представлены на схеме 1.^{11,12} В случае дибромпроизводного **6** происходит одновременная замена атома брома на атом хлора, причем добавление основания (пиридин или триэтиламин) или растворителя не изменяет ход реакции.¹²

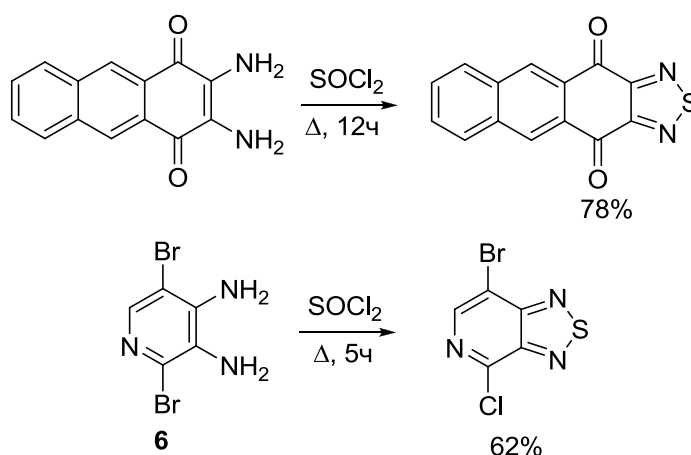


Схема 1

При подробном исследовании синтеза 1,2,5-тиадиазоло-3,4-дикарбонитрила из диаминималеонитрила было установлено, что наиболее вероятным интермедиатом является моноизоотиоционат **7**.¹³ Образующийся на первой стадии реакции хлористый водород катализирует отщепление молекулы воды, приводящее к замыканию цикла (схема 2).

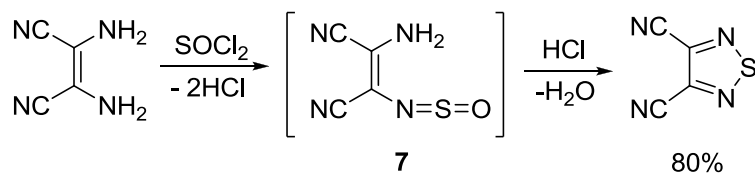


Схема 2

Применение органических оснований в некоторых случаях позволяет снизить температуру реакции до комнатной или даже до 0 °С и избежать образования нежелательных побочных продуктов. Как правило, для этих целей применяют триэтиламин¹⁴⁻¹⁹ или пиридин²⁰⁻²⁵ в инертных растворителях (хлористый метилен, бензол, тетрагидрофуран или хлороформ). Примеры подобных превращений, протекающих с выходами от умеренных до высоких, приведены на схеме 3.

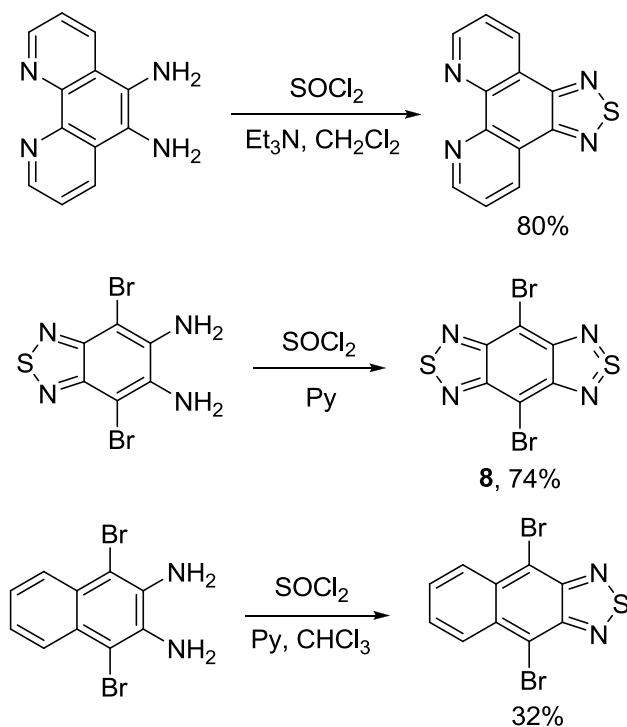


Схема 3

Этот метод является общим и может применяться для синтеза гетероциклических соединений, содержащих два 1,2,5-тиадиазольных цикла из тетрааминов или их гидрохлоридов (схема 4).^{26,27} Это превращение может сопровождаться хлорированием бензольного кольца, а использование тионил бромид вместо хлористого тионила в случае исходных гидрохлоридов приводит к неразделимой смеси 4,8-дибром- и 4-бром-8-хлорзамещенных трициклических систем.²⁷

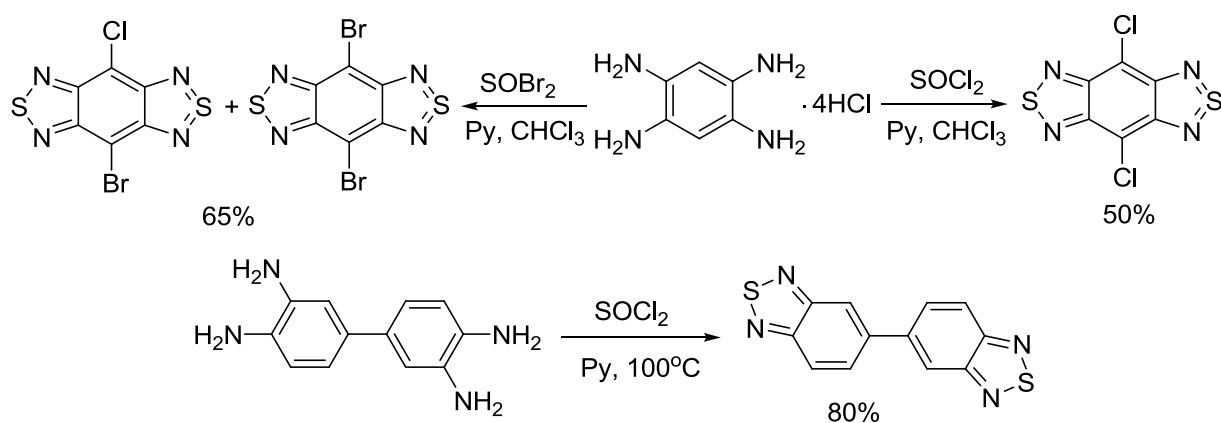


Схема 4

Получить чистый дибромид **8** – важный синтон в реакциях кросс-сочетания – из тетраамина с высоким выходом (87%) оказалось возможным при использовании соли **9** и тионилбромида в качестве реагента (схема 5).²⁶

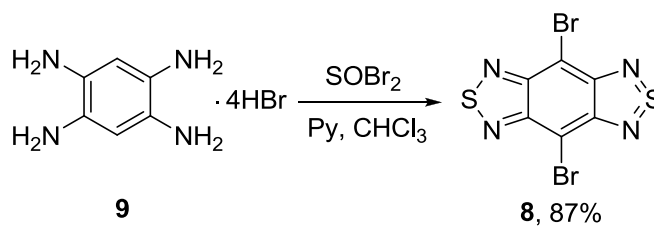


Схема 5

Для синтеза конденсированных 1,2,5-тиадиазолов также часто применяется *N*-сульфиниланилин **10** в кипящем пиридине^{28,29} или в хлороформе в присутствии пиридина³⁰ (схема 6).

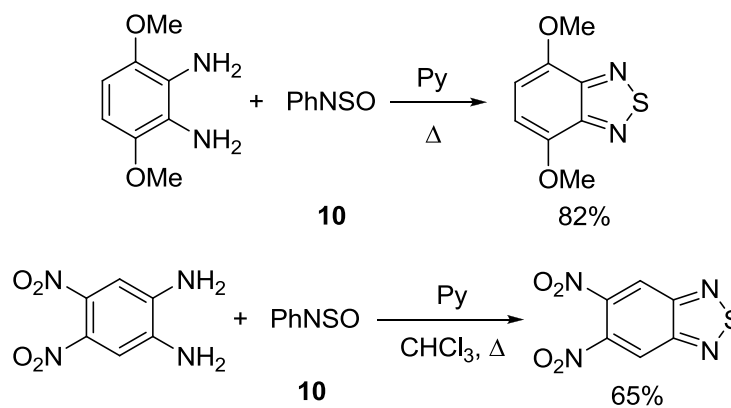


Схема 6

N-Сульфиниланилин **11** и некоторые его аналоги, которые успешно используются для синтеза 2,1,3-бензотиадиазола **1**, можно получать *in situ* отщеплением хлороформа от трихлорметансульфинамидов (например, **11**)³¹ (схема 7).

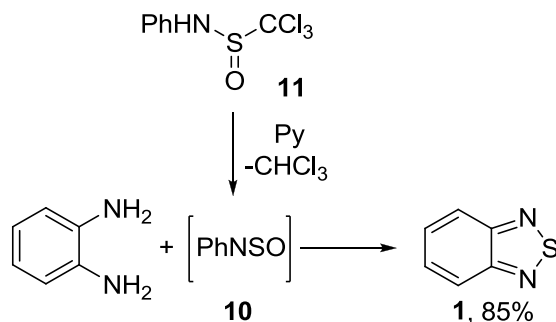


Схема 7

При добавлении триметилхлорсилана удается снизить температуру реакции от температуры кипения пиридина до мягкого нагревания при 30-80 °С, что привело к более высоким выходам бис(тиадиазоло)бензолов **12** (схема 8).^{32,33}

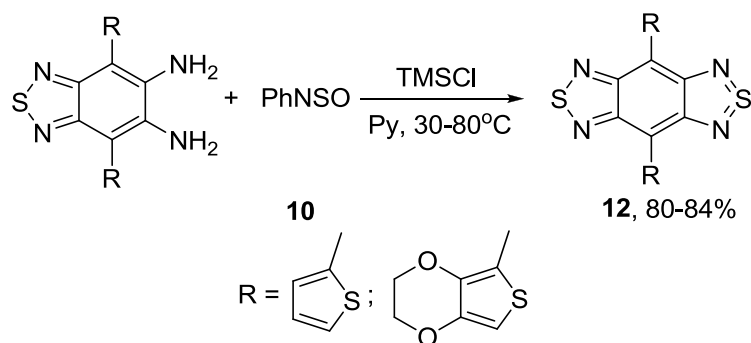


Схема 8

Одним из лучших реагентов для введения атома серы в органическом и неорганическом синтезе является моноклорид серы (S₂Cl₂).¹⁰ Кроме того, важным свойством этого реагента является способность образовывать различные гетероциклы из нециклических фрагментов органических молекул. Ароматические и гетероароматические *o*-диамины реагируют с моноклоридом серы (как правило, в ДМФА) с образованием конденсированных 1,2,5-тиадиазолов с высокими выходами (схема 9).^{34,35}

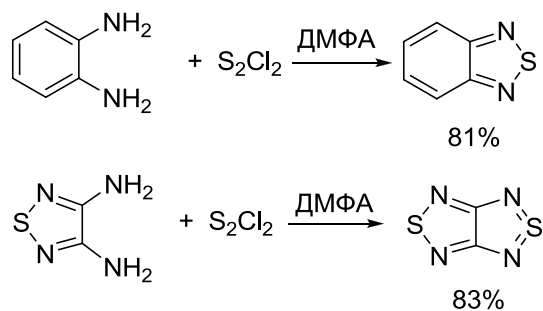


Схема 9

Прекурсорами для синтеза 3-гидрокси-1,2,5-тиадиазолов **13** со средними выходами являются амиды α -аминокислот (схема 10).^{36,37} Глицинамид в реакции с монохлоридом серы превращается в 4-хлор-1,2,5-тиадиазол-3-ол.³⁸

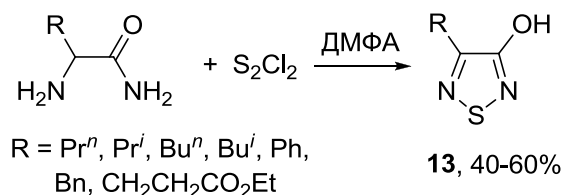


Схема 10

Взаимодействие дигидрохлорида этилендиамина с монохлоридом серы в присутствии хлора и катализатора FeCl₃ приводит к смеси 3-хлор- и 3,4-дихлор-1,2,5-тиадиазолов (схема 11).^{39,40}

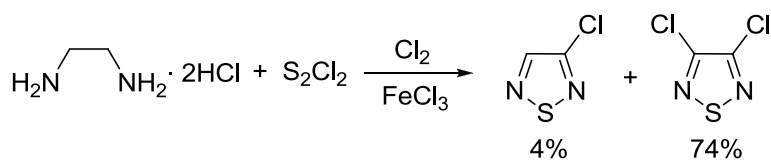


Схема 11

Коммерчески доступный диоксид серы редко используется для синтеза 1,2,5-тиадиазолов, по-видимому, из-за его высокой летучести. Нагревание смеси *o*-фенилендиамина и диоксида серы в ДМФА при 70-75 °С приводит к 2,1,3-бензотиадиазолам с выходами от низких до умеренных (схема 12).⁴¹ Из соответствующего диамина аналогичным образом был получен 2',3'-нафто-2,1,3-бензотиадиазол с выходом 15%. Невысокие выходы целевых продуктов связаны с невозможностью контролировать ход реакции в системе жидкость-газ.²⁵

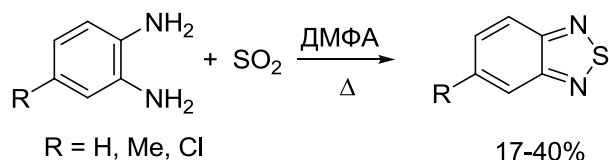


Схема 12

Попытки увеличить выходы 1,2,5-тиадиазолов при использовании бис(триметилсилильных) производных α -аминокарбоксамида **14**, получающегося *in situ* из серинамида и силилирующего реагента **15**, не всегда были достаточно успешными, так 4-(гидроксиметил)-1,2,5-тиадиазол-3-ол **16** был получен с выходом 45% (схема 13).⁴²

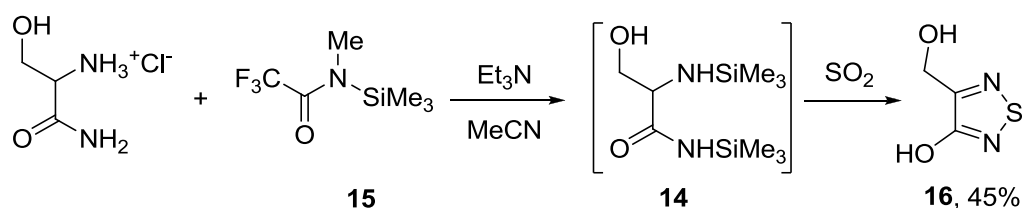


Схема 13

Взаимодействие дихлорида серы (SCl_2) с бис(триметилсилилимино) производными приводит к целевым продуктам даже при проведении реакции при низких температурах. Например, аценафтен[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазол **17** был получен этим методом с выходом 65% (схема 14).⁴³

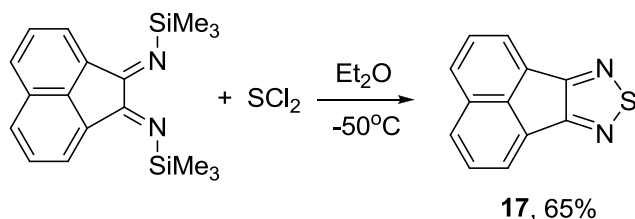


Схема 14

Для синтеза [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиримидинов **18** был предложен интересный метод, основанный на взаимодействии тиосульфата натрия в водной уксусной кислоте с соответствующими 6-амино-5-нитрозопиримидинами (схема 15).⁴⁴ Образование тиадиазольных циклов проходило с выходами от умеренных до высоких, однако авторы не приводят предполагаемого механизма этого необычного превращения. Стехиометрический анализ данной реакции позволяет предположить образование сульфита натрия в качестве второго продукта реакции.

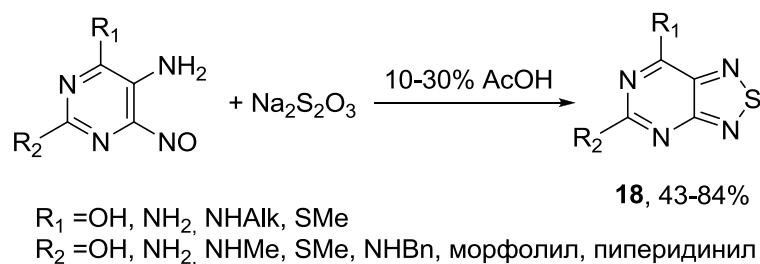


Схема 15

Зибарев с соавторами показали, что *N,N'*-дисульфенил-1,2-диаминобензол **19** может быть использован как прекурсор для образования тиadiaзольного цикла.⁴⁵ Непродолжительное нагревание соединения **19** в ксилоле приводит к 2,1,3-бензотиадиазолу **1** с выходом, близким к количественному (92%). Моносульфенилпроизводное **20** также может быть использовано в качестве исходного соединения для получения тиadiaзола **1**, дегидратация в данном случае протекает уже при комнатной температуре (схема 16).

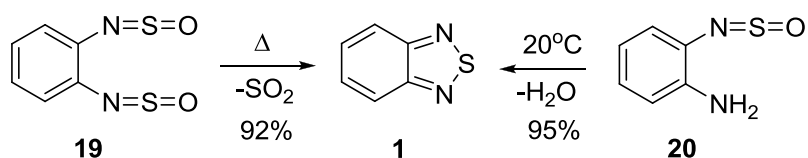


Схема 16

1.1.2. Из аминокетонитрилов и подобных соединений

2-Аминокетонитрилы являются удобными исходными соединениями для синтеза 1,2,5-тиadiaзолов. Реакции аминокетонитрила и его алифатических, ароматических и гетероциклических производных с моноклоридом серы в ДМФА при комнатной температуре приводят к 3-хлор-1,2,5-тиadiaзолам **21** с умеренными выходами (схема 17).^{34,46-52}

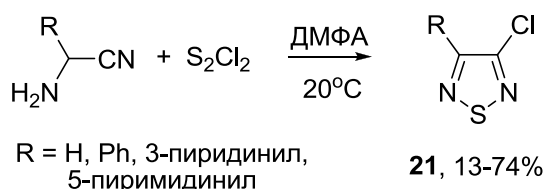


Схема 17

Часто аминокетонитрилы не выделяли в чистом виде, а характеризовали как промежуточно образующиеся соединения и использовали в дальнейшем синтезе

хлортиадиазолов, определяя выход из расчета на исходные альдегиды.^{53,54} Механизм образования 1,2,5-тиадиазолов был предложен еще в 1960-х годах³⁴ и включает в себя образование *N*-хлордителиольного интермедиата **22** (схема 18) с последующим хлорированием нитрильного фрагмента, замыканием цикла, присоединением второй молекулы монохлорида серы и образованием гетероароматического 1,2,5-тиадиазольного кольца.

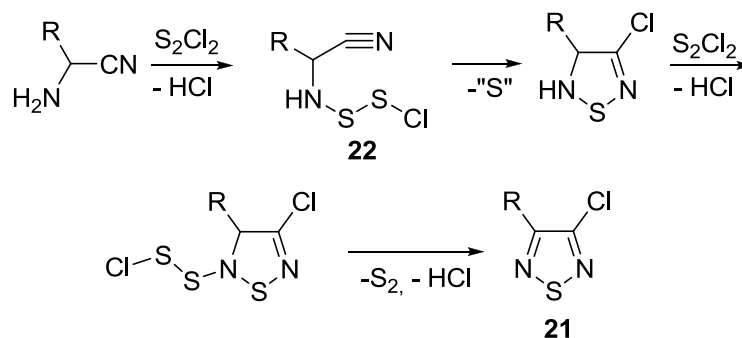


Схема 18

Обработка монохлоридом серы цианоимидатов, которые могут быть легко получены из дициана и спиртов в присутствии триэтиламина, приводит к соответствующим 4-хлор-1,2,5-тиадиазолам **23** с высокими выходами (схема 19).^{34,55}



Схема 19

Реже для синтеза 1,2,5-тиадиазолов в качестве исходных соединений используются цианооксимы. Выходы 3-хлорзамещенных **21** в этом случае очень низкие, а реакция осложняется хлорированием заместителя в α -положении (схема 20).^{34,56,57}

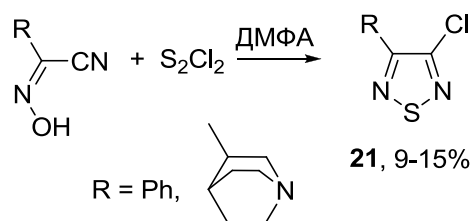


Схема 20

Реакция α -диоксимов с монохлоридом серы приводит к образованию сложной смеси различных гетероциклов: 1,2,5-тиадиазолов, их *N*-оксидов и даже 1,2,5-оксадиазолов с низким общим выходом (схема 21).^{34,58}

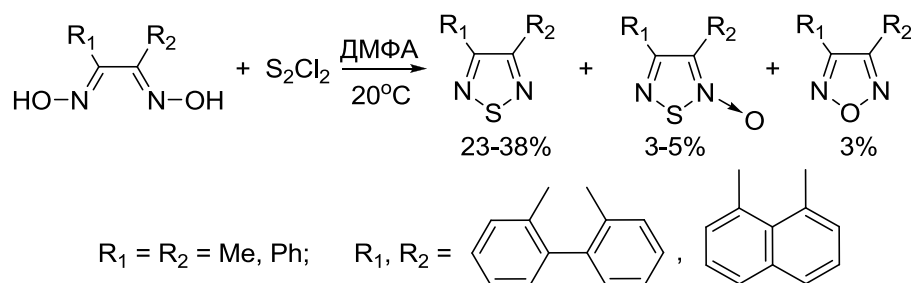


Схема 21

Конденсация дитиооксамида с дихлоридом серы приводит к 1,2,5-тиадиазоло-3,4-дитиолу **26**, который без выделения вовлекался в дальнейшие превращения (схема 22).⁵⁹

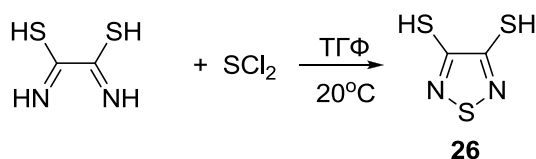


Схема 22

1.1.3. Из соединений, содержащих один атом азота

Для превращения енаминов, кетоксимов и анилинов в 1,2,5-тиадиазолы применяются два основных реагента – тетранитрид тетрасеры (S_4N_4), часто в виде его более стабильного и менее взрывоопасного комплекса с пентахлоридом сурьмы ($S_4N_4 \cdot SbCl_5$), и тритиазилтрихлорид $[(NSCl)_3]$. Эти реагенты, содержащие серу и азот, взаимодействуют с 1,2-диэлектрофилами, присоединяя частицу N-S к фрагменту $C=C-N$.

Обработка енаминов с электроноакцепторными группами в β -положении (β -енаминонов и β -енаминоэфиров) комплексом $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ приводит к дизамещенным тиадиазолам с выходами от низких до умеренных (схема 23).⁶⁰

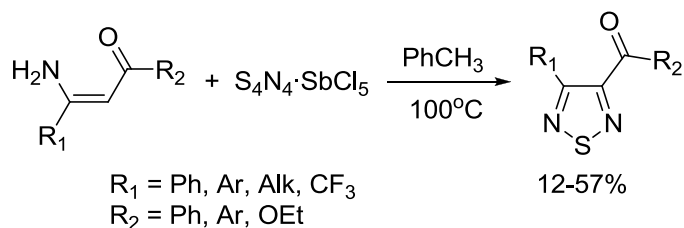


Схема 23

Триазилтрихлорид $[(\text{NSCl})_3]$ является удобным реагентом для превращения первичных и вторичных енаминов и енамидов в 1,2,5-тиадиазолы. Выходы целевых соединений при проведении реакции в четыреххлористом углероде при комнатной температуре значительно выше, чем при использовании комплекса $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ (схема 24).⁶¹

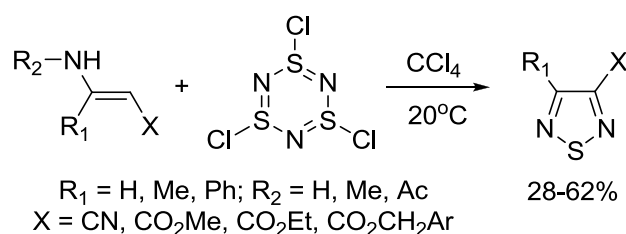


Схема 24

В случае *N*-метилированных енаминов ($R_2 = \text{Me}$) образуются тиадиазолы с кватернизированным атомом азота. Эти соединения являются нестабильными и деалкилируются *in situ*. Енамиды ($R_2 = \text{Ac}$) реагируют подобным образом через спонтанно протекающее *N*-деацилирование. Авторами предложено несколько механизмов данных процессов.⁶¹

Оксимы 1-арил-2-хлорэтанонов реагируют с тетранитридом тетрасеры в кипящем диоксане с образованием 3-арил-1,2,5-тиадиазолов **25** с выходами от умеренных до высоких (схема 25).⁶² Стоит отметить, что бромзамещенные аналоги также приводят к смеси 3-арил-1,2,5-тиадиазолов и 3-арил-4-бром-1,2,5-тиадиазолов. В качестве интермедиата авторы предполагают образование α -нитрозостирола **26**.

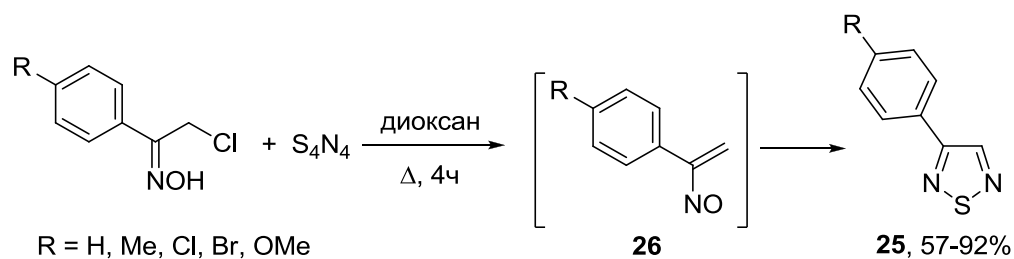


Схема 25

Введение второго атома галогена (хлор, бром или фтор) в α -положение алкиларилкетоксимов значительно увеличивает выходы тиadiaзолов.⁶³ При использовании α,α -бромфтор- или α,α -фторхлорметиларилкетоксимов **27** преимущественно образуются 4-фтор-3-арилтиadiaзолы **28** (схема 26).

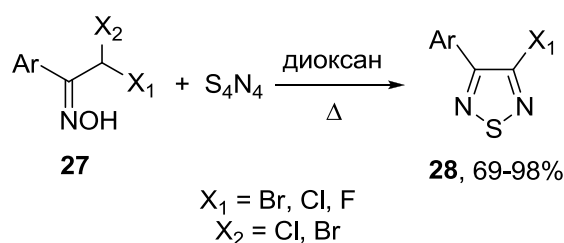


Схема 26

Комплекс тетранитрида тетрасеры с пентахлоридом сурьмы ($\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$) является удобным реагентом для превращения алкиларил- и алкилгетарилкетоксимов в 1,2,5-тиadiaзолы. Обработка алкилметилкетоксимов комплексом $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ в ароматических растворителях (толуол, бензол) при 60 °C приводит к региоселективному образованию 3-алкил-4-метил-1,2,5-тиadiaзолов с низкими выходами (схема 27).⁶⁴ В то же время, оксим гептан-3-она в аналогичных условиях образует неразделимую смесь двух изомеров **29**. Метилтиadiaзолы оказались легколетучими, что отчасти позволяет объяснить невысокие выходы целевых соединений потерями при отгонке растворителя в вакууме.

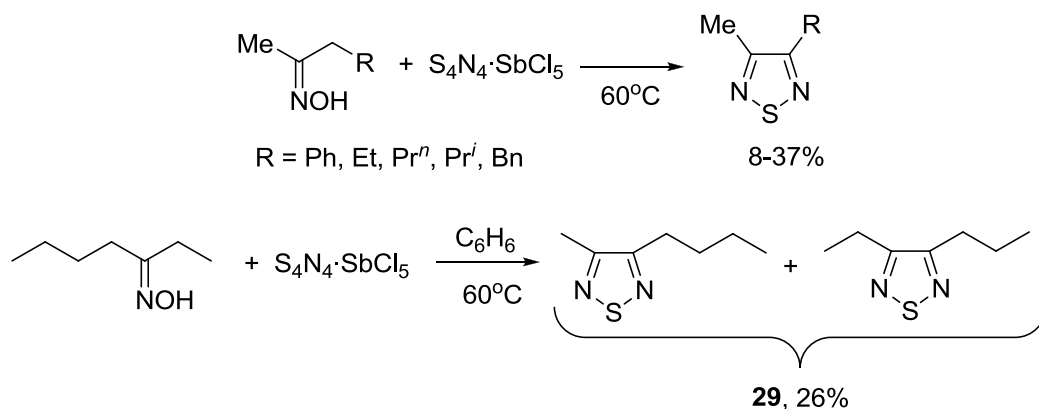


Схема 27

Ким с соавторами расширили синтетическое применение комплекса $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ и получили 4,4'-дизамещенные 3,3'-би-1,2,5-тиадиазолы и 3,3':4',3''-трис-1,2,5-тиадиазол.^{65,66} Реакция этого комплекса с оксимами 1-(4-R₂-3-[1,2,5]-тиадиазолил)алканонов в толуоле при 100 °С привела к битиадиазолам **30** с выходами от низких до высоких (схема 28).⁶⁵

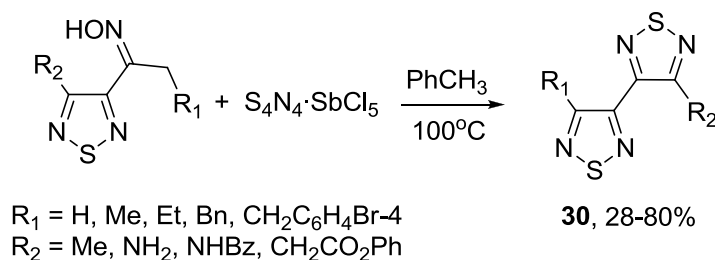


Схема 28

При обработке бис(кетоксима) **31** комплексом $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ в толуоле при 100 °С в течение 30 минут образуются одновременно два тиадиазольных кольца.⁶⁶ Выход конечного продукта – трис(1,2,5-тиадиазола) **32**, очень низкий (схема 29).

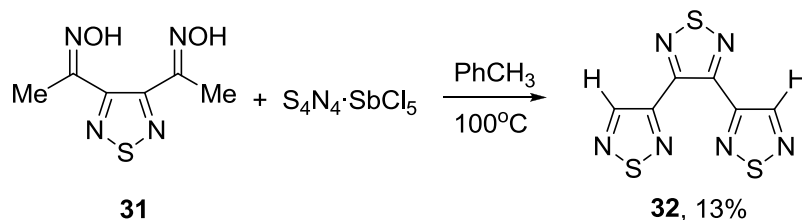


Схема 29

Нитроанилины реагируют с тритиазилтрихлоридом в бензоле при комнатной температуре с образованием 4-нитро- и 5-нитрозамещенных 2,1,3-бензотиадиазолов с хорошими выходами

(схема 30).⁶⁷ Несмотря на широкую доступность различных анилинов, разработке этого удобного и интересного метода было посвящено только две работы. Исследование этой реакции с помощью ЭПР-спектроскопии показало наличие в реакционной смеси устойчивого бензотиадиазол-1-ильного радикала.⁶⁸

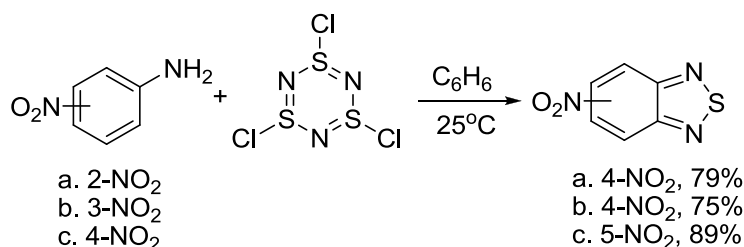


Схема 30

орто-Фторзамещенные *N*-арилтриметилсилилтиадиимиды **33** превращаются в 2,1,3-бензотиадиазолы **34** с выходами от умеренных до высоких при обработке фторидом цезия в кипящем ацетонитриле (схема 31).⁶⁹⁻⁷²

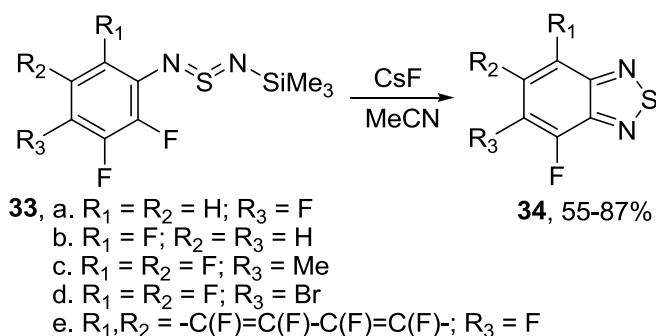


Схема 31

В качестве промежуточно образующихся соединений в синтезе перфторнафтотиадиазола **35** из перфторнафталина и замещенных триметилсилилтиадиимидов были предложены *N*-полифторарилтиадиимиды **36**, которые в условиях реакции превращаются в анион [2-N_{PF}NSN]⁻. Дальнейшая внутримолекулярная циклизация этого аниона с высокой региоселективностью приводит к образованию конденсированного тиадиазола **35** (схема 32).^{71,73}

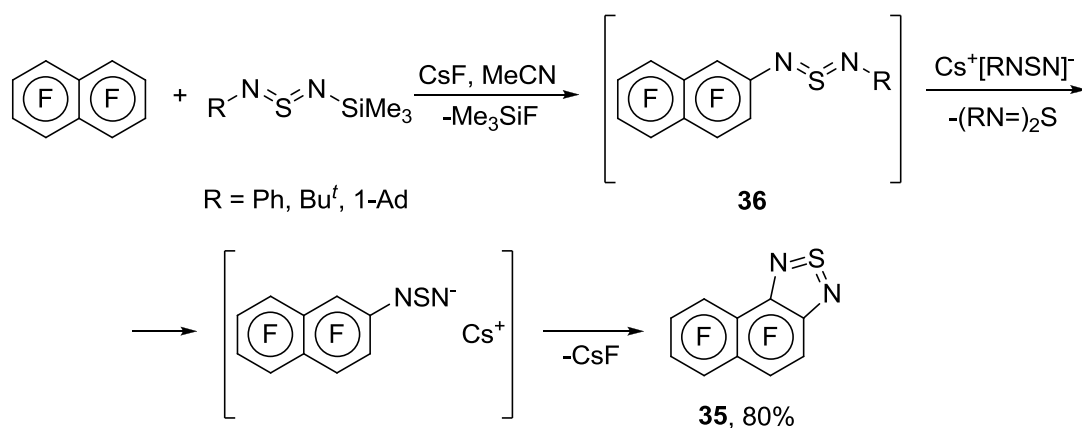


Схема 32

1.1.4. Из алкенов, алкинов и соединений с активированной метиленовой группой

Бензилметиленовые производные, алкены, алкины и 1,3-дикетоны (такие как диароилметаны и ароилацетоны), являются широко применяемыми исходными соединениями для синтеза 1,2,5-тиадиазолов в реакциях с различными сульфидными агентами.

Реакция дибромметиларилкетонов с тетранитридом тетрасеры (S_4N_4) без растворителя при 115 °С приводит преимущественно к образованию 3-ароилформаидо-4-арил-1,2,5-тиадиазолов **37**.⁷⁴ Однако в этой реакции в качестве побочных продуктов происходит также образование 1,2,4-тиадиазолов **38** (схема 33).

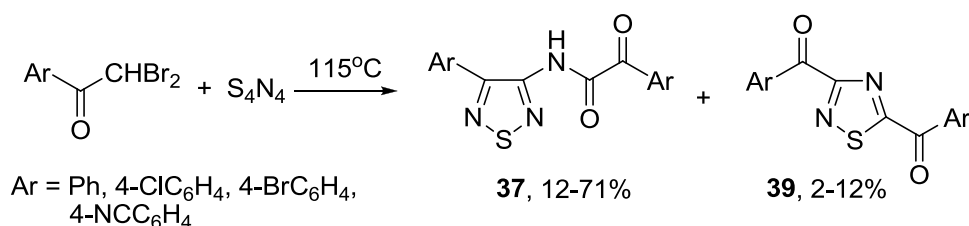


Схема 33

При этом авторы не приводят никаких предположений по поводу механизма образования 1,2,4-тиадиазолов, и в последующих своих работах опровергают первоначально заявленное ими превращение 1,2,5-тиадиазолов **37** в 1,2,4-тиадиазолы **38** под действием МСРВА.⁷⁵ Объяснение неверной интерпретации результатов заключается в недостаточной очистке 1,2,5-тиадиазолов. Стоит отметить, что реакция моногалогенированных метилкетонов [Ar-C(O)CH₂Hal (Hal = Br, Cl)] с тетранитридом тетрасеры при кипячении в хлорбензоле приводит к 3,5-диацил-1,2,4-тиадиазолам.⁷⁶

1,3-Дикетоны превращаются в 4-замещенные 3-ароил-1,2,5-тиадиазолы **39** при обработке комплексом тетранитрида тетрасеры с пентахлоридом сурьмы также с низкими выходами (схема 34).⁷⁷

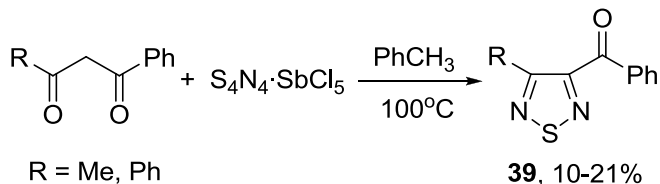


Схема 34

Более реакционноспособный тритиазилтрихлорид [(NSCl)₃] реагирует с 1,3-дикетонами в кипящем четыреххлористом углероде с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов с более высокими выходами (схема 35). При этом несимметричные 1,3-дикетоны превращаются в тиадиазолы региоселективно, что объясняется циклизацией интермедиата только по более реакционноспособной карбонильной группе.⁷⁸

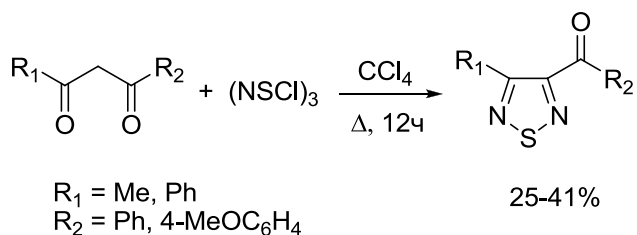


Схема 35

1,4-Дифенилбутан-1,4-дион превращается в 3,4-дифенил-1,2,5-тиадиазол (схема 36) в результате *one-pot* реакции с уретаном, тионилхлоридом и пиридином в бензоле (реагент Катца).⁷⁹

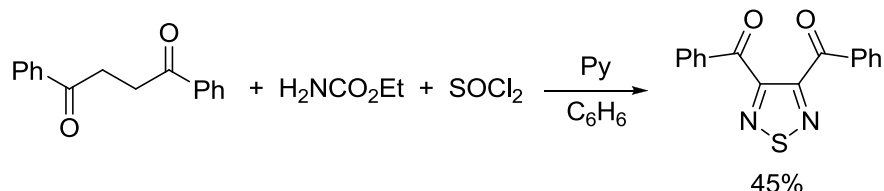


Схема 36

Тритиазилтрихлорид [(NSCl)₃] является наиболее широко используемым реагентом для синтеза 1,2,5-тиадиазолов из алкенов. Взаимодействие алкенов с (NSCl)₃ при кипячении в

бензоле приводит к 1,2,5-тиадиазолам с выходами от умеренных до высоких (схема 37).^{78,80,81} Реакция может осложняться хлорированием аллильного или бензильного атома углерода, особенно при использовании избытка тримера. В случае с тризамещенным этен-(Z)-этил-4-фенил-3-бензилбут-2-еноатом происходит также и дебензилирование, приводящее к 4-фенил-1,2,5-тиадиазол-3-карбоксилату.⁷⁸ Кроме того, с помощью этого нового метода удалось разработать эффективный способ получения 3-амино-1,2,5-тиадиазола в две стадии из *N*-винилфталимида,⁸¹ который оказался более удобным, чем многостадийный синтез из аминокетона и монохлорида серы.³⁴

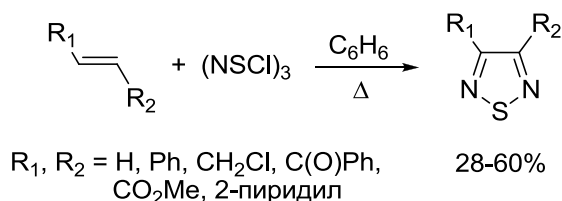


Схема 37

Реакции *цис*- и *транс*-1,2-добензоилэтенон с реагентом Катца (уретан, тионилхлорид и пиридин в бензоле)⁷⁹ также могут приводить к 3,4-добензоил-1,2,5-тиадиазолу, хотя и с низкими выходами (7 и 18%, соответственно). В данном случае более низкие выходы, чем при использовании тритиазилтрихлорида (42%), обусловлены образованием в качестве побочного продукта 1-этоксикарбониламино-1,2-добензоилэтена.

Циклические алкены реагируют подобным образом с образованием конденсированного тиадиазола **40** из фенантрена и бис(тиадиазола) **41** из 6,6-дифенилфульвена (рис. 2).⁸⁰

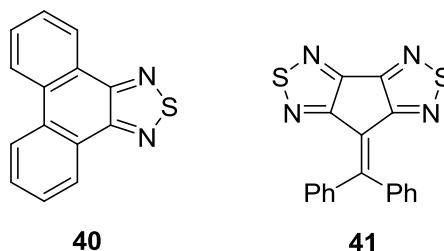


Рис. 2

Ряд реагентов, являющихся источниками фрагмента 'N-S-N' (тетранитрид тетрасеры (S₄N₄), тритиазилтрихлорид [(NSCl)₃], S₃N₂Cl₂, S₄N₃Cl и другие), был использован для образования 1,2,5-тиадиазольного кольца из 1,4-нафтохинона (схема 38).⁸² Наилучшие результаты были получены при использовании активной частицы 'N-S-Cl', которая находится в равновесии со своим тримером (90%) или получается из реагента Катца (80%).

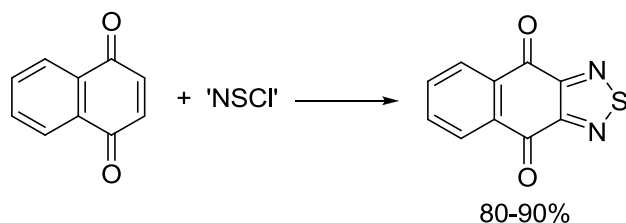


Схема 38

[5,6-*c*]Тиadiaзоло-7-оксо-1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазин **42** недавно получен из соответствующего оксопроизводного **43** и тетранитрида тетрасеры в кипящем ДМФА (схема 39).⁸³

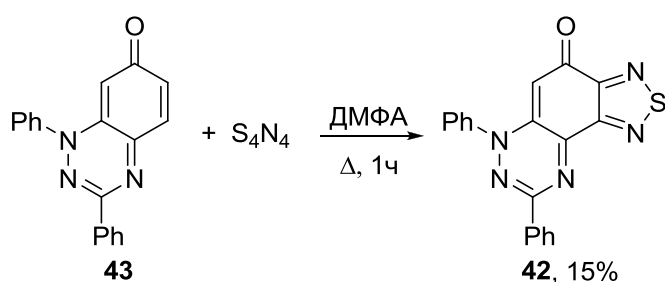


Схема 39

Триазилтрихлорид широко используется для превращения алкинов в 1,2,5-тиадиазолы. Взаимодействие алкинов в бензоле при комнатной температуре с тримером [(NSCl)₃] приводит к тиadiaзолам с выходами от умеренных до высоких, несмотря на то, что для ряда исходных соединений этот процесс осложняется хлорированием образующихся продуктов (схема 40).^{78,80}

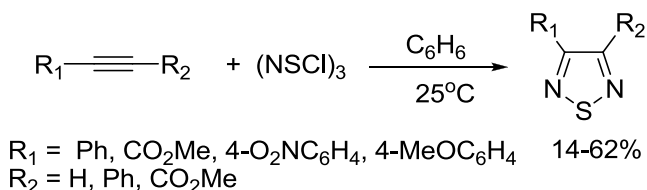


Схема 40

Дибензоилацетилен дает 3,4-дibenзоил-1,2,5-тиадиазол при взаимодействии с уретаном, тионилхлоридом и пиридином в бензоле (реагент Катца) с выходом 27%.⁷⁹

Сопряженные диены, енины и диины, такие как (*E,E*)-1,4-дифенилбута-1,3-диен **44**, (*E*)-1,4-дифенилбут-1-ен-3-ин **45** или 1,4-дифенилбута-1,3-диин **46**, реагируют с двумя эквивалентами триазилитрихлорида с образованием одного и того же продукта – битиадиола **47** с умеренными выходами (40-60%), в зависимости от условий реакции (схема 41).⁸⁴⁻⁸⁶

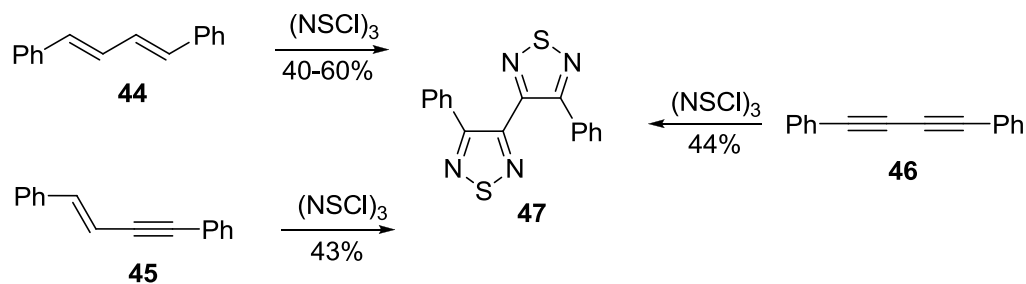


Схема 41

1.1.5. Превращение других гетероциклов в 1,2,5-тиадиазолы

Для синтеза 1,2,5-тиадиазолов использовались различные гетероциклы. Причем, если в одни из них (например, пирролы, изоксазолы и триазолы) необходимо было ввести атом серы, другие (например, 1,2,3-дитиазолиевые соли и дитиадазины) должны были претерпеть экструзию одного атома серы.

1-Алкил-2,5-дифенилпирролы, в отличие от их 1-фенилзамещенных аналогов, реагируют с тритиазилтрихлоридом $[(\text{NSCl})_3]$ в кипящем четыреххлористом углероде с образованием 4,4'-дифенил-3,3'-би-1,2,5-тиадиазола **47**. При этом из пиррольного цикла происходит формирование обоих тиадиазольных колец (схема 42).^{84,85} Наилучшие выходы битиадиола **47** были достигнуты при проведении реакции в присутствии молекулярных сит 4 Å. Этот метод осложняется побочным хлорированием пиррольного кольца до дихлорпроизводного **48**, которое не реагирует с тримером $(\text{NSCl})_3$.

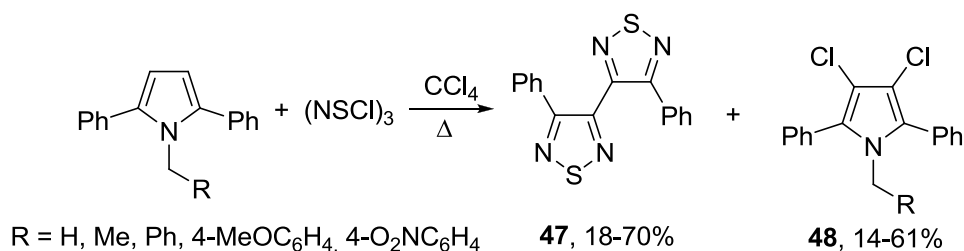


Схема 42

1-Метил- и 1-этил-3,4-дибром-2,5-дифенилпиррол также превращается в битиадиазол **47** в смеси с 3-(бензоилдихлорметил)-4-фенил-1,2,5-тиадиазолом **49** с высоким общим выходом (схема 43).⁸⁵ Предполагается, что реакция протекает через присоединение фрагмента 'N-S(Cl)-N' к 2,3- и 4,5-положениям *N*-алкилпиррола с последующим каскадом реакций элиминирования, приводящим к конечным продуктам.

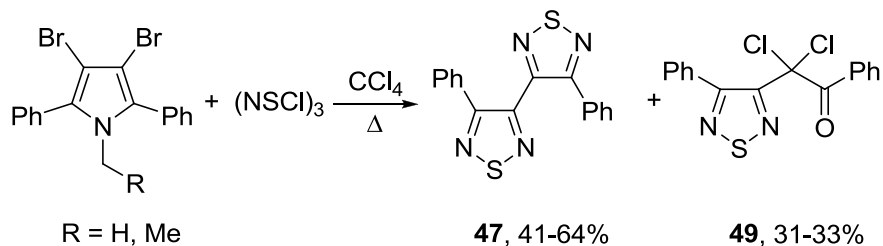


Схема 43

Различные незамещенные по четвертому положению изоксазолы **50** реагируют в толуоле с комплексом тетранитрида тетрасеры с пентахлоридом сурьмы ($\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$), который является наиболее стабильным среди комплексов S_4N_4 с кислотами Льюиса, с образованием дизамещенных 1,2,5-тиадиазолов с выходами от низких до средних (схема 44).^{77,87}

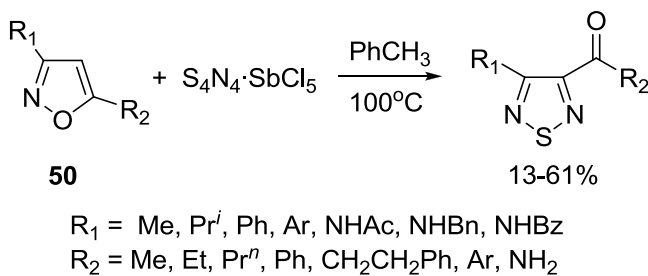


Схема 44

Использование свободного тетранитрида тетрасеры (S_4N_4) в 1,4-диоксане приводит к тиадиазолам с еще более низкими выходами.⁸⁷ Предложенный авторами механизм реакции включает в себя стадию электрофильной атаки изоксазольного кольца атомом серы комплекса $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$, которая приводит к разрыву связи N-O. Образующийся интермедиат претерпевает дальнейшую циклизацию с образованием тиадиазола.

В тех случаях, когда циклический атом углерода в четвертом положении содержит метильную или этильную группу ($\text{R}_2 = \text{Me}, \text{Et}$), наблюдается альтернативная циклизация по алкильной группе при атоме углерода в третьем положении с образованием тиадиазолов **51** (схема 45).⁷⁷

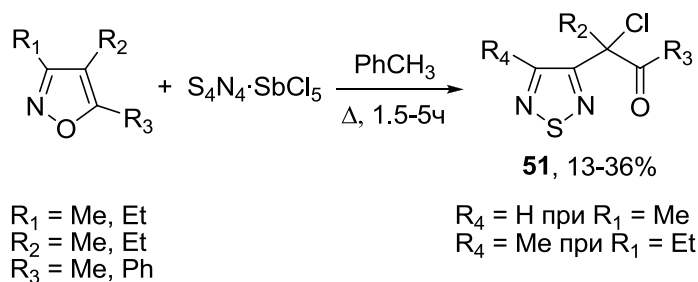


Схема 45

1,2,3-Триазолы **52**, содержащие электрооакцепторную 4-нитрофенильную группу в пятом положении, реагируют с тритиазилтрихлоридом в кипящем четыреххлористом углероде в течение 16 часов с образованием 3-(4-нитрофенил)-1,2,5-тиадиазола **53** с высокими выходами (схема 46).⁸⁸ По механизму, предложенному авторами, реакция начинается с раскрытия цикла в исходных триазиолах до их ациклических диазоиминовых таутомеров, дальнейшая конденсация которых с тримером приводит к образованию 1,2,5-тиадиазола **53**.

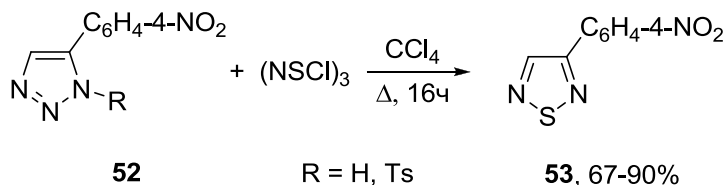


Схема 46

Нагревание растворов 1,2,3-дитиазольевых солей **54**, которые могут быть легко получены из замещенных ацетонитрилов и монохлорида серы,⁸⁹ с водным аммиаком в ацетонитриле приводит к 4-хлор-1,2,5-тиадиазолам **55** с выходами от низких до средних (схема 47). Механизм формальной замены одного циклического атома серы на атом азота включает в себя раскрытие 1,2,3-дитиазольного кольца с образованием иминосодержащего производного, которое подвергается дальнейшей циклизации с образованием тиадиазольного цикла и экструзией молекулы сероводорода.⁸⁹

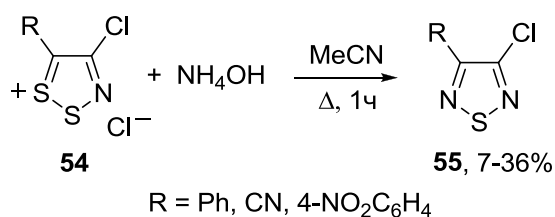


Схема 47

Реакция 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола **56** с дихлоридом серы в присутствии реагента Adogen 464 в тетрагидрофуране при комнатной температуре приводит к соединению **57**, содержащему два тиadiaзольных кольца (схема 48).⁹⁰ Хотя структура этого соединения не была строго доказана, авторы предполагают механизм его образования, включающий в себя атаку нитрильной группы дихлоридом серы с последующим раскрытием 1,2,5-тиадиазольного кольца и циклизацией под действием хлорид-иона, источником которого служит Adogen 464.

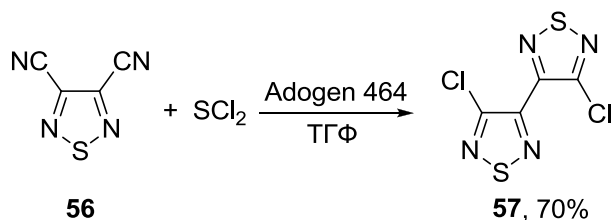


Схема 48

1,3,2-Дитиазолильный радикал **58** диспропорционирует фотохимическим или термическим путем с образованием 3,4-бис(трифторметил)-1,2,5-тиадиазола **59** и нестабильного 1,2,3-трисиола **60** (схема 49).⁹¹

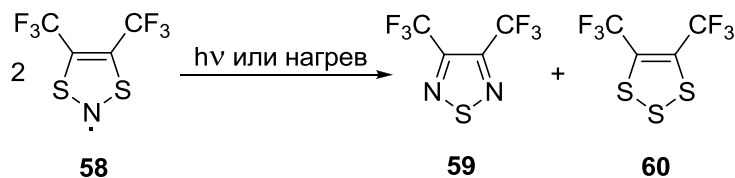


Схема 49

Термолиз 1,3,4,δ²,2,4-бензодитиадиазина **61** и его перфторпроизводного **62** в сквалене и декане, соответственно, приводит к сложной смеси сероазотсодержащих гетероциклов, из которой были выделены соединения с одним (**1**, **63**) и даже двумя (**64**) тиadiaзольными кольцами (схема 50).⁹² Авторы делают вывод о том, что превращение 12-π-электронных антиароматических дитиадиазинов **61** и **62** в ароматические тиadiaзолы **1** и **63** является термодинамически выгодным процессом.

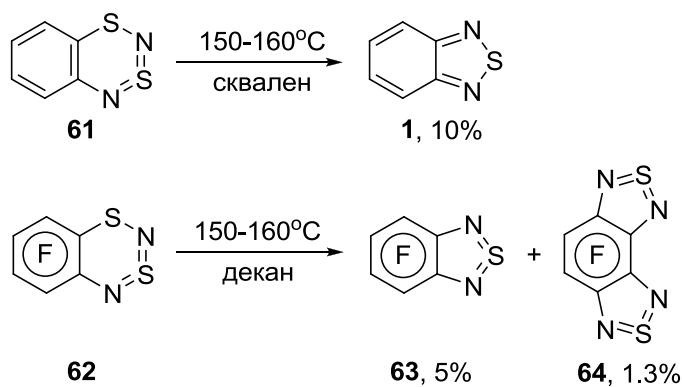


Схема 50

1.1.6. Синтез производных 1,2,5-тиадиазола: 1,2,5-тиадиазол-*S*- и -*N*-оксидов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей

1.1.6.1. 1,2,5-Тиадиазол-*S*-оксиды

Самым простым и удобным методом синтеза 1,2,5-тиадиазол-*S*-оксидов с выходами от умеренных до высоких является реакция вицинальных 1,2-дииминов⁹³ или их бис(триметилсилил) производных^{94,95} с тионилхлоридом (схема 51).

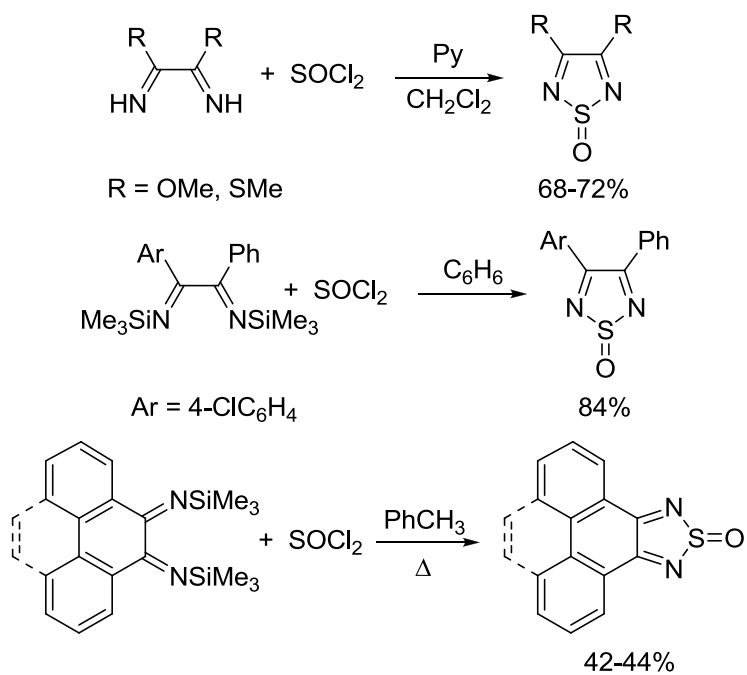


Схема 51

3,4-Бис(метокси)-1,2,5-тиадиазол-*S*-оксид, полученный из бутан-2,3-диимина реакцией с тионилхлоридом в хлористом метиле в присутствии пиридина, был использован для получения замещенных 1,2,5-тиадиазол-*S*-оксидов в реакциях нуклеофильного замещения метоксигруппы на различные амины.⁹⁶

1.1.6.2. 1,2,5-Тиадиазол-*N*-оксиды

1,2,5-Тиадиазол-*N*-оксиды в литературе встречаются редко. Для их синтеза обычно используется реакции легко доступных вицинальных диоксимов с монохлоридом или дихлоридом серы. При этом образование тиадиазол-*N*-оксидов происходит с низкими выходами и в смеси с соответствующими 1,2,5-тиадиазолами (схема 52)^{58,97}

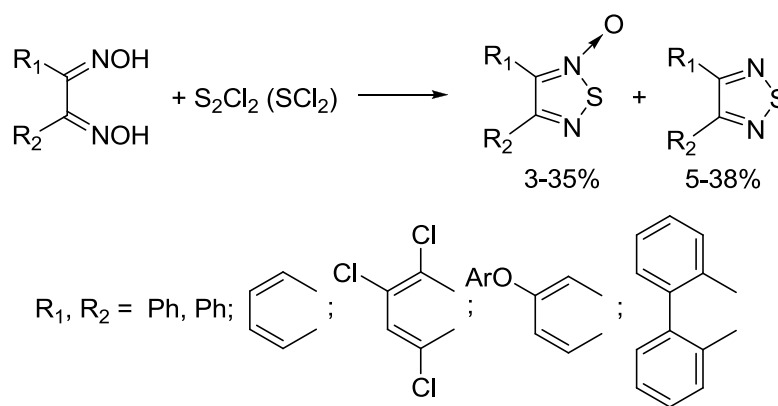


Схема 52

Конденсированные с пиримидинами и пиридинами тиадиазол-*N*-оксиды с выходами от умеренных до высоких были получены из *o*-аминонитропроизводных взаимодействием с монохлоридом серы в ДМФА при 60 °С (схема 53).⁹⁸⁻¹⁰⁰ Авторы не предлагают механизма данного превращения.

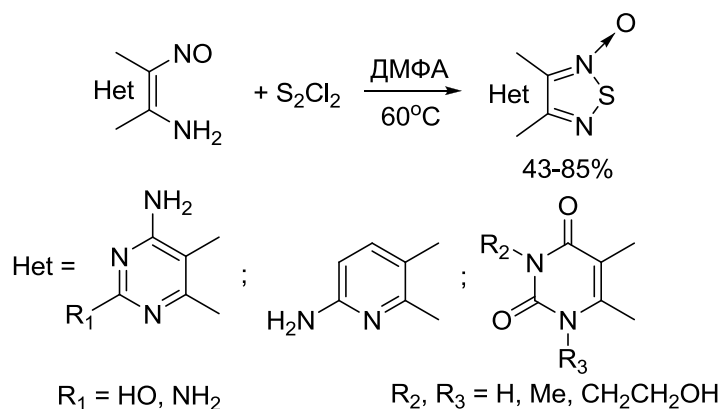


Схема 53

1.1.6.3. Комплексы и анион-радикальные соли 1,2,5-тиадиазолов

Производные 2,1,3-бензотиадиазола способны к комплексообразованию с солями переходных металлов и могут выступать в роли лигандов в комплексах с переносом заряда. Как правило, бензотиадиазольное ядро при этом координируется по атому азота. При взаимодействии с электронодонорными органическими соединениями конденсированные 1,2,5-тиадиазолы также образуют комплексы подобной природы. Кроме того, под действием различных восстанавливающих реагентов они способны образовывать стабильные анион-радикальные соли.

Реакция комплекса $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2]$ с 2,1,3-бензотиадиазолом **1** приводит к биядерному комплексу, в котором бензотиадиазол является мостиковым лигандом между двумя иридиевыми молекулами (схема 54).⁴³ Реакции сопровождаются разрывом одной из связей Ir-Cl в иридиевом комплексе и дальнейшей координацией по гетероциклическому атому азота.

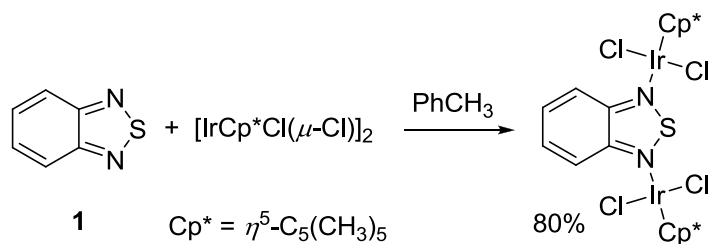


Схема 54

Бензотиадиазольное ядро может также выступать в роли лиганда в комплексах рутения (схема 55).¹⁰¹

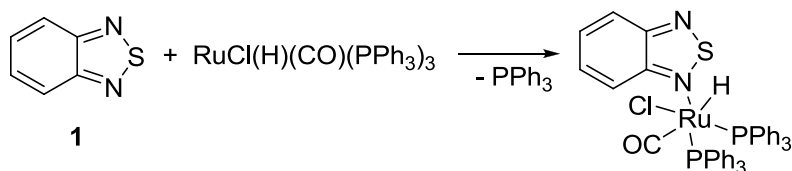


Схема 55

4-Бром-2,1,3-бензотиадиазол образует комплекс с кислотой Льюиса $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$, в котором атом бора связан с атомом азота.¹⁰² Более того, из-за стерических препятствий координация происходит только по атому азота, находящемуся с противоположной атому брома стороны (схема 56).

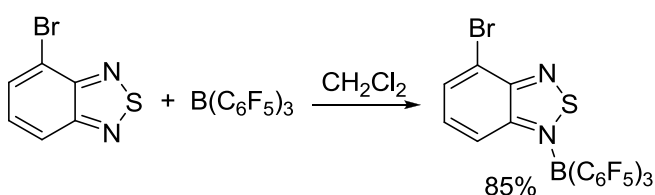


Схема 56

В отличие от предыдущих описанных комплексов, взаимодействие бензотиадиазола **1** с трихлоридом галлия приводит к мономолекулярному комплексу состава 2:1, где функцию мостика выполняет атом галлия (схема 57).¹⁰³

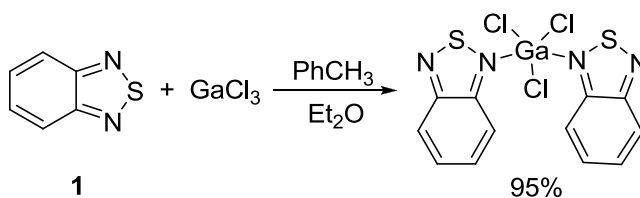


Схема 57

Бис(имино)бензотиадиазол при обработке комплексом тетрафторбората палладия (II) с ацетонитрилом $[\text{Pd(MeCN)}_4(\text{BF}_4)_2]$ приводит к координированному комплексу с высоким выходом (схема 58).¹⁰⁴ Также было установлено, что бензотиадиазольное кольцо контролирует порядок упаковки молекул в кристалле посредством π - π -взаимодействий.

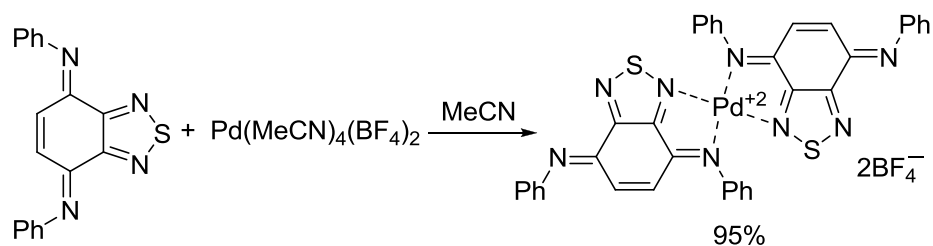


Схема 58

4,7-Диарил-2,1,3-бензотиадиазолы были подвергнуты циклопалладированию с образованием димерных μ -ацетатных комплексов (схема 59).¹⁰⁵ Вместе с координацией по одному из атомов азота происходит C-H-активация *орто*-положения арильной группы в четвертом положении, которая приводит к шестичленному палладоциклу.

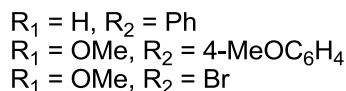
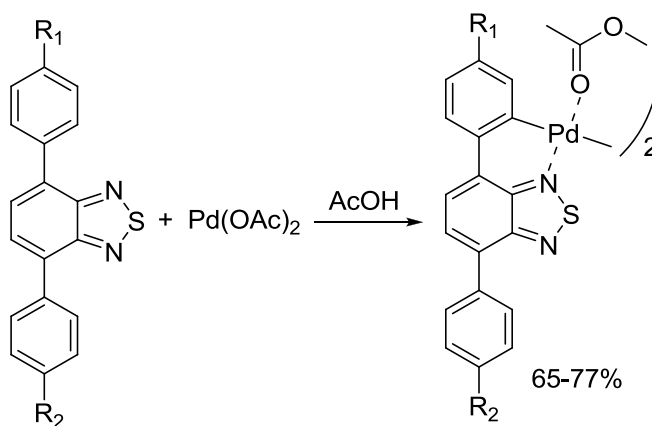


Схема 59

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*f*][1,10]фенантролин образует комплекс с сульфатом окиси ванадия (IV) ($\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с низким выходом (29%) при проведении реакции в абсолютном этаноле.¹⁰⁶ Структура комплекса, однако, не была подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Тетратиафульфален (ТТФ) – один из наиболее широко известных органических электронных доноров – образует комплексы с переносом заряда (КПЗ) с соединениями, содержащими 1,2,5-тиадиазольное кольцо. Некоторые тиадиазолы, конденсированные с тетрацианохинодиметаном, примеры которых представлены на рисунке 3, образуют КПЗ с производными ТТФ. Были получены комплексы тиадиазолов **65** и **66** состава 1:1 с *пара*-ксилолом, дулолом, 2,6- или 2,7-диметилнафталином, структуры которых подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.¹⁰⁷

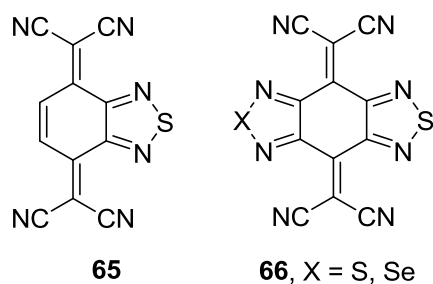


Рис. 3

Взаимодействие производных *para*-нафто- и бензохинона, конденсированных с 1,2,5-тиадиазолами, с ТТФ приводит к образованию КПЗ, причем нафталиновое производное **67** образует комплекс состава 1:2, в то время как бензохинонотиадиазол **68** – комплекс состава 1:1 (схема 60).¹⁰⁸

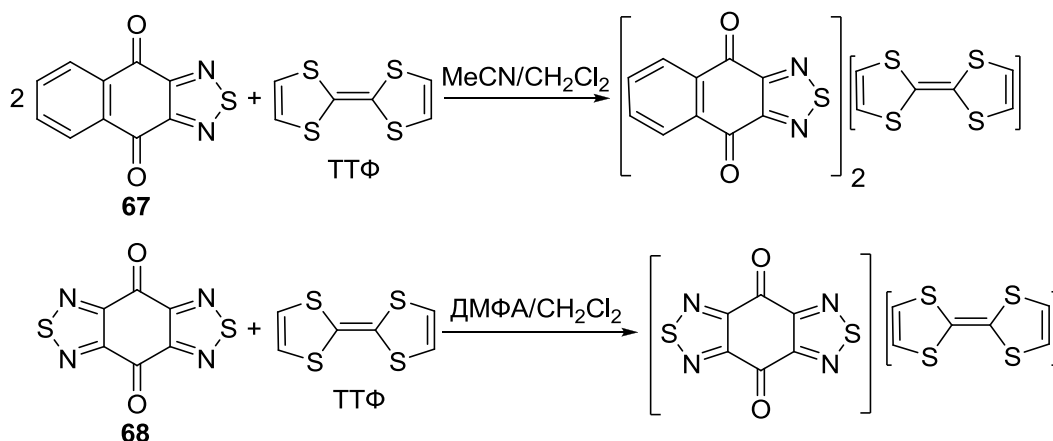


Схема 60

Как было установлено, 1,2,5-тиадиазолы могут образовывать как гомоспиновые (в случае парамагнитных анионов), так и гетероспиновые (в случае парамагнитных анионов и катионов) анион-радикальные соли.^{7,109} Гомоспиновые анион-радикалы конденсированных 1,2,5-тиадиазолов были получены при использовании ряда восстанавливающих агентов, таких как металлический калий, тиофенолят калия и его селеновый аналог, тетраакис(диметиламино)этан и кобальтоцен.

При реакции 2,1,3-бензотиадиазола **1** с металлическим калием в тетрагидрофуране образуется анион-радикальная соль **69** (схема 61).¹¹⁰

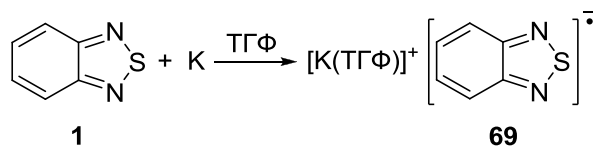


Схема 61

Взаимодействие бицикла **70** с тетраакис(диметиламино)этиленом (ТДАЭ) приводит к анион-радикальной соли, раствор которой в ацетонитриле оказался активным при исследовании методом ЭПР, в отличие от твердого состояния этой соли (схема 62). Согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллы образуют π -димеры с межплоскостным расстоянием 3.25 Å, в то время как сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов двух атомов серы равна 3.60 Å. Эти диамагнитные димеры стабильны только в твердом состоянии и диссоциируют в растворе.¹¹¹

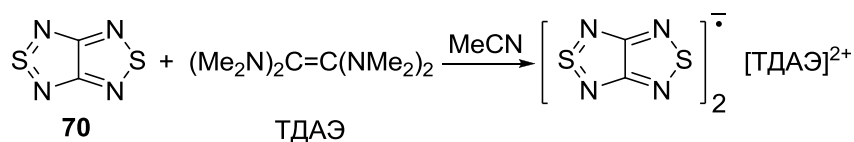


Схема 62

Восстановление нафто[2,3-*c*][1,2,5]тиадиазол-4,9-диона **71** кобальтоценом $[\text{Co}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ в ацетонитриле дает ион-радикальную соль **72** (схема 63).¹¹² Радикальная природа комплекса **72** была подтверждена рентгеноструктурным анализом его сольвата с тремя молекулами дихлорметана и данными ЭПР в растворе.

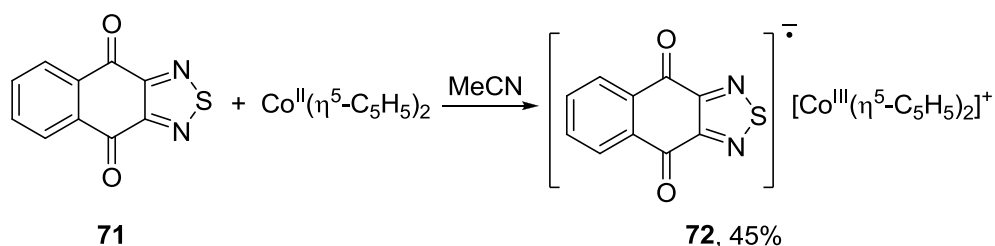


Схема 63

1.2. Синтез 1,2,5-селенадиазолов

Практически все методы получения 1,2,5-селенадиазолов в основном аналогичны методам синтеза 1,2,5-тиадиазолов. Хотя селенадиазолы широко исследуются в различных научных,

технологических, медицинских и биологических областях, синтетические подходы к ним ограничены, вероятно, в силу меньшей доступности и более высокой стоимости селеносодержащих реагентов в сравнении с соответствующими серными аналогами.

1.2.1. Из 1,2-диаминов и подобных соединений

Наиболее широко применяемый метод синтеза 1,2,5-селенадиазолов основан на реакции 1,2-диаминов с диоксидом селена или другими селеносодержащими реагентами, такими как селенилхлорид (SeOCl_2), тетрахлорид селена (SeCl_4) или дихлорид диселена (Se_2Cl_2).

3,4-Дициано-1,2,5-селенадиазол был получен с высокими выходами (96-97%) из 2,3-диаминомалеонитрила и диоксида селена в ацетонитриле¹¹³ или дихлорметане (схема 64).¹¹⁴

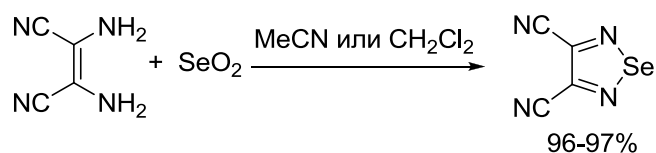


Схема 64

Применение редко используемого реагента – дитозилселенадиимида, получаемого *in situ* из селена и безводного хлорамина Т, позволило получить 3-винил-1,2,5-селенадиазол из 3,4-диамино-1-бутена с низким выходом (схема 65).¹¹⁵ В то же время циклоконденсация 3,4-диамино-1-бутена с другими селеносодержащими реагентами, такими как диоксид селена или хлориды селена, приводила только к осмолению исходного соединения.

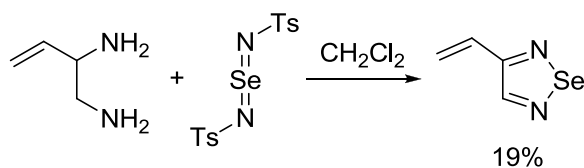


Схема 65

Взаимодействие ароматических и гетероароматических *орто*-диаминов с диоксидом селена проводилось в твердой фазе,¹¹⁶⁻¹¹⁸ в этаноле^{20,119-125} и даже в воде.¹²⁶⁻¹²⁸ Примеры получения конденсированных 1,2,5-селенадиазолов приведены на схеме 66.

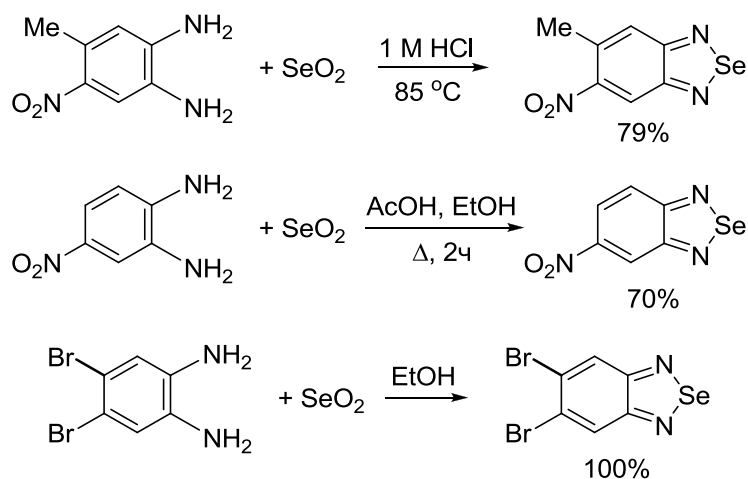


Схема 66

Твердофазный синтез конденсированного 1,2,5-селенадиазола из дигидрохлорида 2,4,6-триамино-3*H*-пиримидин-4-она был проведен при облучении в микроволновой печи (схема 67).¹²⁹

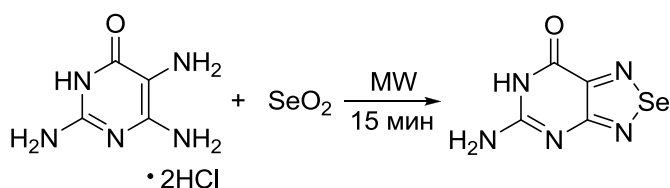


Схема 67

Для синтеза 1,2,5-селенадиазолов в качестве исходных соединений также могут быть использованы *орто*-динитробензолы и 1,2,5-тиадиазолы. Восстановление динитробензолов оловом в соляной кислоте¹¹⁹ или железными опилками в уксусной кислоте²⁰ приводит к соответствующим диаминам, взаимодействие которых с диоксидом селена позволяет получить селенадиазолы, как уже было отмечено выше (схема 68).

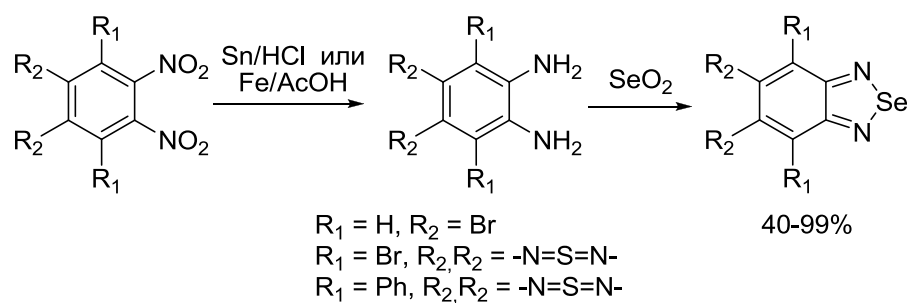


Схема 68

Другим классом соединений, из которых также в две стадии были получены 1,2,5-селенадиазолы, являются 1,2,5-триадазолы, которые восстанавливаются алюмогидридом лития,^{126,130} боргидридом натрия^{131,132} или цинком в уксусной кислоте¹³³ до соответствующих *орто*-диаминов (схема 69). Нестабильные и легко разлагающиеся на воздухе диамины не выделяются в индивидуальном виде и без дополнительной очистки используются в реакции с диоксидом селена.

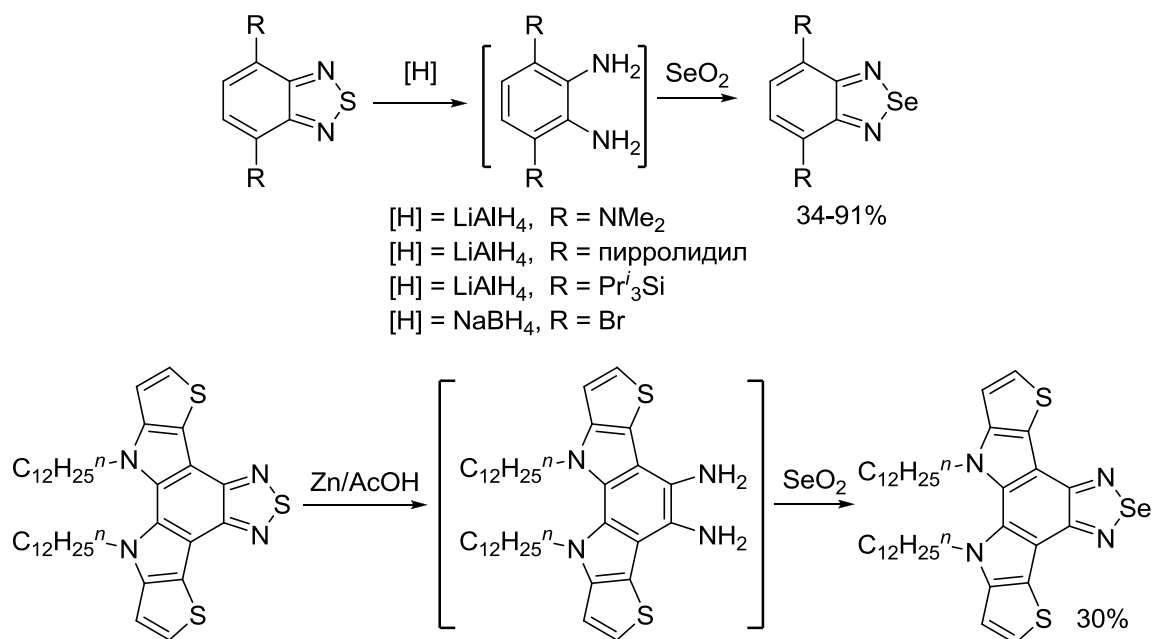


Схема 69

В качестве исходных соединений для получения *орто*-диаминов также были использованы вицинальные диоксимы, например, диоксим пирен-4,5-диона (схема 70).¹³⁴

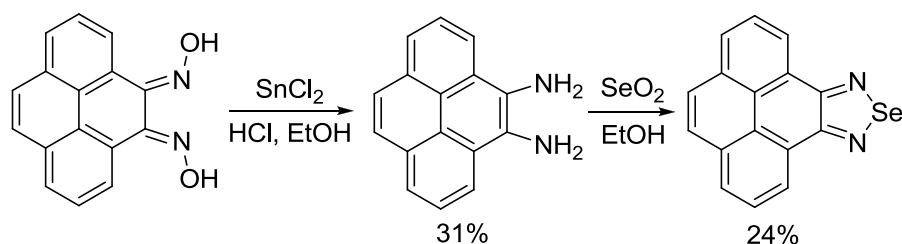


Схема 70

Другие селеновые реагенты – оксихлорид селена ($SeOCl_2$),¹³⁵ тетрагидрид селена ($SeCl_4$)¹¹⁶ и дихлорид диселена (Se_2Cl_2),⁹⁴ для превращения *орто*-диаминов в 1,2,5-селенадиазолы используются реже (схема 71). Выходы при этом варьируются от очень низких до почти количественных.

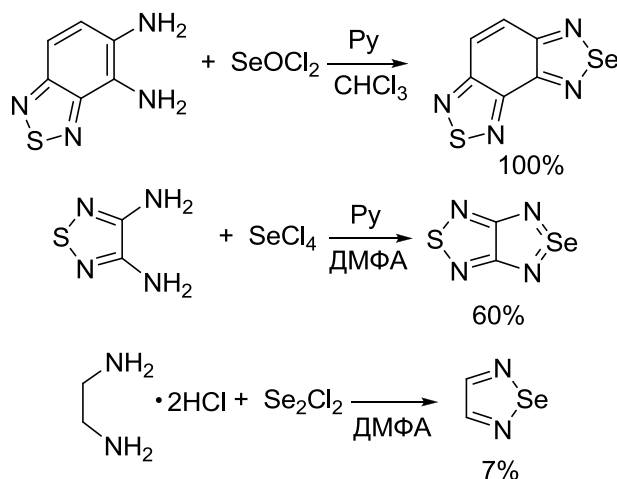


Схема 71

1,2-Диимины и их бис(триметилсилильные) производные реагируют с оксихлоридом селена^{94,136} или хлоридами селена^{136,137} с образованием 1,2,5-селенадиазолов с выходами от умеренных до высоких (схема 72).

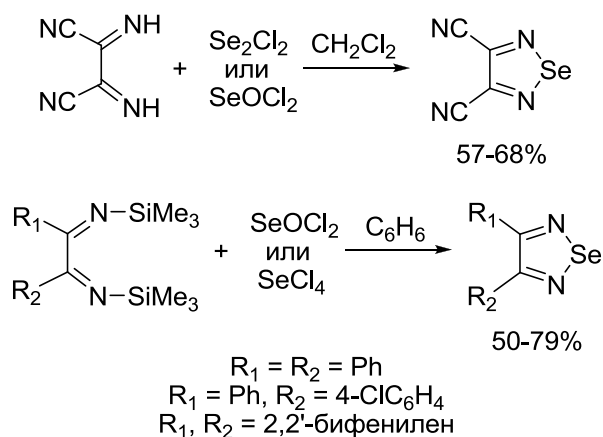


Схема 72

Были проведены попытки получения 1,2,5-селенадиазолов из вицинальных диоксимов и дихлорида диселена, но выходы были очень низкими (7-8%).¹³⁸

1.2.3. Синтез производных 1,2,5-селенадиазола

Взаимодействие аминитрозозамещенных гетероциклов с дихлоридом диселена (Se2Cl2) в ДМФА при комнатной температуре или при мягком нагревании приводит к конденсированным 1,2,5-селенадиазол-*N*-оксидам с выходами от умеренных до высоких (схема 73).^{98,100}

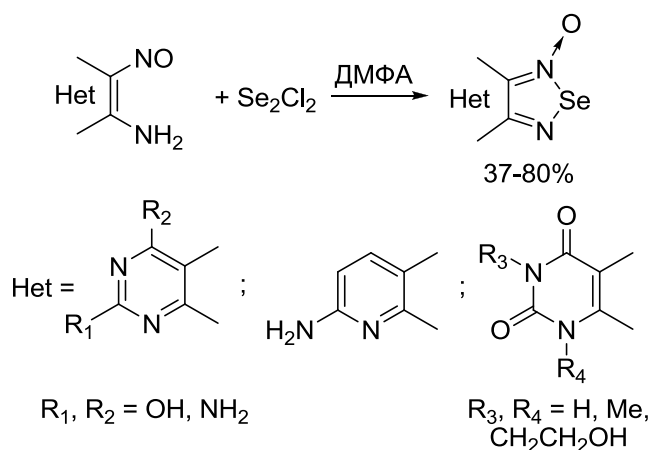


Схема 73

Конденсированные 1,2,5-селенадiazолы способны образовывать комплексы с солями некоторых переходных металлов. Например, 2,1,3-бензоселенадiazол легко образует комплексы различного состава с нитратом серебра¹³⁹ и хлоридом ртути (II),¹⁴⁰ кристаллическая структура которых была подробно исследована. Были получены комплексы рутения (II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил, $\text{L} = 1,10$ -фенантролино-1,2,5-селенадiazол)¹⁴¹ и ряд комплексов 1,2,5-селенадiazолопиридина с перхлоратами и нитратами меди (I), меди (II), серебра (I) и кобальта (II).¹⁴²

Взаимодействие 2,1,3-бензоселенадiazола с тетрафторборатом триметиллоксония в толуоле привело к самособирающейся системе, содержащей бензоселенадiazол с катионом соответствующей *N*-метильной соли (схема 74), необычная асимметричная четырехчленная циклическая структура которой была подтверждена методом РСА.¹⁴³

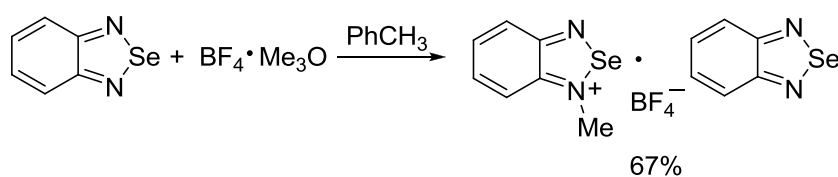


Схема 74

Существуют немногочисленные данные об образовании ион-радикальных солей из 1,2,5-селенадiazолов. Взаимодействие тиофенолята калия с 3,4-дициано-1,2,5-селенадiazолом в присутствии краун-эфира 18-краун-6 приводит к продукту гиперкоординации по атому селена,⁸ структура которого интенсивно исследуется (схема 75).

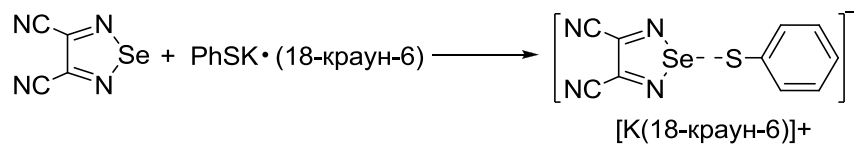


Схема 75

1.3. Заключение

Халькогеназотсодержащие гетероциклические соединения находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности: от промышленности и технологии до молекулярной биологии и медицины. Одними из важнейших представителей таких гетероциклов являются 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы. Благодаря высоким значениям восстановительного потенциала и сродства к электрону, эти соединения получили большое распространение среди специалистов, работающих как в научной, так и в промышленной сферах.

Химия низкомолекулярных производных и сополимеров, основанных на этих гетероциклических системах, активно развивается благодаря их полезным физическим и физико-химическим свойствам. В последнее время особое внимание уделяется конденсированным с различными гетероциклами 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолам, а число публикаций, посвященных синтезу или практическому применению этих соединений, стремительно растет.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*

Настоящий раздел диссертации посвящен поиску новых подходов к синтезу 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, разработке удобных препаративных методов их получения и изучению свойств этих соединений. 1,2,5-Тиа- и 1,2,5-селенадиазолы привлекают все большее внимание химиков, работающих в области создания новых материалов, благодаря особым свойствам, позволяющим получать на их основе анион-радикальные соли и ионные комплексы, которые находят применение в качестве строительных блоков π -типа для низко- и высокомолекулярных органических светодиодов (OLEDs), а также использовать их как синтоны для комплексов с переносом заряда, которые проявляют свойства полупроводников и фотопроводников.² Несмотря на то, что в литературе описано много методов синтеза 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов из различных классов исходных соединений, чрезвычайный интерес к их практическому использованию побуждает совершенствовать существующие и искать новые общие, универсальные и удобные в препаративном плане способы их получения с целью увеличения ряда этих соединений и расширения возможностей для изучения их свойств.

2.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов реакцией вицинальных диоксидов с монохлоридом серы

В течение последних десятилетий в лаборатории № 31 ИОХ РАН ведутся активные исследования в области получения сложных сероазотсодержащих гетероциклов путем введения атома серы в простые ациклические молекулы, содержащие фрагменты C-H, C=N, C-Cl и др. Среди большого количества существующих источников атома серы в качестве одного из наиболее перспективных реагентов для синтеза сероорганических соединений можно рассматривать монохлорид серы (S_2Cl_2).¹⁰ В результате фундаментальных исследований, проведенных ранее, была разработана уникальная стратегия одnoreакторного синтеза сложных гетероциклических соединений, основанная на реакциях различных простых коммерческих и легкодоступных органических субстратов с монохлоридом серы, и впервые установлена зависимость типа образующегося гетероцикла от строения реакционноспособного фрагмента исходного соединения, который вовлекается в построение конечного гетероцикла.¹⁴⁴ К началу настоящей работы уже были разработаны подходы к широкому ряду серосодержащих

* В этой главе используется независимая нумерация соединений, схем, таблиц и рисунков

гетероциклов. Однако универсального простого метода синтеза замещенных и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов не существовало.

2.1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов

С целью разработки общего удобного метода синтеза моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов нами было исследовано взаимодействие алкил-, арил- и гетероарилзамещенных, а также циклических 1,2-диоксимов с монохлоридом серы. Ранее была показана возможность образования 1,2,5-тиадиазольного цикла при взаимодействии вицинальных диоксимов с S_2Cl_2 в ДМФА (см. разделы 1.1.2 и 1.1.6.2).^{34,58} Однако описанные примеры приводят к образованию сложных смесей различных гетероциклов с низким общим выходом. Поэтому перед нами стояла задача разработать универсальные и оптимальные условия для селективного синтеза целевых веществ. В качестве модельного исходного соединения для отработки метода получения 1,2,5-тиадиазолов нами был выбран коммерчески доступный диметилглиоксим **1a** (схема 1, таблица 1).

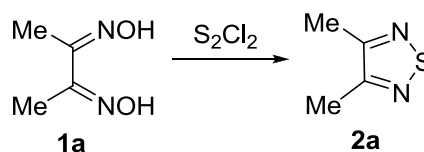


Схема 1

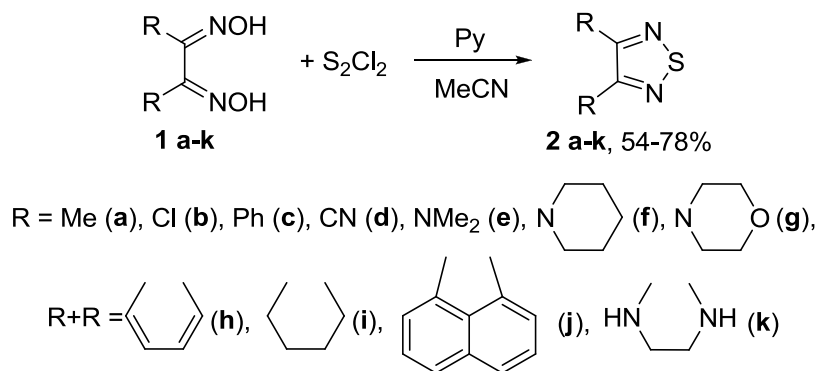
Было установлено, что при обработке соединения **1a** четырехкратным избытком S_2Cl_2 в ДМФА его конверсия начинается уже при 0 °С. С помощью ТСХ-контроля за ходом реакции первоначально мы зафиксировали образование двух основных продуктов. При выдержке реакционной смеси при комнатной температуре происходило расходование одного из продуктов и накопление второго. В результате, после 20-ти часовой выдержки нам удалось получить в качестве единственного продукта реакции целевой 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол **2a** с выходом 47% (таблица 1, опыт 1).

Таблица 1. Реакция диметилглиоксима **1a** с монохлоридом серы

№	Растворитель	Основание	Количество реагентов на 1 моль 1a		Т, °С	Время реакции, ч	Выход 2a , %
			S ₂ Cl ₂ , моль	Основание, моль			
1	DMF	–	4	–	20	20	47
2	CHCl ₃	ДАБЦО	5	10	-25	0.5	39
3	CH ₃ CN	Пиридин	4	5	20	20	58

Как было показано ранее, сульфорирующая способность монохлорида серы увеличивается в присутствии оснований.¹⁴⁵ Поэтому для повышения выхода продукта **2a** мы использовали в этой реакции основания, такие как 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (ДАБЦО) и пиридин, одновременно заменяя ДМФА на хлороформ или ацетонитрил. Было показано, что взаимодействие диметилглиоксима **1a** с пятикратным избытком S₂Cl₂ в присутствии десятикратного избытка ДАБЦО в хлороформе уже при температуре -25 °С приводит к 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазолу **2a**, однако также с умеренным выходом 39% при полной конверсии исходного соединения (таблица 1, опыт 2). Поскольку, как было показано ранее,^{146,147} в данных условиях метильные группы также могут вступать в реакцию с образующейся из S₂Cl₂ и ДАБЦО солью, по-видимому, побочные процессы, протекающие параллельно с основной реакцией снижают выход целевого тиadiaзола **2a**. При использовании пиридина в качестве основания в реакции диоксима **1a** с четырехкратным избытком монохлорида серы в ацетонитриле целевой тиadiaзол **2a** был получен с максимальным выходом 58% (таблица 1, опыт 3). Невысокий выход соединения **2a** можно объяснить потерями продукта при выделении, связанными с его летучестью.

Найденные оптимальные для синтеза 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазола **2a** условия реакции были распространены на другие вицинальные диоксимины **1b-k**, что позволило нам получить ряд моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов **2b-k** с умеренными и хорошими выходами (схема 2).

**Схема 2**

Следует отметить, что в некоторых случаях для полной конверсии исходных диоксимов в соответствующие триадазолы недостаточно выдержки при комнатной температуре, однако кипячение реакционных смесей в течение нескольких часов приводит к образованию конечных продуктов с хорошими выходами. Температура и время проведения реакций, а также выходы целевых 1,2,5-триадазолов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Реакция диоксимов **1a-k** с монохлоридом серы в ацетонитриле в присутствии пиридина (соотношение реагентов **1**–S₂Cl₂–пиридин 1:4:5)

Диоксим 1	T, °C	Время реакции, ч	Выход 2 , %
a	20	20	58
b	20	20	78
c	82	4	76
d	20	1	64
e	20	2	63
f	82	3	64
g	20	20	65
h	82	7	66
i	20	20	54
j	82	3	71
k	20	20	64

Мы показали, что взаимодействие коммерческого диаминоглиоксима **11** с шестикратным избытком S₂Cl₂ при кипячении в ацетонитриле приводит к образованию с высоким выходом бициклического продукта **21** (схема 3). В этом процессе происходит формирование двух 1,2,5-триадазольных колец из фрагментов 1,2-диамина и 1,2-диоксима. Ранее бицикл **21** уже был получен несколькими способами: из 3,4-диамино-1,2,5-триадазол-1,1-диоксида, 3,4-диамино-

1,2,5-тиадиазола и из диаминоглиоксима **1l** с применением тионилхлорида или дихлорида серы в качестве сульфорирующих и циклизирующих агентов.³⁵ Однако следует отметить, что предложенные в литературе методы либо основаны на использовании труднодоступных исходных соединений, либо приводят к целевому продукту с низкими выходами. Разработанный нами подход является простым, удобным и эффективным для наработки в любых количествах [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **2l** – одного из наиболее перспективных прекурсоров для получения устойчивых анион-радикалов.^{2,7,8}

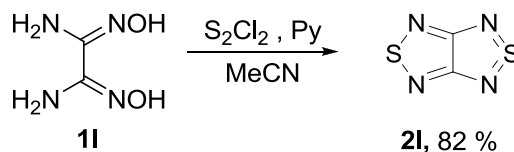


Схема 3

При введении в реакцию с монохлоридом серы диоксима (2Z,3Z)-1,4-дигидрохиноксалин-2,3-диона **1m** в разработанных для вицинальных диоксимов условиях (четырёхкратный избыток S_2Cl_2 в присутствии пиридина в ацетонитриле при комнатной температуре) с хорошим выходом был получен трициклический продукт – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин **2m** (схема 4). Очевидно, что в данном случае одновременно протекают два процесса: образование 1,2,5-тиадиазольного кольца из фрагмента вицинального диоксима и дегидрирование пиперазинового цикла, приводящее к образованию ароматического пиразинового кольца. Следует отметить, что примеры подобной ароматизации под действием монохлорида серы ранее в литературе не встречались.

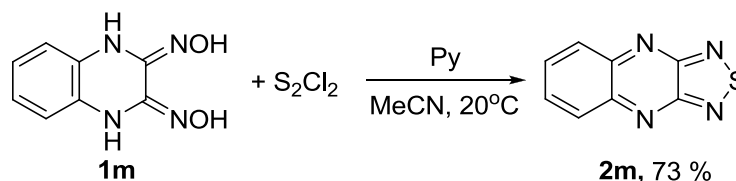


Схема 4

Структура соединения **2m** была окончательно доказана с помощью данных рентгеноструктурного анализа* (рис. 1).

* Рентгеноструктурный анализ соединения **2m** выполнен в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН д. х. н., с. н. с. Багрянской И. Ю., за что автор выражает ей глубокую благодарность.

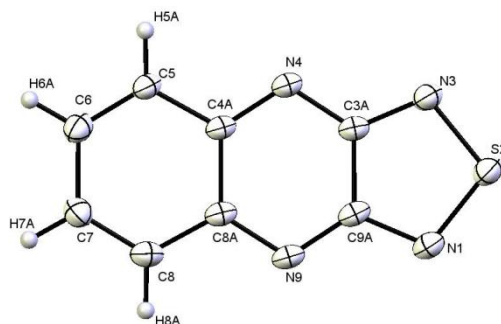


Рис. 1. Молекулярная структура [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина **2m**

Геометрия 1,2,5-тиадиазольного цикла тиадиазолохиноксалина **2m** сравнима с геометрией 2,1,3-бензотиадиазола **2h**.¹²⁶ Молекула **2m** является практически плоской, отклонение от плоскости составляет 0.020 Å. Полученные данные свидетельствуют о том, что межмолекулярное расстояние S \cdots N, в кристалле этого соединения составляет 3.085 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (3.42 Å).¹⁴⁸ Это приводит к образованию независимых молекулярных цепочек со слабым $\pi\cdots\pi$ взаимодействием соседних цепей, расстояние между которыми составляет 3.32-3.36 Å (рис. 2).

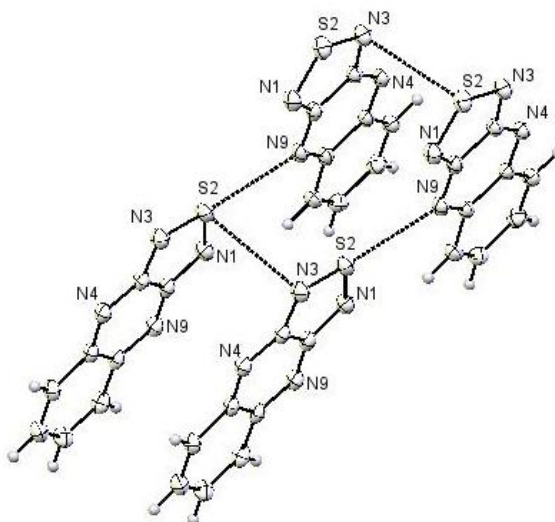


Рис. 2. Кристаллическая структура [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина **2m**, показывающая межмолекулярные взаимодействия S \cdots N

Соединение **2m** также представляет интерес в качестве прекурсора для получения стабильных анион-радикальных солей. Описанный нами метод открывает более простой и удобный подход к синтезу этого трицикла в сравнении с литературным способом,¹⁴⁹ основанным на циклизации хлористым тионилем соответствующего вицинального диамина, получение которого является трудоемким многостадийным процессом.

Мы установили, что при введении в реакцию с моноклоридом серы диоксима (5*Z*,6*Z*)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6(4*H*,7*H*)-диона **1n** в аналогичных условиях при комнатной температуре с высоким выходом образуется 4,8-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]пиазин **2n** (схема 5). Однако при проведении этой же реакции в кипящем ацетонитриле и использовании большего избытка S₂Cl₂ неожиданно был выделен продукт, представляющий собой ароматический трицикл **4**, содержащий два тиадиазольных кольца. Таким образом, можно сделать вывод о том, что данное взаимодействие включает в себя сложную цепь последовательных процессов: формирование тиадиазольного цикла из вицинального диоксима, впервые обнаруженную замену атома кислорода на атом серы в 1,2,5-оксадиазольном кольце исходного диоксима и ароматизацию полученного продукта. При этом следует особо отметить, что все эти процессы происходят в режиме *one-pot* реакции.

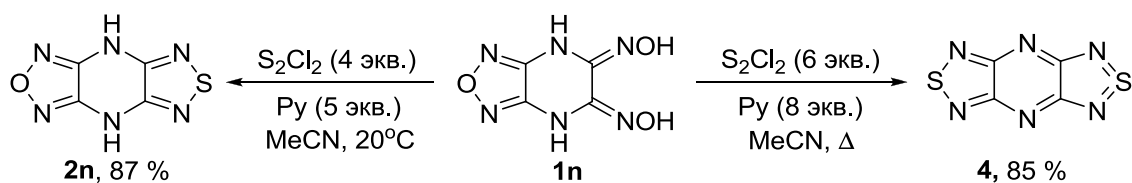


Схема 5

Согласно квантово-химическим расчетам, бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиазин **4** обладает высоким положительным значением сродства к электрону,⁸ что позволяет предполагать большую термодинамическую стабильность соответствующего анион-радикала в сравнении с нейтральной молекулой и делает его привлекательным для получения устойчивых ионных комплексов. Ранее соединение **4** было получено из пиазина путем семистадийного синтеза с применением трудоемких методик с общим выходом, не превышающим 8%.¹⁵⁰ Разработанный нами способ синтеза трицикла **4** из диоксима **1n** открыл простой и удобный путь к этому важному в прикладном плане соединению, что позволило наработать его в количествах десятков граммов и начать активное изучение его физико-химических характеристик.

Обнаруженное нами необычное превращение 1,2,5-оксадиазольного цикла в 1,2,5-тиадиазольный не имеет аналогов в литературе, что побудило нас исследовать эту реакцию более подробно. Результаты, полученные при изучении взаимодействия моноциклических и конденсированных 1,2,5-оксадиазолов с моноклоридом серы приведены в разделе 2.2 настоящей диссертационной работы.

2.1.2. Синтез *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов

На основании DFT-расчетов электрохимических свойств, определяющих возможные области применения соединений, *N*-оксиды 1,2,5-тиадиазолов являются перспективными прекурсорами для синтеза стабильных анион-радикальных солей.⁸ Однако количество известных в литературе соединений этого класса невелико, методы их получения очень ограничены. В то же время исходные соединения, используемые для их синтеза, например, *o*-нитрозоаминопроизводные, являются довольно специфическими, что не позволяет распространить эти методы на другие субстраты,⁹⁸⁻¹⁰⁰ а образование целевых *N*-оксидов происходит с низкими выходами и, как правило, в смеси с соответствующими 1,2,5-тиадиазолами.^{58,97} Таким образом, к началу нашей работы данные по синтезу *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов и по изучению их физических и химических свойств были крайне скудными.

В процессе изучения синтеза 1,2,5-тиадиазолов из вицинальных диоксимов и монохлорида серы в ряде случаев было отмечено образование наряду с 1,2,5-тиадиазолами **1** их *N*-оксидов **3** в качестве промежуточных продуктов. Как и в случае получения 1,2,5-тиадиазолов, в качестве исходных соединений для синтеза их *N*-оксидов нами были выбраны симметричные дизамещенные 1,2-диоксимы – наиболее доступные из описанных в литературе прекурсоры. Отработка условий реакции также проводилась на примере взаимодействия коммерчески доступного диметилглиоксима **1a** с монохлоридом серы (схема 6, таблица 3).

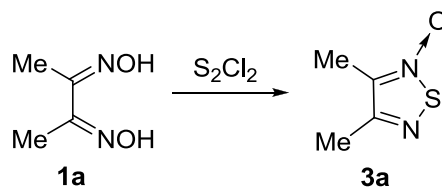


Схема 6

При подробном изучении модельной реакции с помощью ТСХ-контроля при пониженной температуре было отмечено образование промежуточного продукта – *N*-оксида 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазола **3a**, который при нагревании реакционной смеси до комнатной температуры и длительной выдержке превращался в 1,2,5-тиадиазол **2a**. Чтобы остановить реакцию на стадии получения соединения **3a**, мы уменьшили избыток S_2Cl_2 в ДМФА до двукратного (вместо четырехкратного в случае получения тиадиазола) и понизили температуру реакции до 0 °С (вместо 20 °С) (таблица 3, опыт 1). Для остановки реакции при температуре выдержки к реакционной смеси прибавляли охлажденную до 0 °С муравьиную кислоту с целью нейтрализации избытка монохлорида серы. Это позволило нам с выходом 45% выделить 3,4-

диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксид **3a**, строение которого было подтверждено спектральными характеристиками.

Таблица 3. Реакция диметилглиоксима **1a** с монохлоридом серы

№	Растворитель	Основание	Количество реагентов на 1 моль 1a		Т, °С	Время реакции, ч	Выход 3a , %
			S ₂ Cl ₂ , моль	Основание, моль			
1	ДМФА	–	2	–	0	2	45
2	CHCl ₃	ДАБЦО	2	2	-5	0.5	35
3	CH ₃ CN	Пиридин	2	2.5	5	1	53

С целью увеличения выхода целевого продукта **3a** мы исследовали эту реакцию более подробно. Нами показано, что при проведении реакции в присутствии основания ДАБЦО в хлороформе при низкой температуре (-30 °С) конверсия исходного соединения не происходит, а при постепенном увеличении температуры до -5 °С по данным ТСХ-анализа сразу образуется смесь тиадиазола и его *N*-оксида, который удалось выделить с умеренным выходом 35% (таблица 3, опыт 2). Замена основания на менее основной пиридин и выдержка реакционной смеси в ацетонитриле при 5 °С в течение одного часа позволили селективно получить *N*-оксид **3a**, который был выделен с умеренным выходом 53% (таблица 3, опыт 3).

Структура соединения **3a** была однозначно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа* (рис. 3).

* Рентгеноструктурный анализ соединения **3a** выполнен в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН к. х. н., с. н. с. Нелюбиной Ю. В., за что автор выражает ей глубокую благодарность.

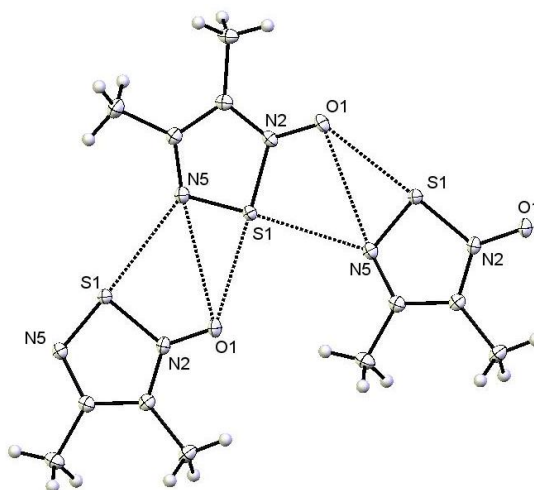


Рис. 3. Фрагмент независимой цепи молекул в кристалле 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3а**, образованной укороченными межмолекулярными контактами $O \cdots N$, $S \cdots N$ и $S \cdots O$

Рассмотрение данных рентгеноструктурного анализа показало, что молекулярная геометрия 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидного фрагмента в соединении **3а** незначительно отличается от геометрии аналогичного фрагмента в описанном в литературе дигидрате [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиримидин-5,7-дион-*N*-оксида **5** (рис. 4).¹⁵¹

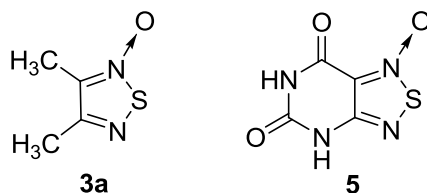


Рис. 4

Хотя среднее отклонение длин соответствующих связей в этих молекулах невелико и составляет в среднем 0.015 \AA , связь N-O в соединении **3а** длиннее аналогичной связи в соединении **5** на 0.030 \AA . Следует отметить, что атом серы в обоих случаях участвует в межмолекулярных взаимодействиях $S \cdots N$ и $S \cdots O$ с соседними молекулами, что приводит к образованию независимых лент в кристаллической структуре. Межатомное расстояние $S \cdots N$ для молекул **3а** и **5** совпадает и составляет 2.958 \AA , в то время как расстояние $S \cdots O$ для соединения **5** больше на 0.476 \AA . Значения углов OSN и NSN, составляющие 178.3 и 177.6° для **3а** и 162 и 167° для **5**, соответственно, подтверждают наличие межмолекулярных взаимодействий $S \cdots N$ и $S \cdots O$ и позволяют предположить, что в данном случае происходит перенос заряда с неподеленной пары кислорода или азота (n_X , $X = N, O$) на разрыхляющую

орбиталь σ^* связи S-N. Учитывая значения угла ONC, равное 173.6° , можно также предположить образование дополнительного $O \cdots N$ взаимодействия с переносом заряда $n_O \rightarrow \sigma^*_{SN}$.

Применение разработанных условий реакции к другим исходным диоксимам позволило селективно получить ряд *N*-оксидов **3** с умеренными выходами (схема 7). В некоторых случаях остановить реакцию на стадии получения *N*-оксидов не удастся, поскольку, по-видимому, уже при низкой температуре они очень быстро превращаются в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы. Самыми нестабильными оказались *N*-оксиды, молекулы которых содержат такие электроноакцепторные заместители, как хлор- и цианогруппу, поскольку их образование не удалось зафиксировать даже с помощью метода ТСХ. Было установлено, что некоторые *N*-оксиды 1,2,5-тиадиазолов, например, полученные из бис(диметиламино)глиоксима **1e** и диоксима (9*E*,10*E*)-фенантрен-9,10-диона **1j**, также оказались недостаточно стабильными и теряли экзоциклический атом кислорода с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов в процессе выделения.

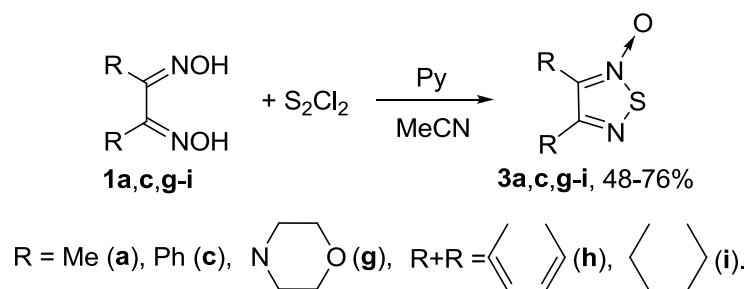


Схема 7

Следует отметить, что при получении *N*-оксидов **3** в каждом отдельном случае необходимо было осуществлять подбор температурных условий и времени выдержки реакционной смеси (таблица 4). Так, реакцию с диоксимом 1,2-диморфолиноэтан-1,2-диона **1g** и диоксимом циклогексан-1,2-диона **1i** следует останавливать уже при -20°C (при помощи муравьиной кислоты), поскольку при температуре выше -20°C наряду с *N*-оксидами **3g** и **3i** в реакционной массе появляются продукты их превращения – 1,2,5-тиадиазолы **2g** и **2i**. В то же время, *N*-оксиды 3,4-дифенил-1,2,5-тиадиазола **3c** и 2,1,3-бензотиадиазола **3h** оказались достаточно стабильными и не претерпевали никаких изменений в условиях реакции даже при комнатной температуре. Данные об условиях протекания реакций и выходах конечных *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов **3** приведены в таблице 4.

Таблица 4. Реакция диоксимов **1** с монохлоридом серы в ацетонитриле в присутствии пиридина (соотношение реагентов **1**–S₂Cl₂–пиридин 1:2:2.5)

Диоксим 1	T, °C	Время реакции, ч	Выход 3 , %
a	5	1	53
c	20	1	76
g	-20	0.5	56
h	20	1	76
i	-20	0.5	48

Следует отметить некоторые особенности в спектральных характеристиках полученных *N*-оксидов. Так, в ИК-спектрах наблюдаются характеристичные полосы поглощения в области 1346-1364 см⁻¹, которые соответствуют симметричным валентным колебаниям экзоциклических связей N-O. Интенсивные полосы в области 1104-1121 см⁻¹ аналогичны полосам поглощения в фуроксанах,¹⁵² что также является дополнительным подтверждением строения полученных структур.

Структура еще одного из синтезированных нами *N*-оксидов – 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **3h** была окончательно доказана с помощью рентгеноструктурного анализа* (рис. 5).

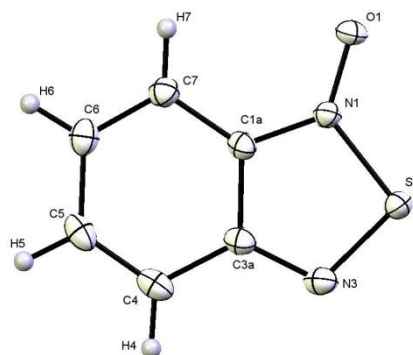


Рис. 5. Молекулярная структура 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **3h**

Анализ полученных данных показал, что молекулярная геометрия фрагмента 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида в соединении **3h** аналогична геометрии тех же фрагментов в рассмотренных ранее соединениях **3a** и **5**. Среднее отклонение длин связей невелико (в среднем 0.020 Å), а длина связи N-O в исследуемом соединении составляет 1.276 Å и занимает промежуточное положение между длинами аналогичных связей в дигидрате **5** (1.262 Å) и 3,4-

* Рентгеноструктурный анализ соединения **3c** выполнен в лаборатории молекулярных структур (University of St. Andrews, UK) проф. А. М. Z. Slawin, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиде **3a** (1.292 Å). Кристаллическая структура *N*-оксида **3h** также характеризуется наличием независимых лент, образование которых в данном случае определяется межмолекулярным взаимодействием $S \cdots O$ с межатомным расстоянием на 0.148 Å большим, чем в соединении **3a**, и не характерным для него взаимодействием $O \cdots O$ (рис. 6). Однако в отличие от рассмотренных ранее производных **3a** и **5** безконденсированный аналог **3h** не имеет межмолекулярных контактов $S \cdots N$.

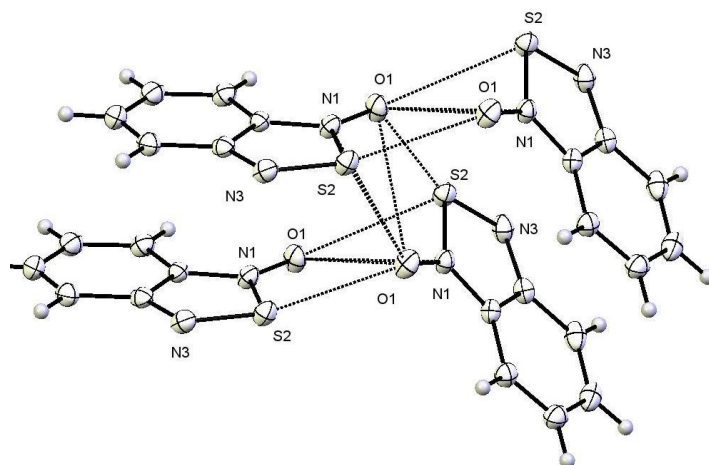


Рис. 6. Кристаллическая структура соединения **3h**, показывающая межмолекулярные взаимодействия $S \cdots O$ и $O \cdots O$

Нами была предложена схема образования 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов из вицинальных диоксимов под действием монохлорида серы (схема 8).

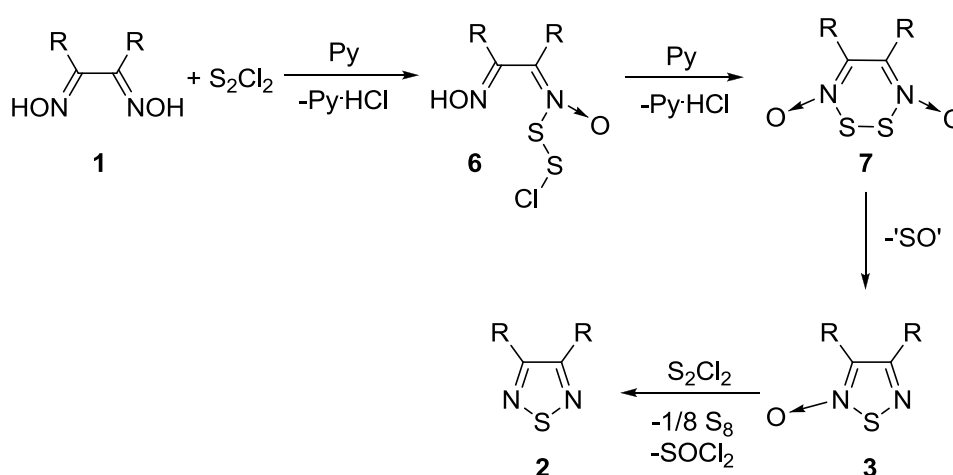


Схема 8

Ключевой стадией процесса, по-видимому, является сульфуризация одной оксимной группы по атому азота монохлоридом серы в присутствии основания с образованием

промежуточного хлордитиопроизводного **6**. Дальнейшая внутримолекулярная сульфуризация второй оксимной группы может приводить к шестичленному промежуточному гетероциклическому 1,2,3,6-дитиадазин-3,6-диоксиду **7**. В результате внутримолекулярной рециклизации с отщеплением от него молекулы монооксида серы ('SO'), который является термодинамически нестабильным и быстро разлагается,¹⁵³ образуется 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксид **3**, который, теряя экзоциклический атом кислорода в условиях реакции под действием избытка S₂Cl₂, дает соответствующий 1,2,5-тиадиазол **2**.

2.1.3. Превращение *N*-оксидов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы

В процессе отработки метода синтеза 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов было обнаружено, что в условиях реакции под действием избытка реагентов они переходят в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы. Для доказательства того, что 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды способны отщеплять экзоциклический атом кислорода в условиях получения 1,2,5-тиадиазолов из вицинальных диоксимов, мы обработали *N*-оксиды **3** двукратным избытком S₂Cl₂ в присутствии пиридина и показали, что при кипячении реакционной смеси в ацетонитриле все они с высокими выходами превращаются в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы (схема 9, таблица 5).

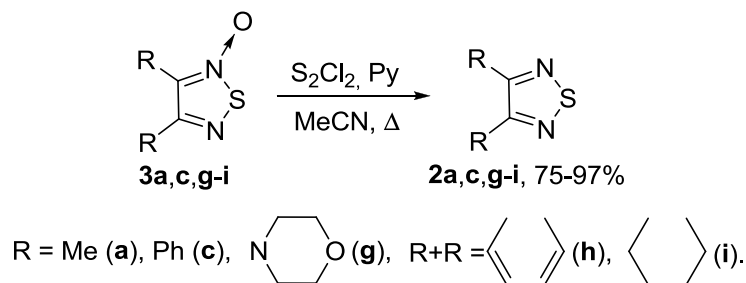


Схема 9

Для того чтобы исключить влияние других факторов на отщепление экзоциклического атома кислорода, было проведено несколько холостых опытов на примере 3,4-дифенил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3c** и показано, что в отсутствии S₂Cl₂ он не претерпевает никаких изменений при кипячении в ацетонитриле как с пиридином, так и без него, так же как и при нагревании в твердом виде выше температуры плавления.

Таблица 5. Реакция 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов **3** с S₂Cl₂ (соотношение реагентов **3**–S₂Cl₂–пиридин 1:2:3) в ацетонитриле

<i>N</i> -оксид 3	T, °C	Время реакции, ч	Выход 2 , %
a	82	0.5	97
c	82	3	89
g	20	0.5	92
h	82	3	88
i	82	0.5	75

Следует обратить внимание на то, что как моноциклические, так и различные конденсированные кислородсодержащие аналоги – 1,2,5-оксадиазол-*N*-оксиды (фуроксаны) оказались инертны к действию S₂Cl₂ и, в большинстве случаев, были выделены из реакционных смесей с количественными выходами.

Таким образом, в результате исследования реакции вицинальных диоксимов с монохлоридом серы нами был разработан удобный одnoreакторный способ синтеза моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов и с выходами от умеренных до высоких получен ряд как описанных, так и неизвестных ранее соединений. Подробное изучение этой реакции также позволило нам разработать оптимальные условия для селективного получения редко встречающихся в литературе *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов, что важно для определения физических и физико-химических свойств этого малоизученного класса соединений. Также была показана способность монохлорида серы превращать 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы и выступать формально в роли восстановителя в этих реакциях.

2.2. Реакции производных 1,2,5-оксадиазолов с монохлоридом серы

Обнаруженное нами беспрецедентное превращение 1,2,5-оксадиазольного цикла в 1,2,5-тиадиазольный в реакции диоксима (5*Z*,6*Z*)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6(4*H*,7*H*)-диона **1n** с монохлоридом серы с образованием в качестве конечного продукта ароматического бис(тиадиазола) **4** (схема 5), послужило причиной для подробного изучения этого процесса. Расширение синтетических возможностей монохлорида серы благодаря этой новой реакции позволило бы открыть путь к получению труднодоступных известными методами 1,2,5-тиадиазолов, особенно конденсированных с другими полиазотистыми гетероциклами. Единственным формальным аналогом этого превращения можно считать реакцию Юрьева.¹⁵⁴⁻

¹⁵⁶ Однако область ее применения ограничена пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом, высокие выходы целевых продуктов достигаются только в случае использования фурана в качестве исходного реагента, а жесткие условия проведения реакции не позволяют применять ее для соединений с лабильными группами.

2.2.1. Моноциклические 3,4-дизамещенные 1,2,5-оксадиазолы в реакциях с S₂Cl₂

Следующим этапом работы стало исследование возможности расширения области применения открытой нами реакции замены атома кислорода в 1,2,5-оксадиазольном (фуразановом) цикле на атом серы. Наши попытки распространить разработанные условия превращения 1,2,5-оксадиазолов под действием монохлорида серы в 1,2,5-тиадиазолы на различные моноциклические и конденсированные фуразаны не привели к положительным результатам (схема 10). В большинстве случаев исходные соединения были практически полностью возвращены из реакционных смесей. Для ряда нестабильных 1,2,5-оксадиазолов наблюдалось образование сложной смеси продуктов разложения. Изменение природы основания (ДАБЦО, триэтиламин), замена растворителя на хлороформ или ДМФА, увеличение времени и температуры проведения реакции (от -25 °С до 110 °С в случае ДМФА) в этих случаях не привели к желаемым результатам.

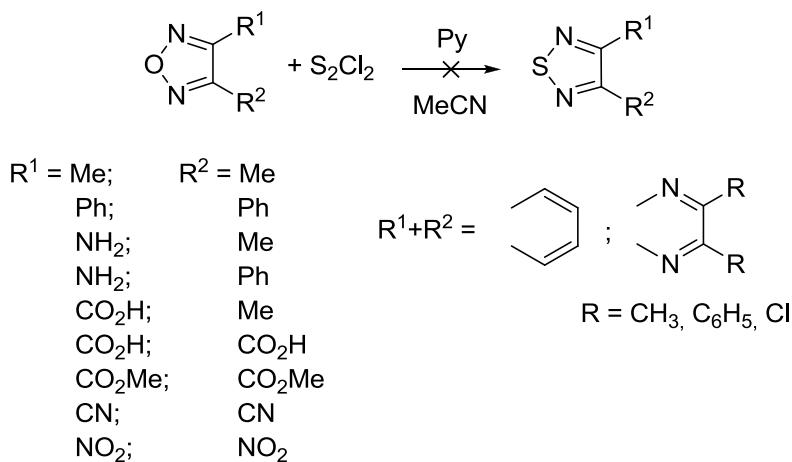


Схема 10

Среди ряда неудачных попыток провести замещение атома кислорода в 1,2,5-оксадиазольном цикле на атом серы мы обнаружили, что 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазол **8a** вступает в реакцию с S₂Cl₂ с образованием индивидуального продукта – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **2l**. Было установлено, что реакция протекает до конца при использовании

трехкратного избытка монохлорида серы в кипящем ацетонитриле в присутствии пиридина, продукт **2I** при этом образуется с выходом 75% (схема 11). Это превращение, в результате которого наряду с формированием 1,2,5-тиадиазольного кольца из *o*-диаминного фрагмента происходит замена атома кислорода в фуразановом кольце на атом серы, является новым эффективным методом синтеза известного и важного в научном и прикладном плане продукта **2I**,¹⁵⁷ вместе с описанным ранее в разделе 2.1.1.

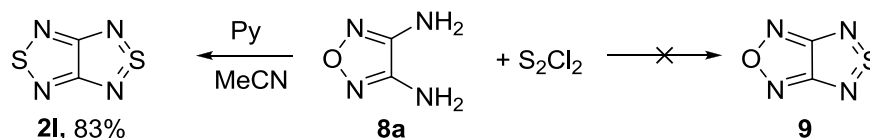


Схема 11

Нами показано, что в условиях формирования 1,2,5-тиадиазольного цикла из вицинальных ароматических диаминов (взаимодействие с S₂Cl₂ в ДМФА)^{34,35} образование продукта **2I** начинается уже при комнатной температуре. Для полной конверсии исходного соединения **8a** необходим нагрев при 50 °С в течение 3 часов. При этом [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол **9** не образуется. Однако сложности, связанные с выделением конечного соединения **2I** из ДМФА, значительно снижают выход целевого продукта, что делает разработанный нами метод проведения реакции в ацетонитриле в присутствии основания более предпочтительным.

Анализ полученных положительных и отрицательных результатов позволил сделать вывод о том, что для успешного превращения 1,2,5-оксадиазолов в 1,2,5-тиадиазолы под действием монохлорида серы необходимо наличие двух свободных или монозамещенных аминогрупп, непосредственно связанных с фуразановым циклом. На основании этого мы предложили возможную последовательность протекающих в этой реакции процессов на примере превращения 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола **8a** в [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол **2I** (схема 12).

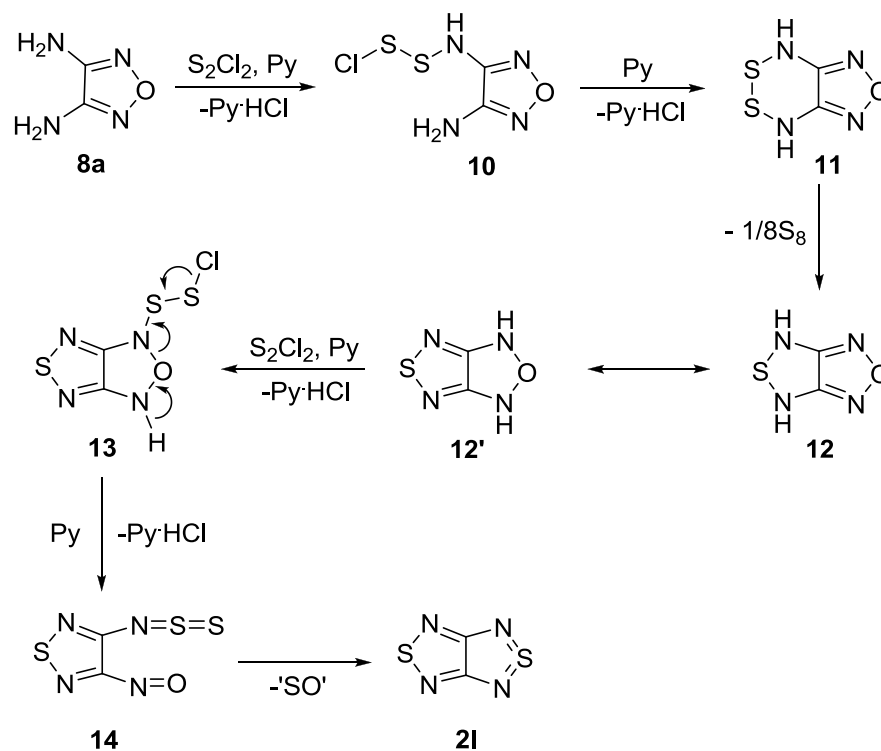


Схема 12

На первой стадии взаимодействия, по-видимому, происходит сульфуризация одной аминогруппы моноклоридом серы в присутствии основания с образованием промежуточного хлордитиопроизводного **10**. В результате его внутримолекулярной сульфуризации формируется шестичленный цикл, конденсированный с фуразановым фрагментом (интермедиат **11** на схеме 12).

Экструзия атома серы из полученного дитиадиазольного кольца приводит к образованию бициклического интермедиата **12**, который может существовать в таутомерном равновесии с интермедиатом **12'**. Мы предположили, что ключевой стадией процесса является взаимодействие этой таутомерной формы со второй молекулой моноклорида серы и образование интермедиата **13**, раскрытие которого с отщеплением хлористого водорода под действием основания приводит к *N*-тиосуфиниламину **14**. Последующее отщепление термодинамически нестабильной частицы монооксида серы ('SO')¹⁵³ происходит с образованием стабильного ароматического соединения **2I**.

Для подтверждения этого предположения мы вводили в реакцию с S₂Cl₂ дизамещенные 3,4-диаминофураны **8b-d**. Однако оказалось, что в разработанных для незамещенного 3,4-диаминофурана **8a** условиях ни один из этих диаминов не претерпевает конверсию. 3,4-Бис(бензиламино)-1,2,5-оксадиазол **8b** не вступает в реакцию с моноклоридом серы даже при замене растворителя на ДМФА и повышении температуры реакции до 100 °С (схема 13). В случае бис(этильного) производного **8c** в этих более жестких условиях образуется трудно

разделимая смесь продуктов, из которой нам не удалось выделить индивидуальных веществ. Это можно объяснить тем, что, как было показано ранее,^{158,159} *N*-этильная группа также способна вступать в реакцию с S_2Cl_2 , давая целый ряд продуктов хлорирования и циклизации.

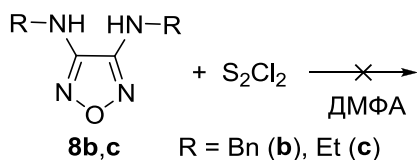


Схема 13

В то же время, мы обнаружили, что 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазол **8d** реагирует с S_2Cl_2 при нагревании в ДМФА с образованием индивидуального продукта (схема 14). Поскольку, как было установлено ранее,^{158,159} *N*-изопропильная группа также способна вступать во взаимодействие с S_2Cl_2 , заранее невозможно было предсказать, по какому из возможных направлений будет протекать эта реакция. В связи с этим, продукту, содержащему по данным спектров ЯМР только одну изопропильную группу, на основании совокупности спектральных данных могли быть приписаны две структуры - трициклические оксадиазолодитиолтион **15** или тиadiaзолодитиолон **15'**.

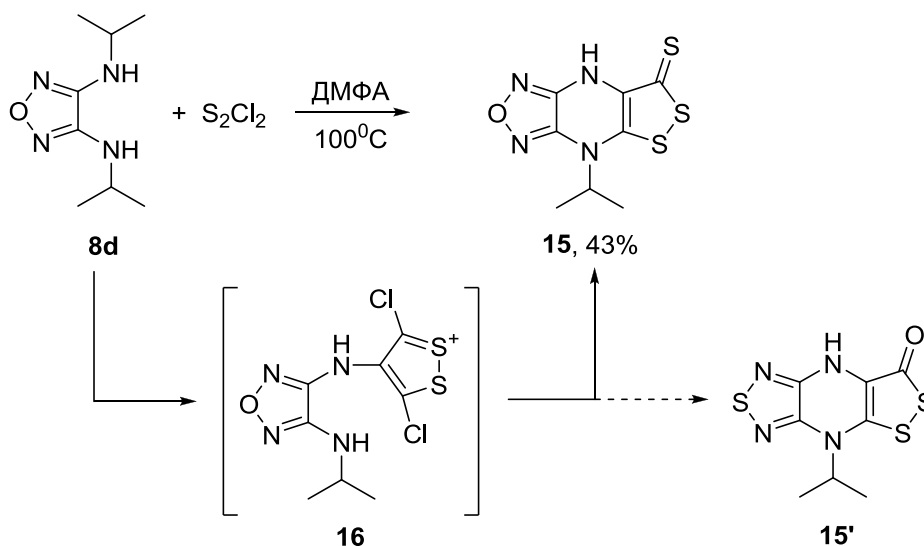


Схема 14

Окончательно доказать строение полученного соединения удалось с помощью рентгеноструктурного анализа* (рис. 7). Образование продукта **15** можно объяснить

* Рентгеноструктурный анализ соединения **15** выполнен в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН к. х. н., с. н. с. Нелюбиной Ю.В., за что автор выражает ей глубокую благодарность.

формированием под действием монохлорида серы из *N*-изопропильной группы 3-хлордитиолиевой соли **16** (схема 14), которая, в соответствии с предложенным ранее в нашей лаборатории механизмом,^{159,160} отщепляет молекулу хлористого водорода с замыканием пиперазинового цикла, что приводит к соединению **15**. Образовавшиеся дитиолтионный и пиперазиновый циклы в соединении **15**, вероятно, дезактивируют вторую изопропильную группу, которая не претерпевает дальнейших превращений.

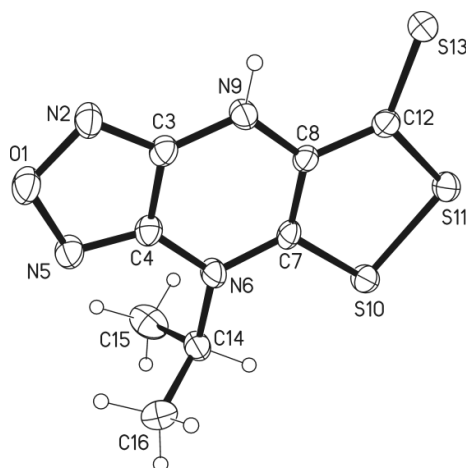


Рис. 7. Пространственное строение молекулы

4-изопропил-4*H*-[1,2]дитиоло[4,3-*e*][1,2,5]оксадиазоло-[3,4-*b*]пиперазин-7(8*H*)-тиона **15**

По данным поисковых систем SciFinder и Reaxys в литературе отсутствуют не только данные по трициклической [1,2]дитиоло[3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиперазиновой системе, но также и по [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиперазиновым гетероциклам. Поэтому найденный нами метод одновременного образования дитиольного и пиперазинового циклов может представлять интерес для получения новых конденсированных производных 1,2-дитиол-3-тионов, которые, как правило, обладают высокой биологической активностью.¹⁶¹

По всей вероятности, замещение атома кислорода на серу в полученном оксадиазолдитиолтионе **15** не происходит из-за отсутствия второй *NH*-группы, непосредственно связанной с 1,2,5-оксадиазольным циклом. Этот результат подтверждает наше предположение о необходимости двух свободных или монозамещенных вицинальных аминогрупп в фуразане для его успешного превращения в 1,2,5-тиадиазол.

2.2.2. [1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазины в реакциях с S_2Cl_2

В продолжение исследования реакций 1,2,5-оксадиазолов с монохлоридом серы нами было подробно изучено взаимодействие конденсированного

4,8-дигидробис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **17**, содержащего два 1,2,5-оксадиазольных (фуразановых) кольца, с S_2Cl_2 (схема 15). В этом соединении фуразановые циклы соединены через пиперазиновое кольцо, содержащее два NH-фрагмента, что могло бы привести к замене атома кислорода в 1,2,5-оксадиазоле на серу.

Действительно, нами было показано, что реакция соединения **17** с шестикратным избытком монохлорида серы в кипящем ацетонитриле в присутствии пиридина с высоким выходом приводит к ароматическому трициклическому соединению **4** (таблица 6, опыт 1). Следует отметить, что в ходе этого превращения происходит не только замена атомов кислорода в обоих фуразановых циклах исходного соединения **17** на атомы серы, но и окисление пиперазинового цикла до пиразинового, приводящее к ароматизации образующегося продукта.

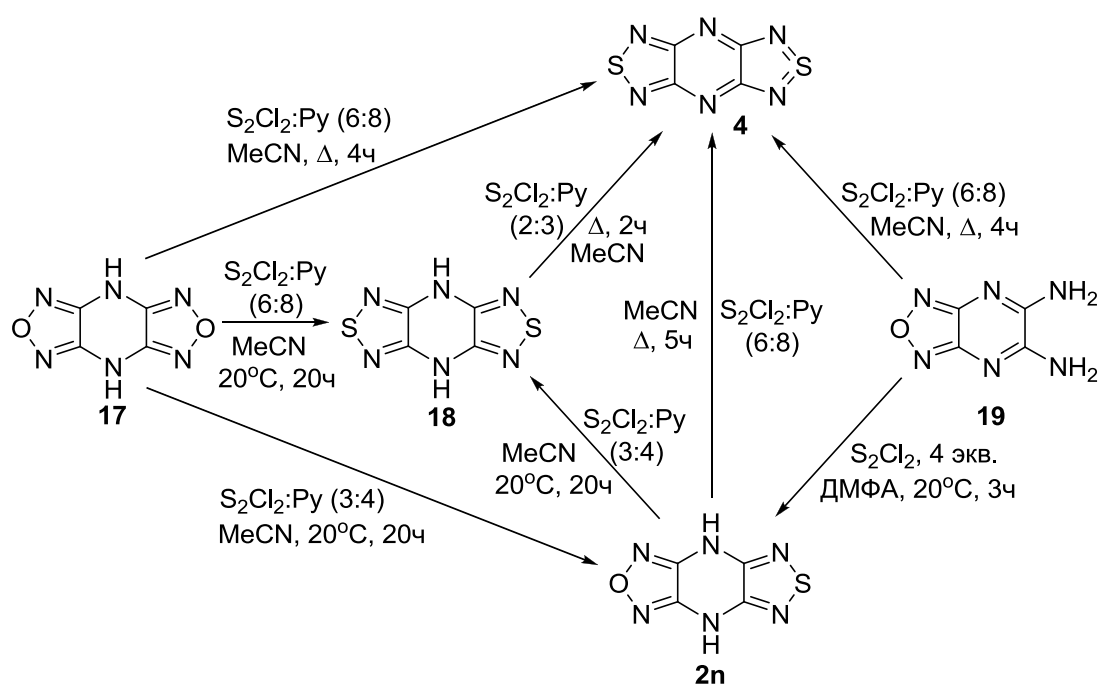


Схема 15

Для того чтобы показать постадийность образования трицикла **4** из бис(фуразано)пиразина **17** под действием монохлорида серы, необходимо было найти условия, которые позволили бы проследить последовательность протекающих в ходе этого превращения процессов. Было показано, что при уменьшении избытка реагента в два раза и проведении реакции при комнатной температуре образуется неароматический трицикл **2n**, содержащий одновременно 1,2,5-окса- и 1,2,5-тиадиазольный циклы (таблица 6, опыт 2). В то же время, использование первоначального, шестикратного избытка S_2Cl_2 и мягких температурных условий (комнатная температура) приводит к замещению обоих атомов кислорода на атомы

серы в исходном трицикле **17** и образованию 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **18** (таблица 6, опыт 3).

Таблица 6. Взаимодействие [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов **2n**, **17**, **18** и **19** с S₂Cl₂

№	Исходное	Количество реагентов на 1 моль исходного		Растворитель	Т, °С	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
		S ₂ Cl ₂ , моль	Пиридин, моль					
1	17	6	8	CH ₃ CN	82	4	4	76
2	17	3	4	CH ₃ CN	20	20	2n	90
3	17	6	8	CH ₃ CN	20	20	18	83
4	2n	3	4	CH ₃ CN	20	20	18	66
5	2n	6	8	CH ₃ CN	82	5	4	56
6	18	2	3	CH ₃ CN	82	2	4	85
7	19	4	–	ДМФА	20	3	2n	80
8	19	6	8	CH ₃ CN	82	4	4	81

Образование пиперазиновых производных **2n** и **18** свидетельствует о том, что первоначально происходит последовательная замена атомов кислорода на атомы серы в исходном трицикле **17**, а только затем окисление пиперазинового цикла, приводящее к ароматическому продукту **4**. Для подтверждения данного предположения мы ввели в реакцию с S₂Cl₂ 4,8-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]пиразин **2n**. Было показано, что при использовании трехкратного избытка реагента в ацетонитриле уже при комнатной температуре происходит превращение 1,2,5-оксадиазольного кольца в 1,2,5-тиадиазольное, однако пиперазиновое кольцо при этом сохраняется (таблица 6, опыт 4). В то же время кипячение трицикла **2n** с шестикратным избытком монохлорида серы в ацетонитриле в присутствии пиридина приводит к полной его конверсии в соединение **4** (таблица 6, опыт 5).

Дополнительным доказательством того, что ароматизация является заключительной стадией многоступенчатого процесса превращения 4,8-дигидробис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **17** в ароматический бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин **4**, служат результаты опыта 6 (таблица 6). Мы показали, что введение в реакцию с двукратным избытком S₂Cl₂ в присутствии пиридина неароматического трициклического соединения **18**, содержащего два 1,2,5-тиадиазольных кольца, при кипячении в ацетонитриле приводит к формальному дегидрированию пиперазинового кольца и образованию трициклической ароматической структуры **4**. Это превращение демонстрирует окислительные свойства монохлорида серы.

Таким образом, варьирование условий реакции (избытка реагента и температуры) позволило нам последовательно провести замену атомов кислорода в обоих циклах и показать, что ароматизация 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **18** является заключительной стадией этого сложного многоступенчатого процесса.

Соединение **2n** также может быть получено с высоким выходом при взаимодействии с S_2Cl_2 из [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-диамина **19** в ДМФА при комнатной температуре (таблица 6, опыт 7). Синтез 1,2,5-тиадиазолов из ароматических и гетероароматических производных *o*-диаминов часто встречается в литературе.^{34,35} Введение диамина **19** в реакцию с монохлоридом серы в условиях, найденных нами для превращения фуразанового цикла в 1,2,5-тиадиазольный, привело к образованию ароматического трицикла **4** с высоким выходом 81% (таблица 6, опыт 8). Это взаимодействие является еще одним примером нетривиальной замены атома кислорода на атом серы в 1,2,5-оксадиазольном кольце, протекающей наряду с описанным ранее образованием второго 1,2,5-тиадиазольного цикла с участием двух vicинальных аминогрупп и окислением промежуточно образующегося продукта.

Анализируя полученные результаты, мы пришли к выводу, что для превращения одного 1,2,5-оксадиазольного цикла в 1,2,5-тиадиазольный необходимо применение трехкратного избытка монохлорида серы и четырехкратного избытка пиридина при многочасовой выдержке при комнатной температуре (таблица 6, опыты 2, 4). Последовательное замещение атомов кислорода на атомы серы в двух фуразановых кольцах в режиме *one-pot* реакции происходит под действием шестикратного избытка S_2Cl_2 в присутствии пиридина также при комнатной температуре (таблица 6, опыт 3). При этом следует отметить, что ароматизация наблюдается только при кипячении реакционных смесей в течение нескольких часов (таблица 6, опыты 1, 5, 6, 8).

Еще одним окислителем, который успешно проявил себя при ароматизации трицикла **18**, оказался хлористый сульфурил. В присутствии пиридина при кипячении в хлороформе происходит окисление пиперазинового кольца соединения **18** и образование с высоким выходом (91%) ароматического продукта **4**. Как было установлено, в этом случае реакция проходит до конца только в случае использования восьмикратного избытка реагента и после многочасового кипячения.

Попытки провести ароматизацию трицикла **18** в соединение **4** с помощью других окислителей (бром, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон, фенилиодозоацетат и его перфторированный аналог) в различных растворителях (хлороформ, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, ацетонитрил) не привели к желаемому результату. В большинстве случаев исходное соединение было выделено с количественным выходом, а в некоторых реакциях происходило его разложение.

Предложенный нами механизм взаимодействия 3,4,-диамино-1,2,5-оксадиазола **8a** с монохлоридом серы, представленный в разделе 2.2.1 на схеме 12, полностью согласуется с полученными результатами. В частности, соединение **15** (схема 14), имеющее только одну группу NH, оказалось неспособным к образованию таутомерного продукта одновременной миграции двух водородов на атомы азота фуразанового кольца. В то же время, образование такой таутомерной формы трицикла **17**, по-видимому, является выгодным процессом, поскольку в результате образуется общая ароматическая система **17'** (схема 16).

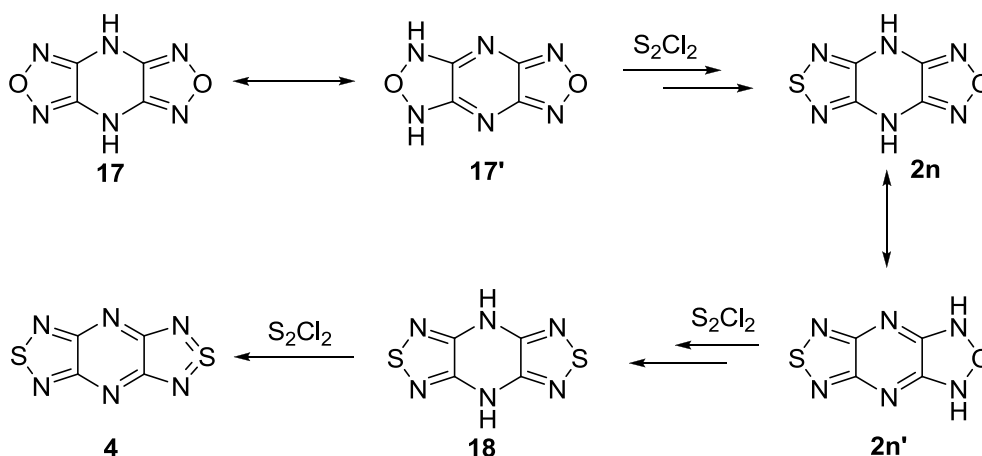


Схема 16

Атака монохлорида серы по гидрированному фуразановому циклу интермедиата **17'** протекает, вероятно, аналогично приведенному на схеме 12 механизму и приводит к соединению **2n**. Таутомеризация этого продукта также является не только возможной, но и выгодной за счет увеличения ароматичности системы, а последующее взаимодействие образовавшегося интермедиата **2n'** с монохлоридом серы через ряд последовательных стадий приводит к бис(тиадиазолу) **18**, который далее претерпевает ароматизацию до трицикла **4**.

2.2.3. Гидролиз бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина

При попытках регистрации ЯМР-спектров соединения **4** в ДМСО- d_6 мы отмечали образование побочного продукта, концентрация которого увеличивалась при выдержке в ампуле. Накопление этого же продукта происходило и при длительном хранении этого вещества на воздухе, о чем свидетельствовало не только соответствующих сигналов в спектрах ЯМР, но и характерное изменение цвета кристаллов трицикла **4** с красного на коричнево-серый. Выделив с небольшим выходом образующееся соединение из раствора ДМСО- d_6 , на основании совокупности спектральных методов анализа мы установили его структуру:

[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6-диамин **20** – продукт гидролиза одного 1,2,5-тиадиазольного кольца трицикла **4**. Можно предположить, что причиной этого превращения является наличие следов влаги в воздухе и растворителе.

Полученный диамин **20** встречается в единственном литературном источнике,¹⁵⁰ в котором не приведены ни экспериментальные подробности его получения, ни спектральные характеристики. Однако поскольку он является перспективным синтоном для получения 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиазиновым кольцом, отработка селективного метода его синтеза также оказалась важной задачей. Применение описанных в литературе¹⁶² условий гидролиза [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **21** к трициклу **4** (водный раствор аммиака при кипячении) привело к полному разложению исходного соединения. Образование трудноразделимой смеси продуктов происходило и при использовании более мягких условий реакции: водный гидролиз при комнатной температуре. Длительная выдержка в течение нескольких суток в водном ацетонитриле, а также в водном ДМСО (10% воды по массе) показала медленную конверсию исходного трицикла до диамина **20** без дальнейшего разложения образующегося продукта. Нам удалось найти оптимальные условия, в которых происходит полный гидролиз только одного 1,2,5-тиадиазольного кольца соединения **4**: нагревание в течение 4-х часов при 60 °С в водном ацетонитриле. При этом происходит полная конверсия исходного соединения в [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6-диамин **20**, который был выделен нами с выходом 85% (схема 17).

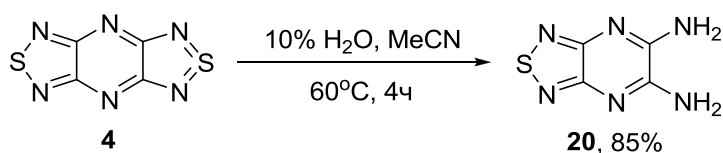


Схема 17

Гидролиз бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазина **4**, по-видимому, протекает по аналогии с известными в литературе примерами раскрытия 1,2,5-тиадиазолов до соответствующих вицинальных диаминов.¹⁴⁹

2.2.4. Взаимодействие 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола с S₂Cl₂

Продолжая изучение взаимодействия с монохлоридом серы фуразанов, содержащих непосредственно связанную с кольцом аминогруппу, мы ввели 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазол **21** в реакцию с S₂Cl₂ в условиях, аналогичных для 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола **8a**.

Оказалось, что помимо предполагаемой нами замены атома кислорода в 1,2,5-оксадиазольном кольце на атом серы в данном случае неожиданно произошло также формирование второго 1,2,5-тиадиазольного кольца из вицинального аминонитрофрагмента, что привело к образованию бициклического продукта – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **21** (схема 18).

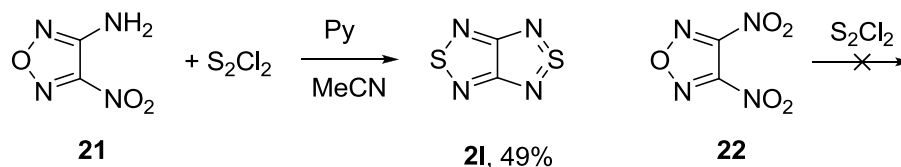


Схема 18

Таким образом, в данном превращении 4-амино-3-нитрофуразана **21** в тиадиазолотиадиазол **21** имеют место сразу два совершенно новых, не имеющих аналогов, процесса. Циклизация вицинальных аминонитропроизводных ароматического ряда в 1,2,5-тиадиазолы ранее в литературе не встречалась, более того, даже предположить вероятность протекания этой реакции было невозможно.

Полученный результат не только является еще одним примером нетривиального превращения 1,2,5-оксадиазольного кольца в 1,2,5-тиадиазольное под действием S₂Cl₂, но и открывает совершенно новый путь к построению 1,2,5-тиадиазолов из вицинальных аминонитропроизводных. Это необычное превращение в дальнейшем было детально изучено нами, а результаты исследования изложены в разделе 2.3 настоящей диссертационной работы.

При этом следует отметить, что 3,4-динитро-1,2,5-оксадиазол **22** не вступает в реакцию с S₂Cl₂ в разработанных условиях и был выделен из реакционной смеси практически с количественным выходом (схема 18). Варьирование условий реакции (замена растворителя, изменение соотношения реагентов, времени и температуры выдержки, добавление основания) также не привело к конверсии фуразана **22**. Полученные результаты также подтверждают предложенный нами механизм замены атома кислорода в фуразановом цикле на серу.

С помощью разработанной методологии был получен целый ряд труднодоступных соединений, которые представляют интерес для получения на их основе стабильных анион-радикалов. Нами была установлена последовательность процессов многоступенчатого *one-pot* превращения 4,8-дигидробис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **17** в ароматическое трициклическое соединение **4**. При этом была обнаружена способность монохлорида серы окислять пиперазиновое кольцо до пиразинового. При подробном изучении превращения трициклических [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразиновых систем нами был открыт и

разработан метод синтеза [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-диамина **20** – полезного исходного соединения для получения 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиразиновым кольцом. На примере взаимодействия 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазола **8d** с S₂Cl₂ показано, что молекула монохлорида серы может задействовать различные реакционноспособные центры исходного соединения с образованием новых труднодоступных конденсированных гетероциклических систем.

2.3. Взаимодействие вицинальных аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы

В ходе поиска новых универсальных подходов и разработки общих методов синтеза 1,2,5-тиадиазолов из коммерческих или легкодоступных соединений на примере получения [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **21** из 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21** под действием монохлорида серы нами была открыта необычная циклизация вицинального аминонитрофрагмента в 1,2,5-тиадиазол (см. раздел 2.2.1). В литературе существуют одиночные сведения о получении 1,2,5-тиадиазолов из *o*-нитроанилинов с очень низкими выходами (3-10%) в две стадии через восстановление до замещенных *o*-фенилендиаминов и последующее взаимодействие с тионилхлоридом.¹⁶³ Другим близким аналогом этого превращения является взаимодействие вицинальных аминонитропроизводных гетероциклов с монохлоридом серы, в результате которого образуются 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды.⁹⁸⁻¹⁰⁰ В свете имеющихся литературных данных о реакциях с участием монохлорида серы обнаруженное нами превращение представляет особый интерес, поскольку в этом случае под действием S₂Cl₂, проявляющего, как правило, окислительные свойства, формально происходит восстановление нитрогруппы исходного соединения. Сочетание новизны открытого нами метода синтеза 1,2,5-тиадиазолов с неизвестным ранее необычным поведением в этой реакции S₂Cl₂ послужило причиной более детального изучения обнаруженного взаимодействия.

2.3.1. Взаимодействие 2,4-динитроанилина с S₂Cl₂

Мы решили распространить найденные нами условия реакции на другие, в том числе ароматические, *o*-аминонитропроизводные, имеющие основность, близкую к основности 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола. Согласно литературным данным pK_{aBH^+} 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21** составляет -4.46.¹⁶⁴ В качестве модельного объекта для изучения его

взаимодействия с монохлоридом серы мы выбрали коммерчески доступный 2,4-динитроанилин **23a**, у которого значение $pK_{\text{aBH}^+} = -4.52$ наиболее близко к значению pK_{aBH^+} соединения **21**.¹⁶⁵

Мы установили, что реакция 2,4-динитроанилина **23a** с S_2Cl_2 при использовании в качестве растворителя ДМФА, наиболее часто применяющегося в реакциях с монохлоридом серы,¹⁰ и выдержке реакционной смеси при 85 °С без добавления основания в течение 1 часа приводит к полной конверсии исходного соединения **23a** и образованию с выходом 60% *N'*-(2,4-динитрофенил)-*N,N*-диметилимидоформамаида **24** –продукта конденсации аминогруппы 2,4-динитроанилина и молекулы ДМФА (схема 19). Причем следует особо отметить, что в отсутствии S_2Cl_2 это превращение не протекает. Добавление в реакционную смесь пиридина снижает выход продукта **24** до 37% за счет протекания конкурирующей реакции циклизации, приводящей к образованию 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a** с выходом 25%.

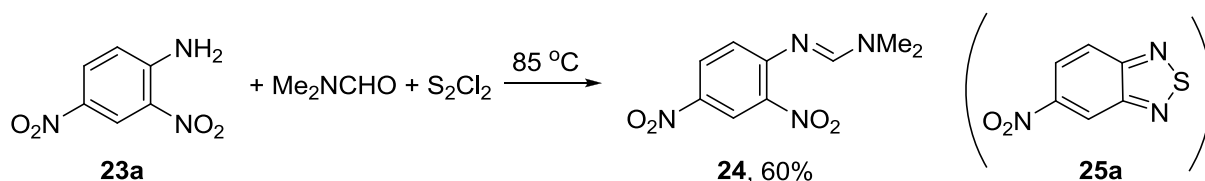


Схема 19

Мы ввели 2,4-динитроанилин **23a** в реакцию с монохлоридом серы в условиях, разработанных для 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21**. Было показано, что даже при длительном кипячении (7 часов) реакционной смеси не достигается полная конверсия исходного **23a** и при этом происходит образование смеси трех продуктов: 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a**, его *N*-оксида **26a** и 2,4-динитро-1-хлорбензола **27a** (схема 20, таблица 7, опыт 1).

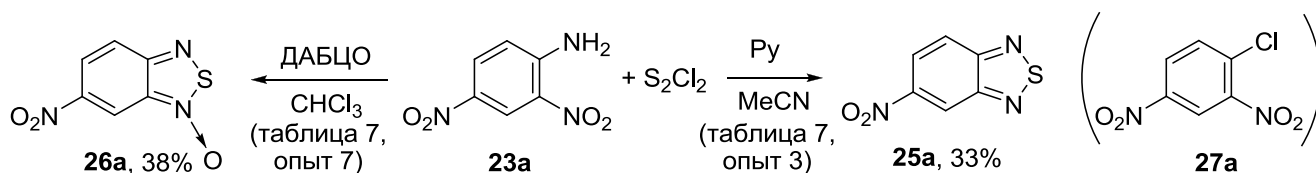


Схема 20

Увеличение избытка реагентов и времени кипячения реакционной смеси существенно не повлияли на селективность этого взаимодействия и привели лишь к незначительному изменению выходов продуктов (таблица 7, опыт 2). Довести реакцию до полной конверсии исходного **23a** удалось при более длительном кипячении в ацетонитриле (таблица 7, опыт 3).

При этом, однако, выход целевого тиadiaзола **25a** также остался умеренным, но полная конверсия нитроанилина **23a** и отсутствие примесей *N*-оксида **26a** и хлорида **27a** значительно облегчали процесс выделения продукта. Анализируя полученные результаты, мы обнаружили, что выход тиadiaзола **25a** практически не меняется с увеличением количества реагентов или времени кипячения реакционной массы. В то же время, *N*-оксид **26a** оказался нестабильным в условиях реакции: мы наблюдали его постепенное накопление, а затем, полное исчезновение из реакционной смеси при длительном кипячении.

Таким образом, полная конверсия исходного нитроанилина **23a** была достигнута при длительном кипячении (20 часов) реакционной смеси в ацетонитриле с использованием четырехкратного избытка S₂Cl₂ в присутствии пиридина, что привело к селективному образованию 5-нитро-2,1,3-бензотиadiaзола **25a**, который был выделен с выходом 33% (таблица 7, опыт 3).

В ходе исследования этой реакции нами было установлено, что промежуточным соединением при образовании 5-нитро-2,1,3-бензотиadiaзола **25a** является *N*-оксид **26a**. *N*-Оксиды 1,2,5-тиadiaзолов – редкие соединения, поэтому разработка оптимальных условий их синтеза является актуальной задачей. Как было показано ранее на ряде *N*-оксидов других пятичленных и шестичленных гетероциклов,¹⁶⁶ они могут быть успешно использованы в синтезе соответствующих катион- и анион-радикальных солей с большим временем жизни.

С целью разработки селективного метода получения *N*-оксида **26a**, а также возможного увеличения выхода продукта **25a**, мы подробно исследовали реакцию 2,4-динитроанилина **23a** с монохлоридом серы. Было показано, что при замене пиридина на более основные триэтиламин или ди(*изо*-пропил)этиламин (основание Хюнига) и растворителя – на инертный хлороформ, который часто используется в реакциях с S₂Cl₂, промотируемых этими третичными аминами,^{10,144} происходит незначительная конверсия исходного соединения **23a** и образование следовых количеств продуктов (схема 20, таблица 7, опыты 4, 5). Применение в качестве основания ДАБЦО в соотношении 1:1 с S₂Cl₂ в ацетонитриле также не приводит к полной конверсии 2,4-динитроанилина **23a**, хотя при этом образуются тиadiaзол **25a** и его *N*-оксид **26a** в практически равных количествах: 22% и 30%, соответственно (таблица 7, опыт 6). Изменение соотношения основания и S₂Cl₂ до 2:1 приводит к селективному образованию тиadiaзола **25a** с умеренным выходом, однако конверсия исходного при этом составляет всего 40%, что не позволяет рассматривать этот метод как перспективный для синтеза соединения **25a** (таблица 7, опыт 7).

Таблица 7. Взаимодействие 2,4-динитроанилина **23a** с S₂Cl₂

№	Основание	Количество реагентов на 1 моль 23a , моль		Растворитель	Т, °С	Время реакции, ч	Конверсия 23a , %	Выход продуктов реакции, % ^a		
		S ₂ Cl ₂	Основание					25a	26a	27a
1	Ру	3	4	CH ₃ CN	82	7	65	31(49)	8(13)	2(4)
2	Ру	4	5	CH ₃ CN	82	15	81	36(55)	13(20)	5(8)
3	Ру	4	5	CH ₃ CN	82	20	100	33	0	0
4	Et ₃ N	4	8	CHCl ₃	61	6	15	10	0	0
5	(<i>i</i> -Pr) ₂ NEt	5	5	CHCl ₃	61	6	6	0	0	0
6	ДАБЦО	5	5	CH ₃ CN	82	10	56	22(39)	30(54)	0
7	ДАБЦО	5	10	CH ₃ CN	82	12	40	33(60)	0	0
8	ДАБЦО	5	10	CHCl ₃	61	5	62	0	38(58)	0

^a В скобках приведен выход в расчете на вступившее в реакцию количество исходного соединения **23a**

Таблица 8. Взаимодействие 2,4,6-тринитроанилина **23b** с S₂Cl₂

№	Основание	Количество реагентов на 1 моль 23b , моль		Растворитель	Т, °С	Время реакции, ч	Конверсия 23b , %	Выход продуктов реакции, % ^a		
		S ₂ Cl ₂	Основание					25b	26b	27b
1	Ру	4	5	CH ₃ CN	82	7	100	18	0	49
2	Ру	6	8	CH ₃ CN	82	7	100	37	0	17
3	ДАБЦО	5	5	CHCl ₃	61	10	71	53(76)	0	15(22)
4	ДАБЦО	5	10	CHCl ₃	61	5	88	0	29(33)	20(23)

^a В скобках приведен выход в расчете на вступившее в реакцию количество исходного соединения **23b**

Однако мы установили, что при проведении этой реакции в хлороформе происходит селективное образование целевого 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26a**, который был выделен нами с умеренным выходом 38% (таблица 7, опыт 8). Следует обратить внимание на то, что конверсия исходного соединения также была невысокой (62%), однако при увеличении времени кипячения реакционной смеси происходило расхождение *N*-оксида **26a** и образование тиадиазола **25a** при незначительном уменьшении концентрации исходного динитроанилина **23a**. Анализ совокупности полученных данных позволил нам найти оптимальные условия и время проведения реакции, при которых происходит максимально возможная конверсия исходного соединения **23a** в *N*-оксид **26a** без дальнейшего его превращения в тиадиазол **25a**: кипячение исходного субстрата с пятикратным избытком S₂Cl₂ и десятикратным избытком ДАБЦО в абсолютном хлороформе в течение 5 часов. Несмотря на то, что применение этих условий не приводит к полной конверсии динитроанилина **23a** (62%), нам удалось выделить целевой продукт **26a** с выходом 58% в расчете на вступившее в реакцию количество исходного (таблица 7, опыт 8).

Строение соединений **25a** и **26a** было окончательно доказано с помощью рентгеноструктурного анализа* (рис. 8 и 9, соответственно). Наличие связи N-O в 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксиде **26a** приводит к деформации 1,2,5-тиадиазольного кольца по сравнению с 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазолом **25a**: наблюдается удлинение связей между атомом азота группы N-O и атомами углерода и серы на 0.015 и 0.111 Å, соответственно, и уменьшение длины связи между узловыми атомами углерода на 0.021 Å. Остальные длины связи имеют сопоставимые значения с отклонением не более 0.010 Å.

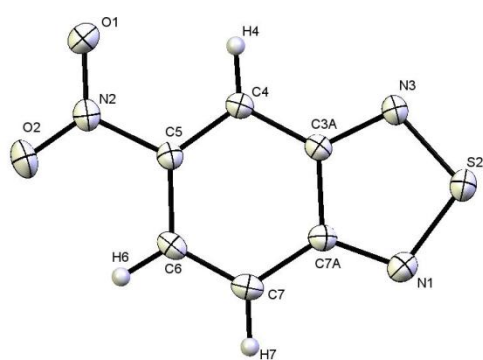


Рис. 8. Молекулярная структура 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a**

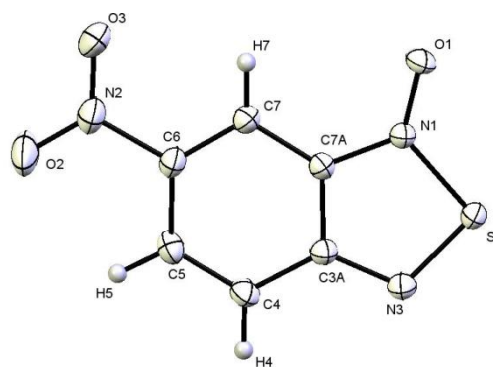


Рис. 9. Молекулярная структура 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26a**

* Рентгеноструктурный анализ соединений **25a** и **26a** выполнен в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН д. х. н., вед. н. с. Гатиловым Ю. В., за что автор выражает ему глубокую благодарность.

Молекулярная геометрия фрагмента 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида в соединении **26a** незначительно отличается от рассмотренных ранее 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3a** и 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **3h** (см. раздел 2.1.2), среднее отклонение длин связей составляет 0.025 Å и 0.007 Å, соответственно. Связи C-N в соединении **26a** длиннее таковых в соединении **3a**, что может свидетельствовать об уменьшенном двойном характере этих связей за счет вовлечения их в ароматическую систему. В то же время, их длина практически совпадает с аналогичными длинами связей в незамещенном аналоге **3h**. Следует отметить, что укороченные контакты S \cdots O с соседними молекулами составляют 2.779 Å, что сопоставимо с таковыми в соединениях **3a** (2.718 Å) и **3h** (2.866 Å). Однако в отличие от моноциклического производного **3a**, в котором наблюдаются межмолекулярные взаимодействия S \cdots N и S \cdots O, в бициклах **3h** и **26a** контакты S \cdots N отсутствуют (рис. 10). Несмотря на близость молекулярных структур и их геометрических параметров, нитропроизводное **26a** характеризуется также наличием сильного взаимодействия S \cdots S (3.432 Å), которое не было отмечено ни в одном из рассмотренных ранее веществ. Расстояние между атомами серы двух соседних молекул при этом оказывается на 0.168 Å меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов. Перекрытие неподеленных электронных пар атомов серы образует угол SSN, составляющий 127.9°, и, вероятно, обуславливает это межмолекулярное $\pi\cdots\pi$ взаимодействие и формирует независимые молекулярные цепи, расстояние между которыми составляет 3.324 Å.

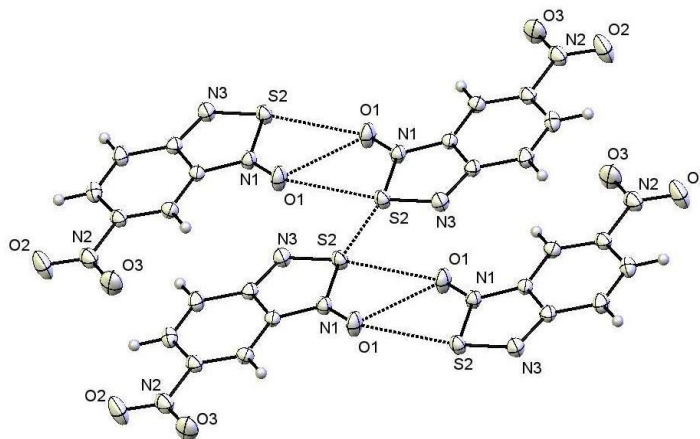


Рис. 10. Кристаллическая структура 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26a**, показывающая межмолекулярные взаимодействия O \cdots O, S \cdots S и S \cdots O

ИК-спектры полученных *N*-оксидов **26a,b** характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в области 1332-1392 см⁻¹, в которых перекрываются симметричные колебания связей N-O нитрогруппы и фрагмента *N*-оксида. В то же время полосы поглощения в области

1050-1064 cm^{-1} являются характеристичными для экзоциклических связей N-O в структуре 1,2,5-тиадиазол-N-оксида.^{58,98-100}

2.3.2. Взаимодействие 2,4,6-тринитроанилина с S_2Cl_2

Разработанные оптимальные условия получения 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a** были распространены на 2,4,6-тринитроанилин **23b** (схема 21). Как было установлено, полная конверсия исходного соединения наблюдается уже после 7 часов кипячения исходного соединения с четырехкратным избытком S_2Cl_2 в присутствии пиридина в ацетонитриле (таблица 8, опыт 1). Однако при этом происходит образование 2,4,6-тринитро-1-хлорбензола **27b** в качестве основного продукта, а 4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазол **25b** был выделен лишь с выходом 18%. Увеличение количества реагентов позволило снизить образование побочного продукта **27b** до 17%, но не избежать его полностью (таблица 8, опыт 2). Конверсия исходного соединения в данном случае также была полной, а выход целевого тиадиазола **25b** составил 37%. Дальнейшее увеличение количества S_2Cl_2 и пиридина не привело к значительным изменениям выходов. Следует отметить, что средний выход 4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазола **25b** обусловлен также низкой стабильностью этого соединения, которое частично разлагается при выделении методом колоночной хроматографии.

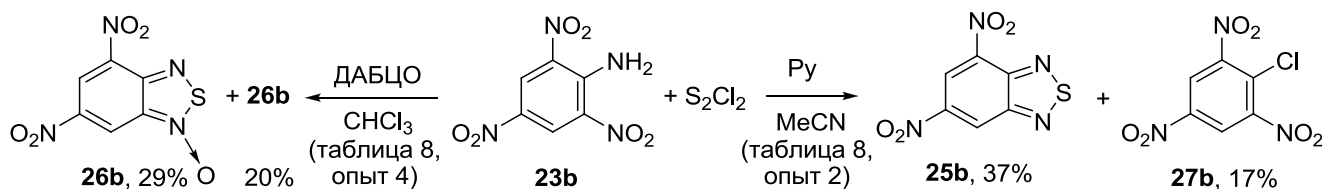


Схема 21

Мы предприняли попытки найти условия, которые позволили бы избежать образования хлорида **27b**. Для этого вводили 2,4,6-тринитроанилин **23b** в реакцию с S_2Cl_2 в условиях, разработанных для 2,4-динитроанилина **23a** (см. таблицу 7, опыт 6), в которых циклизация протекала без побочного процесса хлорирования. Было показано, что при длительном (10 часов) кипячении смеси исходного нитроанилина **23b** с пятикратным избытком монохлорида серы в присутствии такого же избытка ДАБЦО в хлороформе происходит не только образование хлорида **27b** с выходом 15%, но и наблюдается неполная конверсия (71%) исходного соединения **23b** (таблица 8, опыт 3). При этом N-оксид **26b** был зафиксирован только в следовых количествах, а в качестве основного продукта был выделен 4,6-динитро-2,1,3-

бензотиадиазол **25b** (53%). Образование хлорида **27b** в данном случае, вероятно, происходит в результате хлорирования аминогруппы в условиях реакции до фрагмента 'NCl₂', нуклеофильное замещение которого облегчается акцепторным влиянием сразу трех нитрогрупп.

С целью получения 4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26b** мы ввели 2,4,6-тринитроанилин **23b** в реакцию с S₂Cl₂ в условиях, аналогичных для 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **25a**. Было показано, что обработка исходного соединения избытком монохлорида серы и ДАБЦО (мольное соотношение 5:10 на 1 моль **23b**) при неполной конверсии исходного (88%) приводит к образованию целевого *N*-оксида **26b**, который нам удалось выделить с выходом 29% (33% в расчете на вступившее в реакцию количество исходного соединения) (схема 20, таблица 8, опыт 4). Было установлено, что увеличение времени кипячения или избытка S₂Cl₂ не приводит к полной конверсии исходного соединения, а лишь способствует снижению выхода целевого *N*-оксида **26b** за счет превращения его в тиадиазол **25b**. Выход хлорида **27b** при этом оказался сравнимым с выходами, полученными в предыдущих опытах 2 и 3 (таблица 8), и составил 20% (23% в расчете на вступившее количество исходного нитроанилина **23b**). Невысокий выход целевого соединения **26b** обусловлен его частичным разложением в процессе выделения с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

2.3.3. Превращение *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы

При изучении взаимодействия *o*-нитроанилинов с монохлоридом серы нами было отмечено, что получаемые нитрозамещенные 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксиды **26a,b** в условиях реакции способны превращаться в соответствующие 2,1,3-бензотиадиазолы **25a,b**. Специальными опытами мы показали, что при обработке *N*-оксидов **26a,b** двукратным избытком S₂Cl₂ в ацетонитриле в присутствии пиридина при кипячении реакционной смеси в течение 3-х часов происходит отщепление экзоциклического атома кислорода и образование соответствующих 2,1,3-бензотиадиазолов **25a,b** с умеренными выходами (схема 22, таблица 9).

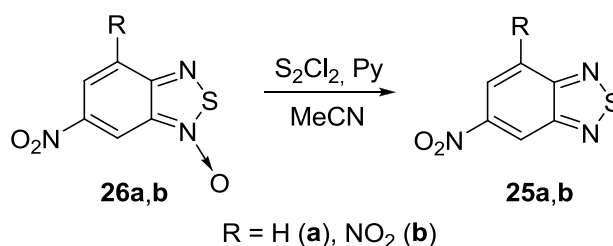


Схема 22

Заменяв растворитель на более высококипящий хлорбензол и повысив тем самым температуру проведения реакции до 131 °С, нам удалось сократить время ее протекания до 20 минут и довести выходы продуктов до близких к количественным.

Таблица 9. Превращение 4-R-6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов **26a,b** в 4-R-6-нитро-2,1,3-бензотиадиазолы **25a,b**

R	Количество реагентов на 1 моль 26		Растворитель	T, °C	Время реакции, мин	Выход 25 , %
	S ₂ Cl ₂	Пиридин				
H (a)	2	3	CH ₃ CN	82	180	61
	2	3	PhCl	130	20	97
	–	–	без растворителя	190	1	78
NO ₂ (b)	2	3	CH ₃ CN	82	180	52
	2	3	PhCl	130	20	96
	–	–	без растворителя	200	1	67

Интересные наблюдения были сделаны при нагревании *N*-оксидов **26a,b** в твердом виде (схема 23, таблица 9). Было отмечено, что при нагревании выше температуры плавления желто-оранжевые расплавы соединений **26a,b** обесцвечиваются, а после охлаждения дают бесцветные кристаллические вещества, коэффициент удерживания которых на ТСХ-пластинках совпадает с таковым для 2,1,3-бензотиадиазолов **25a,b**, соответственно. Более подробное изучение этого процесса показало, что для полного превращения 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26a** в 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол **25a** необходимо выдерживание исходного соединения **26a** в атмосфере аргона при температуре 190 °С в течение одной минуты. Выход соединения **25a** при этом составил 78%. Для 4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26b** температура, при которой происходит его полная конверсия, равна 200 °С, а выход продукта **25b** при этом составил 67%.

Следует обратить внимание на то, что термическое поведение 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов ранее не было изучено, а отщепление экзоциклического атома кислорода в ближайших аналогах – 1,2,5-оксадиазол-*N*-оксидах (фуроксанах) под действием высоких температур описано на крайне ограниченном числе примеров.^{167,168} В то же время, по аналогии с 1,2,5-оксадиазол-*N*-оксидами, для которых свойственна таутомеризация через открытую *o*-

динитрозоформу,¹⁶⁷ в случае 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов **26a,b** можно было бы ожидать образование *o*-нитрозотионитрозо производного **28**,¹⁶⁹ одним из путей превращения которого могло бы быть необратимое замыкание в 1,2,5-оксадиазол **29** с экструзией молекулярной серы (схема 23).

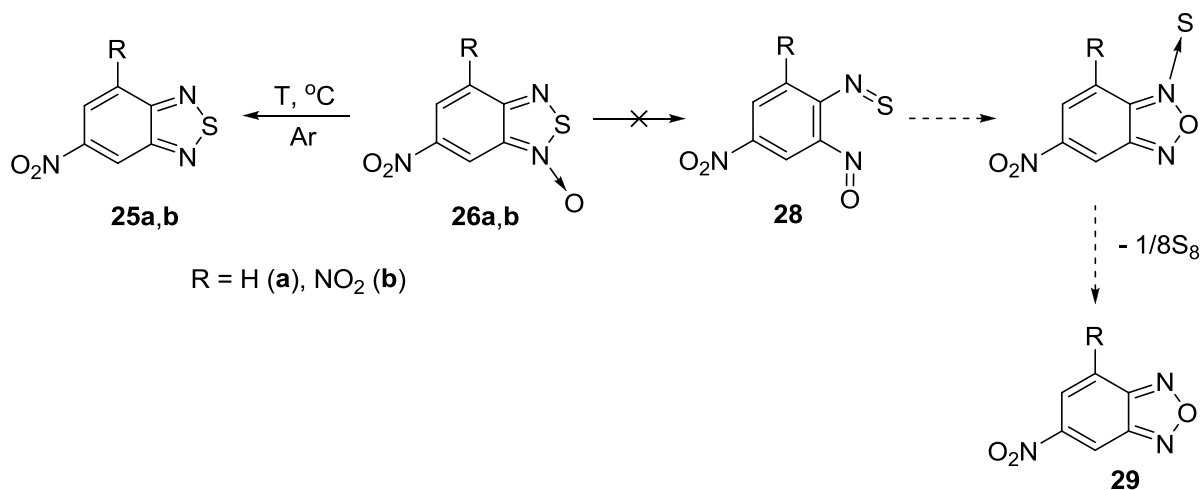


Схема 23

Необходимо отметить, что другие полученные нами *N*-оксиды 1,2,5-тиадиазолов **3a,c,g-i** (см. раздел 2.1.2) оказались устойчивы к действию высоких температур и при нагревании до 250 °С не претерпевают никаких изменений. Это можно объяснить меньшей прочностью связи N-O в бициклах **26a,b** по сравнению с моно- и алициклическими аналогами **3a,c,g-i**, что обуславливается акцепторным влиянием нитрогрупп через сопряженную ароматическую систему. Подтверждение сделанного предположения можно найти, сравнив длины соответствующих связей в соединении **26a** и **3a**. Длина связи N-O в бицикле **26a** меньше таковой в 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиде **3a** на 0.027 Å и 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксиде на 0.011 Å, что, вероятно, может свидетельствовать об участии электронов π -орбитали этой связи в сопряжении, которое более ярко выражено в нитропроизводном **26a**.

2.3.4. Другие *o*-нитроанилины в реакциях с S₂Cl₂

Взаимодействие более основного 2-нитроанилина **23c** с четырехкратным избытком монохлорида серы в присутствии пиридина в ацетонитриле протекает с низкой конверсией исходного и приводит к образованию неразделимой смеси бис(анилинов) **30**, соединенных моно- или дисульфидными мостиками, с низким общим выходом (схема 24). Причем ни изменение соотношения реагентов, ни варьирование основания (ДАБЦО, Et₃N) или

растворителя (хлороформ, 1,2-дихлорэтан) не привели к образованию целевого 2,1,3-бензотиадиазола или его *N*-оксида.

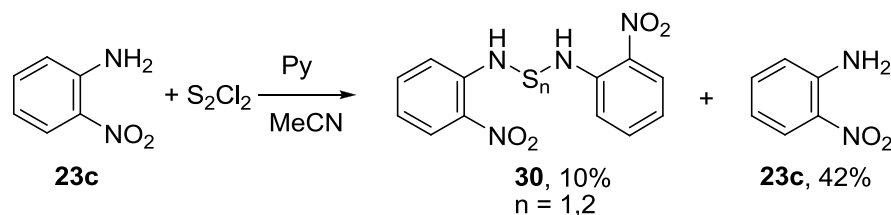


Схема 24

Было показано, что применение разработанных условий реакции с S₂Cl₂ к другим ароматическим и гетероароматическим производным, содержащим вицинальные аминонитрофрагменты (рисунок 11), приводит к образованию сложной смеси продуктов замещения amino- или нитрогрупп на атомы хлора. Вероятно, наличие нескольких реакционных центров значительно осложняет протекание реакции и не позволяет направить процесс в сторону получения индивидуальных веществ. В ряде случаев исходные аминонитропроизводные не вступали в реакцию с монохлоридом серы и были возвращены с количественными выходами.

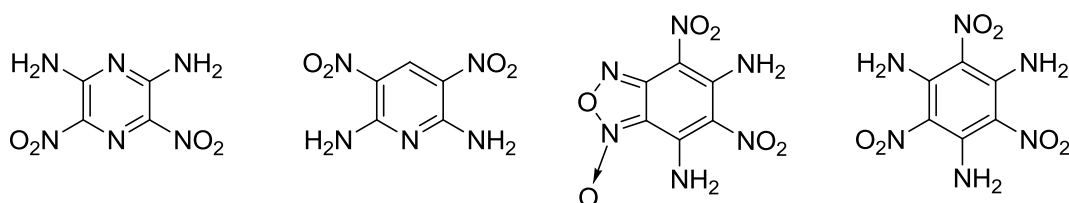


Рис. 11

2.3.5. Предполагаемый механизм реакции *o*-нитроанилинов с монохлоридом серы

Мы предположили, что образование 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов из *o*-аминонитропроизводных протекает по механизму, который представлен на схеме 25. На первой стадии происходит сульфуризация аминогруппы *o*-нитроанилина монохлоридом серы с образованием промежуточного хлордитиопроизводного **31**, которое в присутствии основания теряет молекулу HCl и превращается в *N*-тиосульфиниламин **32**. Следует отметить, что синтез *N*-тиосульфиниламинов из ароматических аминов и S₂Cl₂ описан в литературе.¹⁷⁰ Внутримолекулярная циклизация интермедиата **32** с одновременной экструзией молекулы

монооксида серы ('SO')¹⁵³ приводит к целевому 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиду **26**. Необходимо подчеркнуть, что обсуждаемая реакция является изоэлектронной превращению вицинальных диоксимов в 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды (см. раздел 2.1.2). Дальнейшее взаимодействие *N*-оксида **26** с избытком S₂Cl₂ и пиридина идет с отщеплением *N*-оксидного кислорода и образованием соответствующего 1,2,5-тиадиазола **25**.

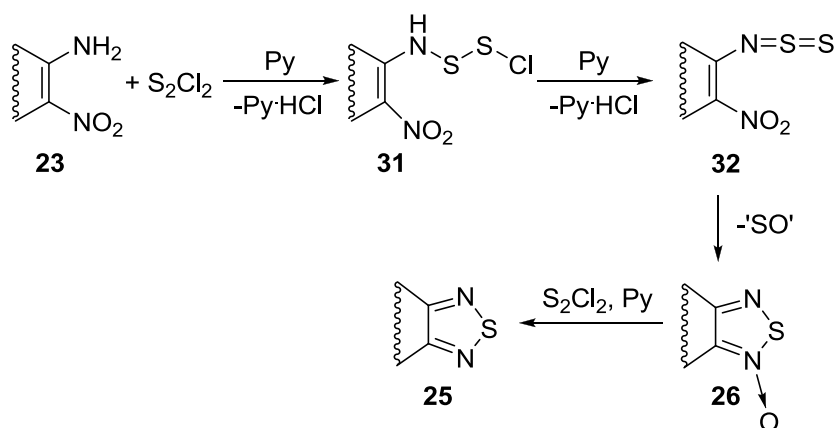


Схема 25

Таким образом, нами была открыта новая реакция *o*-нитроанилинов с монохлоридом серы и разработан селективный способ получения нитрозамещенных 2,1,3-бензотиадиазолов **25a,b** и их *N*-оксидов **26a,b** из соответствующих *o*-нитроанилинов **23a,b**. Несмотря на то, что обнаруженное взаимодействие применимо к узкому набору исходных соединений, оно открывает принципиально новый подход к синтезу конденсированных с ароматическими и гетероароматическими циклами 1,2,5-тиадиазолов и является перспективным для дальнейшего исследования. Кроме того, в ходе изучения этой реакции нами были обнаружены другие вызывающие интерес неординарные процессы, такие как формальное замещение аминогруппы на атом хлора и конденсация 2,4-динитроанилина с ДМФА, протекающие под действием монохлорида серы, которые подтверждают многогранность и широкие возможности этого реагента.

Было исследовано термическое и химическое поведение полученных нитрозамещенных 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов **26a,b** и показано, что отщепление экзоциклического атома кислорода с образованием соответствующих 2,1,3-бензотиадиазолов **25a,b** происходит при нагревании в инертной атмосфере или при обработке избытком S₂Cl₂. Мы обнаружили новый синтетический подход к важному в прикладном плане [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазолу **21** из 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21**, который включает в себя сразу два уникальных

неописанных ранее процесса – образование 1,2,5-тиадиазольного кольца из вицинального аминонитрофрагмента и замену атома кислорода в 1,2,5-оксадиазоле на атом серы.

2.4. Взаимодействие 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена

Соединения, содержащие 1,2,5-селенадиазольный фрагмент, вызывают все больший интерес специалистов, работающих в различных областях химии, физики, биологии и медицины. К настоящему моменту уже показано, что 1,2,5-селенадиазолы, конденсированные с ароматическими или гетероароматическими циклами, обладают высокими восстановительным потенциалом и сродством к электрону, что открывает широкие возможности для их использования в качестве строительных блоков для создания светодиодов, энергетических ячеек солнечных батарей и полупроводниковых материалов.^{2,7,8,171} Кроме того, многие производные 1,2,5-селенадиазола проявляют высокую биологическую активность в качестве препаратов для профилактического и терапевтического лечения.² Поэтому следующим этапом нашей работы стала разработка методов синтеза 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с электронодефицитными азотсодержащими гетероциклами, которые могут служить прекурсорами для получения соответствующих анион-радикальных солей и ионных комплексов.

2.4.1. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из вицинальных диаминов и диоксида селена

Как видно из обзора литературы, одним из широко используемых методов синтеза 1,2,5-селенадиазолов является взаимодействие 1,2-диаминов с различными селеносодержащими реагентами, среди которых можно выделить диоксид селена,^{5,6} как наиболее доступный и удобный в работе. Несмотря на то, что этот метод хорошо зарекомендовал себя для получения бензоконденсированных 1,2,5-селенадиазолов, описанные в литературе подходы к синтезу гетероароматических аналогов остаются ограниченными.

Ранее нами были открыты и разработаны несколько препаративных и удобных способов получения [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **21** из коммерчески или легкодоступных соединений реакцией с монохлоридом серы (разделы 2.1.1, 2.2.1). Гидролиз этого бицикла водным раствором аммиака приводит к 3,4-диамино-1,2,5-тиадиазолу **33**,¹⁴⁹ который мы решили использовать в качестве модельного исходного соединения для разработки метода синтеза

конденсированных 1,2,5-селенадиазолов с использованием доступного диоксида селена (схема 26).

С целью получения бициклического [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]селенадиазола **34**, содержащего конденсированные 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазольные кольца, мы ввели диамин **33** в реакцию с SeO_2 . Было установлено, что образование 1,2,5-селенадиазольного цикла успешно протекает при проведении реакции в кипящем ацетонитриле с SeO_2 . Целевой продукт **34** образуется с высоким выходом 83% (схема 26). Ранее бицикл **34** уже был получен из 3,4-диамино-1,2,5-тиадиазола **33** со средним выходом 60% с использованием более дорогостоящего и менее удобного в работе тетрахлорида селена.¹⁷¹

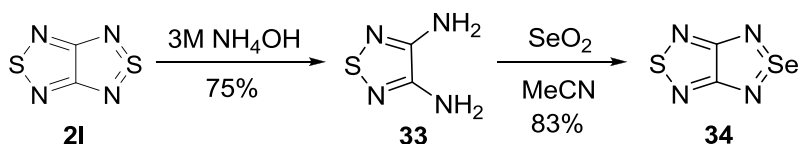


Схема 26

Распространение разработанных условий на другие гетероароматические *o*-диамины **19** и **20** привело к получению новых гетероциклических систем **35** и **36**, содержащих 1,2,5-окса- и 1,2,5-тиадиазольные кольца, соответственно, конденсированные с 1,2,5-селенадиазолом через пиперазиновый фрагмент (схема 27).

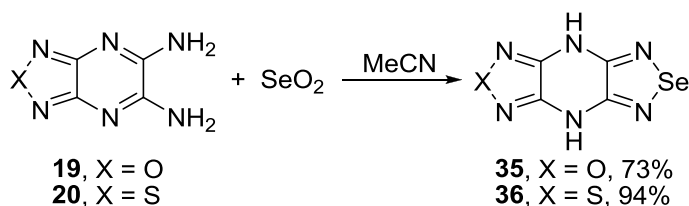


Схема 27

Наши попытки ввести во взаимодействие с диоксидом селена 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазол **8a** привели только к разложению исходного соединения. Вероятно, причина невозможности образования бициклического соединения **37**, содержащего конденсированные 1,2,5-оксадиазольные и 1,2,5-селенадиазольные циклы, кроется в неспособности кислорода образовывать гипервалентные связи и тем самым делокализовывать электронную плотность. Поэтому, по-видимому, нам не удалось получить и бицикл **9** (см. раздел 2.2.1, схема 28).

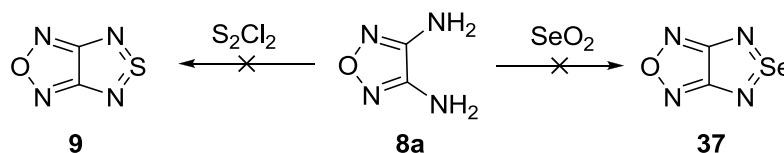


Схема 28

В то же время соединение **34** стабильно, поскольку электронная плотность распределяется уже по всей плоскости молекулы, а атомы серы и селена участвуют в формировании единой ароматической системы и оказываются равноценными, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа.¹⁷¹

В процессе изучения реакции 3,4-диамино-1,2,5-тиадиазола **33** с диоксидом селена мы обнаружили, что при продолжительном нагревании реакционной смеси в ДМФА при 100 °С с избытком реагента вместо ожидаемого бицикла **34** образуется [1,2,5]селенадiazоло[3,4-с][1,2,5]селенадiazол **38**, который был выделен из реакционной смеси с умеренным выходом (схема 29).

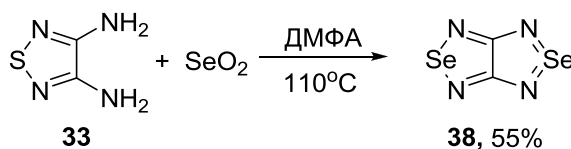


Схема 29

В данной реакции происходит два процесса: образование 1,2,5-селенадiazольного кольца из вицинального диамина конденсацией с двуокисью селена и неизвестная ранее замена атома серы в 1,2,5-тиадиазольном фрагменте на атом селена. Ранее бис(селенадiazол) **38** уже был получен как минорный продукт в реакции диамина **33** и тетрахлорида селена, но охарактеризован только в качестве сокристаллизата с бициклом **34**.¹⁷¹ Однако это соединение является перспективным источником стабильных анион-радикальных солей, поэтому обнаруженная нами реакция решает актуальную задачу создания удобного препаративного метода его синтеза из доступных исходных соединений. Уникальность и новизна открытого нами прямого превращения 1,2,5-тиадиазольного кольца в 1,2,5-селенадiazольное побудили нас исследовать синтетические возможности этой необычной реакции.

2.4.2. Превращение 1,2,5-тиадиазолов в 1,2,5-селенадиазолы под действием SeO₂

Нам удалось осуществить направленное превращение 1,2,5-тиадиазольного цикла в 1,2,5-селенадиазольный на примере ряда полученных ранее соединений.

Было показано, что в разработанных нами условиях из бициклов **21** и **34** при замене двух и одного атомов серы на атомы селена, соответственно, образуется один и тот же продукт – бис(селенадиазол) **38** (схема 30). Следует обратить внимание, что селективно провести превращение только одного 1,2,5-тиадиазольного цикла в 1,2,5-селенадиазольный в соединении **21** с получением продукта **34** не удается, поскольку даже при использовании эквимольного количества диоксида селена в реакционной смеси по данным масс-спектрометрического анализа наблюдается смесь продуктов моно- и дизамещения, а также не вступившего в реакцию исходного соединения. Этот факт может свидетельствовать о том, что замена атома серы на атом селена в бициклических 1,2,5-селенадиазолах **21** и **34**, по-видимому, происходит со сравнимыми скоростями.

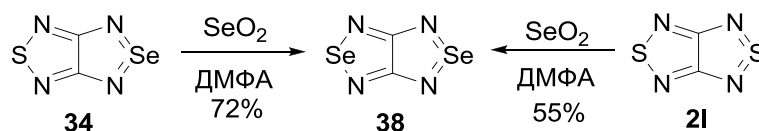


Схема 30

Мы показали, что трициклические системы **2m**, **2n**, **18** и **36** (схема 31), содержащие 1,2,5-тиадиазольные кольца, конденсированные с азотсодержащими циклами, также вступают в реакцию с SeO₂ в аналогичных условиях с образованием соответствующих 1,2,5-селенадиазольных производных: [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина **39**, 4,8-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиразина **35** и 4,8-дигидробис([1,2,5]селенадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **40**. Необходимо отметить, что 1,2,5-оксадиазольный цикл в соединении **2n** в этих условиях остается без изменений. В случае бис(тиадиазола) **18** остановить реакцию на стадии получения 4,8-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразина **36** не удалось: при использовании избытка SeO₂, аналогично бициклическим аналогам, образуется бис(селенадиазоло)пиперазин **40**.

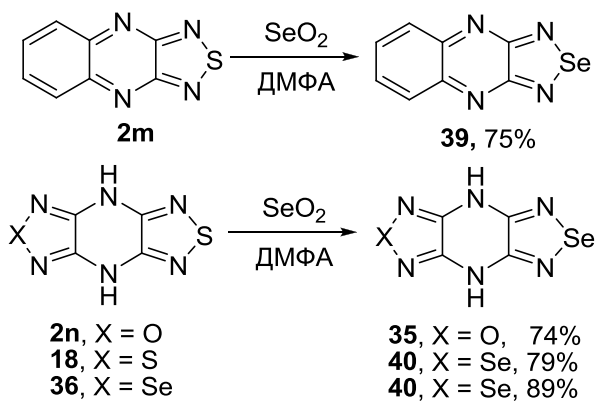


Схема 31

Реакция ароматического бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **4** с диоксидом селена также протекает с заменой сразу двух атомов серы на атомы селена и приводит к образованию продукта **40**, содержащего, однако, пиперазиновое кольцо (схема 32). Вероятно, объяснением образования этого продукта может служить гидролиз первоначально образующегося ароматического бис([1,2,5]селенадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **41** водой, получающейся в результате разложения ДМФА под действием диоксида селена, поэтому с помощью масс-спектрометрического анализа реакционной смеси ароматический бис(селенадиазол) **41** не удалось зафиксировать даже в следовых количествах.

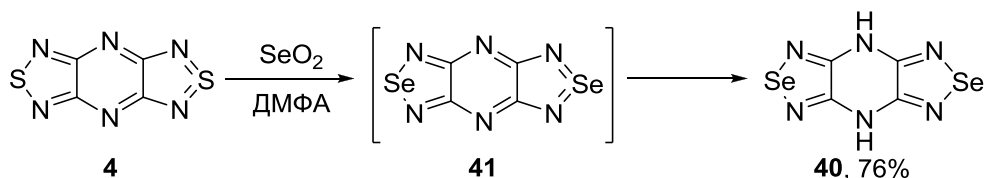


Схема 32

Мы показали, что реакция 5,6-диамино[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразина **20** с избытком диоксида селена в ДМФА также приводит к трициклу **40** с высоким выходом (схема 33). В данном превращении одновременно протекают два процесса: формирование 1,2,5-селенадиазольного кольца из фрагмента вицинального диаминa и замена атома серы в 1,2,5-тиадиазоле на атом селена.

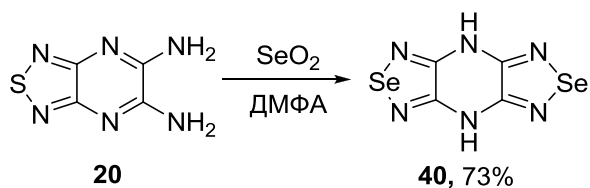


Схема 33

Найденные нами соотношения исходных соединений и реагентов, время и температура реакции, а также выходы полученных веществ приведены в таблице 10.

Таблица 10. Взаимодействие 1,2,5-тиадиазолов **2l**, **m**, **n**, **4**, **18**, **20**, **33**, **34** и **36** с SeO_2 в ДМФА

Исходное	Количество SeO_2 на 1 моль исходного	T , °C	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
2l	2.2	110	5	38	76
33	2.2	100	6	38	55
34	1.2	100	5	38	72
4	2.2	110	8	40	76
18	2.2	80	6	40	79
20	2.2	100	6	40	73
36	1.2	100	6	40	89
2m	1.2	100	4	35	75
2n	1.2	100	6	39	74

Мы попытались распространить открытую нами реакцию на другие соединения, содержащие 1,2,5-тиадиазольный цикл и показали, что неконденсированные 1,2,5-тиадиазолы и замещенные 2,1,3-бензотиадиазолы не вступают в реакцию с SeO_2 даже в жестких условиях – при длительном нагревании при высокой температуре (схема 34).

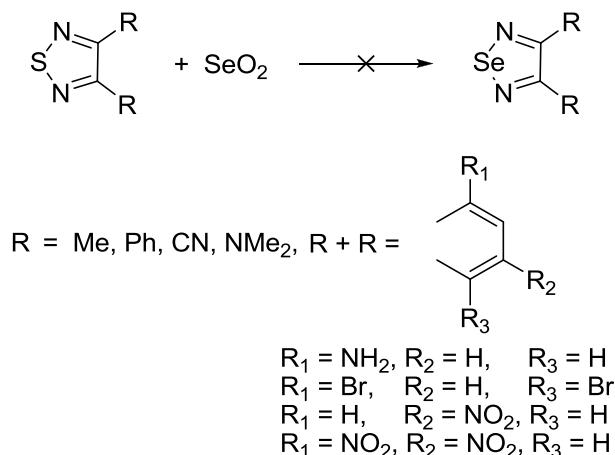


Схема 34

В то же время нами было обнаружено, что 2,1,3-бензотиадиазол **2h** взаимодействует с диоксидом селена при нагревании в ДМФА. Однако вместо 2,1,3-бензоселенадиазола в качестве единственного продукта неожиданно был выделен бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]трис[1,2,5]тиадиазол **42** (схема 35). Структура продукта **42** была строго доказана сравнением его спектральных характеристик и физико-химических свойств с образцом заведомо известного строения.¹⁷²

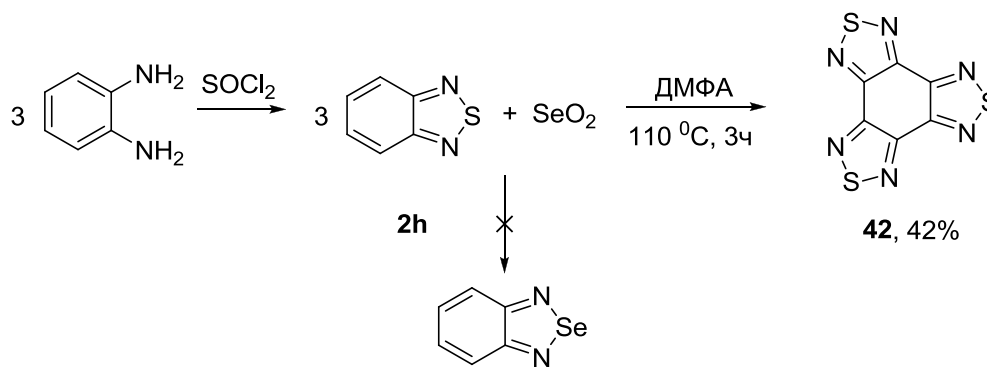


Схема 35

Формирование 1,2,5-тиадиазольных циклов можно объяснить участием в этом процессе частицы "NSN", образующейся при окислении исходного соединения диоксидом селена. Приведенный на схеме 35 выход рассчитан из предположения, что для образования тетрациклической системы **42** необходимо три молекулы 2,1,3-бензотиадиазола **2h**.

Обнаруженное превращение открывает простой путь к важному в прикладном плане соединению **42**, синтез которого другими методами является многостадийным и трудозатратным.^{172,173} Поскольку оно обладает высоким положительным значением энергии сродства к электрону, удобный и эффективный способ его получения в любых необходимых

количествах всего лишь в две стадии из коммерчески доступного *o*-фенилендиамина открывает широкие перспективы использования этого соединения в дизайне токопроводящих материалов.

При введении 2,1,3-бензоселенадиазола в реакцию с SeO_2 можно было бы ожидать образование тетрацикла **43**, содержащего три 1,2,5-селенадиазольных кольца, однако оказалось, что эта реакция не идет даже в жестких условиях (схема 36).

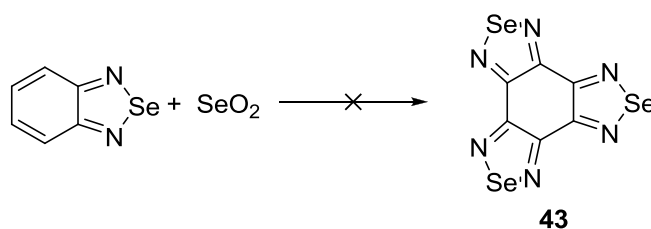


Схема 36

Анализ положительных и отрицательных результатов, полученных в результате исследования превращения 1,2,5-тиадиазолов в 1,2,5-селенадиазолы под действием SeO_2 , позволил нам сделать вывод о том, что для успешного протекания этой реакции необходимо наличие в исходном соединении другого электроноакцепторного азотсодержащего цикла, непосредственно конденсированного с 1,2,5-тиадиазолом, который способен стабилизировать промежуточно образующиеся соединения. Нами предложена схема протекания обсуждаемого процесса (схема 37).

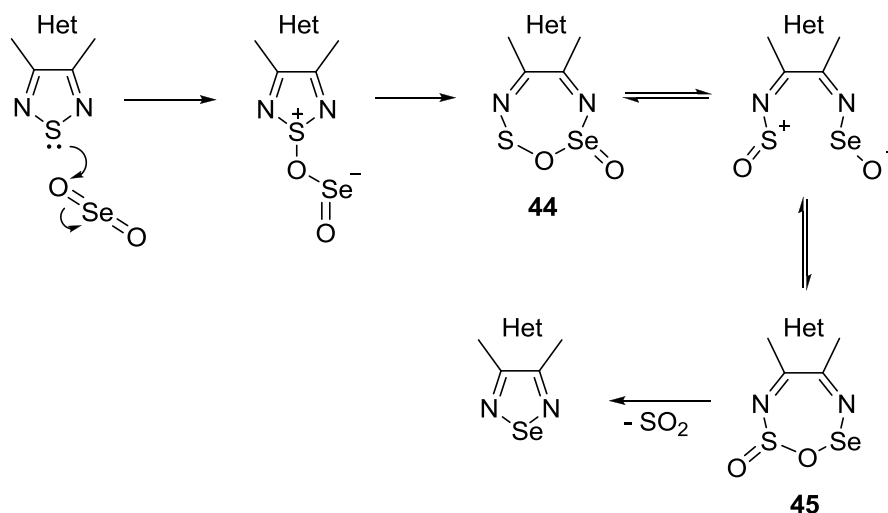


Схема 37

На первой стадии, вероятно, происходит присоединение молекулы диоксида селена к 1,2,5-тиадиазолу по атому серы. Дальнейшее расщепление и последующее замыкание кольца

приводят к образованию гетероциклического интермедиата **44**, который через ряд таутомерных равновесий может превращаться в интермедиат **45**. Необратимое отщепление легколетучего SO_2 из промежуточного соединения **45**, по-видимому, сдвигает равновесие реакции в сторону образования 1,2,5-селенадиазола.

Таким образом, разработанный нами удобный одностадийный метод получения 1,2,5-селенадиазолов из соответствующих 1,2,5-тиадиазолов путем прямой замены атома серы в цикле на атом селена позволил с высокими выходами получить ряд новых гетероциклических систем, являющихся перспективными в прикладном плане в качестве источников стабильных анион-радикальных солей. Новый прямой способ имеет ряд неоспоримых преимуществ в сравнении с описанными ранее в литературе сложными методиками формального превращения 1,2,5-тиадиазолов в селеносодержащие аналоги. Последние включают в себя восстановление сильными восстанавливающими агентами, приводящее к промежуточным вицинальным диаминам, которые зачастую являются нестабильными, и дальнейшую их обработку селеносодержащими реагентами.

2.5. Взаимодействие 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы

В ходе более подробного изучения открытого нами необычного свойства монохлорида серы замещать атом кислорода в 1,2,5-оксадиазолах (фуразанах) на атом серы был получен интересный результат, который требовал отдельного рассмотрения. Для расширения ряда фуранов, которые могли бы превращаться в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы, мы ввели в реакцию с S_2Cl_2 трициклическое соединение **35**, содержащее 1,2,5-оксадиазольное кольцо наряду с 1,2,5-селенадиазольным циклом (схема 38). Однако оказалось, что 4,8-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиразин **35** не вступает во взаимодействие с трехкратным избытком S_2Cl_2 в ацетонитриле, вероятно, потому, что практически не растворяется в нем. Заменив ацетонитрил на ДМФА, в котором соединение **35** растворяется гораздо лучше, вместо ожидаемого 4,8-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразина **36** из реакционной смеси был выделен с высоким выходом (91%) 4,8-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]пиразин **2n** (схема 38). Таким образом, в данном случае произошла селективная замена на атом серы не атома кислорода в 1,2,5-оксадиазоле, а атома селена в 1,2,5-селенадиазольном цикле.

Увеличение избытка монохлорида серы до шестикратного позволило нам провести также замену атома кислорода фуранового цикла на атом серы и получить

бис(тиадиазоло)пиперазин **18**. Необходимо отметить, что нагревание этой реакционной смеси до 90 °С и выдержка при этой температуре по данным масс-спектрометрического анализа первоначально приводит к образованию ароматического производного **4**. Однако, как нами показано, при выделении оно нацело гидролизуется до 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **18**, поскольку в процессе обработки реакционную массу необходимо выливать в ледяную воду.

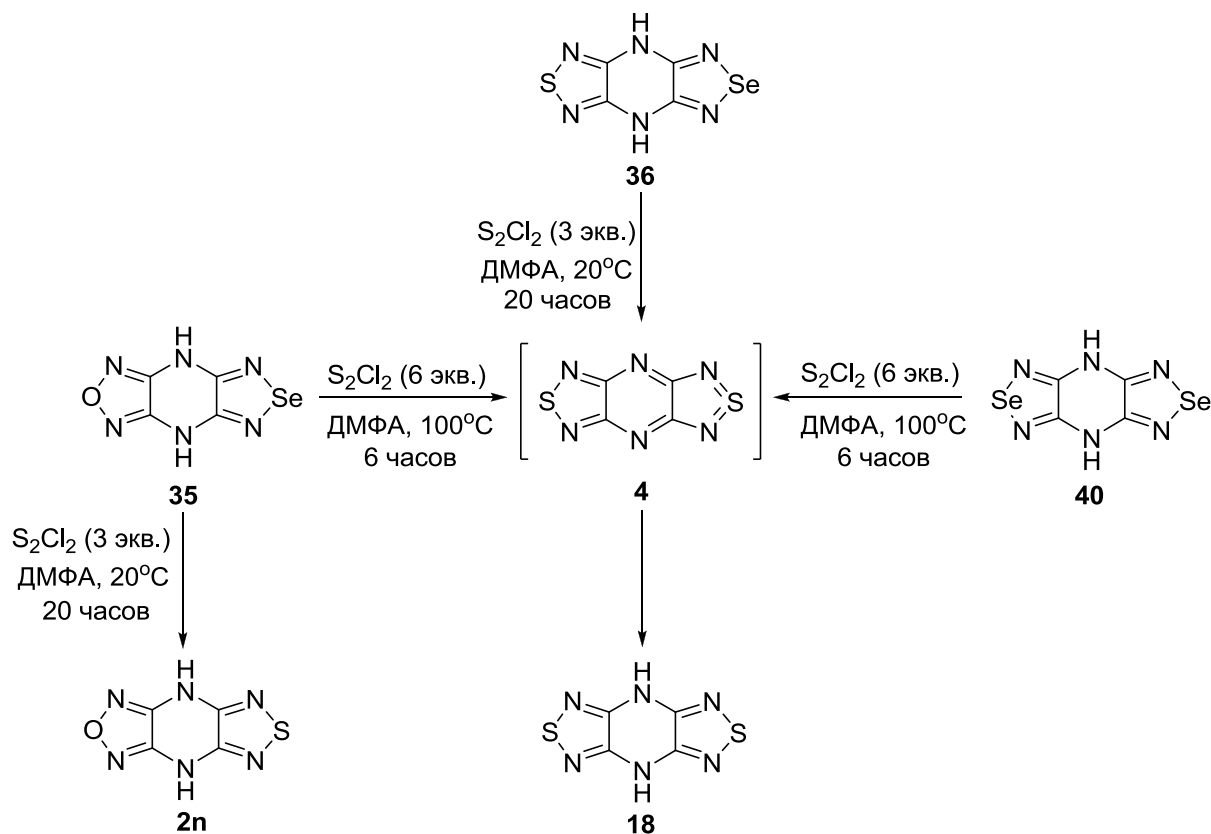


Схема 38

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для замены атома селена на атом серы в 1,2,5-селенадиазольном кольце необходимо использование трехкратного избытка реагента и многочасовая выдержка (до 20 часов) при комнатной температуре. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что реакция замены атома селена в 1,2,5-селенадиазольном цикле на серу является более предпочтительной по сравнению с заменой атома кислорода в 1,2,5-оксадиазольном кольце, вероятно, из-за менее прочной связи N-Se по сравнению со связью N-O, о чем свидетельствует селективность превращения соединения **35** в трицикл **2n**.

Мы также показали, что при введении 4,8-дигидро[1,2,5]селенадиазола[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазола[3,4-*b*]пиразина **36** в реакцию с тремя эквивалентами монохлорида серы в ДМФА с высоким выходом образуется бис(тиадиазол) **18** (схема 38). Мы выяснили, что применение аналогичных условий к 4,8-дигидробис([1,2,5]селенадиазола)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразину **40** приводит к получению смеси продуктов замещения одного и двух атомов селена на атомы серы и исходного соединения, как результат его неполной конверсии, что свидетельствует о том, что замена атомов селена в соединениях **36** и **40** идет со сравнимыми скоростями. Увеличение избытка S_2Cl_2 до шестикратного позволило с умеренным выходом (60%) получить из соединения **40** единственный продукт – 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазола)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин **18** (схема 38).

Аналогичным образом обработка [1,2,5]тиадиазола[3,4-*c*][1,2,5]селенадиазола **34** трехкратным избытком монохлорида серы в ДМФА с высоким выходом привела к образованию [1,2,5]тиадиазола[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **21** (схема 39). Этот же продукт был получен и при действии шести эквивалентов S_2Cl_2 на [1,2,5]селенадиазола[3,4-*c*][1,2,5]селенадиазол **38**. Следует отметить, что в данном случае уменьшение избытка S_2Cl_2 также не позволило провести селективное замещение только одного атома селена на атом серы, а приводило лишь к образованию смеси продуктов **34** и **21** при неполной конверсии исходного соединения.

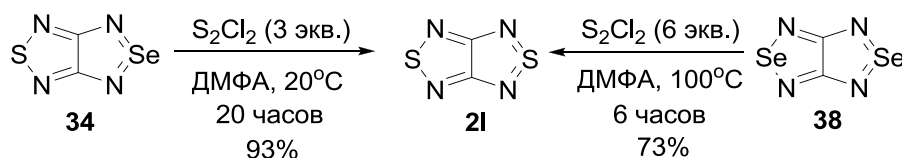


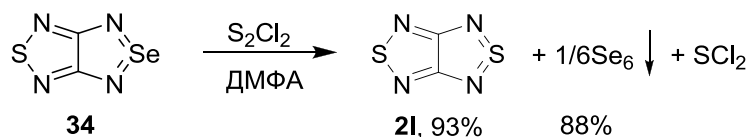
Схема 39

Найденные нами оптимальные соотношения исходных реагентов, время и температура реакции, а также выходы полученных соединений приведены в таблице 11.

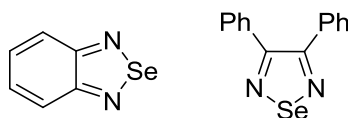
Таблица 11. Взаимодействие 1,2,5-селенадиазолов **34**, **35**, **36**, **38** и **40** с S₂Cl₂ в ДМФА

Исходное	Количество S ₂ Cl ₂ на 1 моль исходного	T, °C	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
34	3.0	20	20	2l	93
38	6.0	100	6	2l	73
35	3.0	20	20	2n	91
35	6.0	100	6	18	78
36	3.0	20	20	18	83
40	6.0	100	6	18	85

Во всех случаях характерным признаком реакции является образование красного аморфного осадка молекулярного селена (Se₆), который был выделен с почти количественным выходом на примере превращения бицикла **34** в соединение **2l** (схема 40). По-видимому, именно выпадение из реакционной смеси элементарного селена сдвигает равновесие в сторону образования конечного продукта. При этом по стехиометрическим расчетам помимо селена должна образовываться дихлорид серы (SCl₂), который нам не удалось идентифицировать в условиях реакции.

**Схема 40**

Другие замещенные 1,2,5-селенадиазолы, такие как 2,1,3-бензоселенадиазол и 3,4-дифенил-1,2,5-селенадиазол (рис. 12), полученные по литературным методикам, оказались инертны к действию избытка монохлорида серы в ДМФА при нагревании и были возвращены практически с количественными выходами из реакционных смесей.

**Рис. 12**

Основываясь на полученных результатах, можно провести аналогию между превращением 1,2,5-окса- и 1,2,5-селенадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы под действием S_2Cl_2 . В обоих случаях одним из условий успешного протекания процесса замены атомов кислорода или селена на атом серы является наличие второго азотсодержащего гетероцикла, конденсированного с 1,2,5-халькогенадиазолом (халькоген – кислород или селен), который способен стабилизировать промежуточно образующиеся комплексы. Мы предполагаем несколько механизмов замещения селена в 1,2,5-селенадиазолах на атом серы, наиболее вероятный из которых представлен на схеме 41.

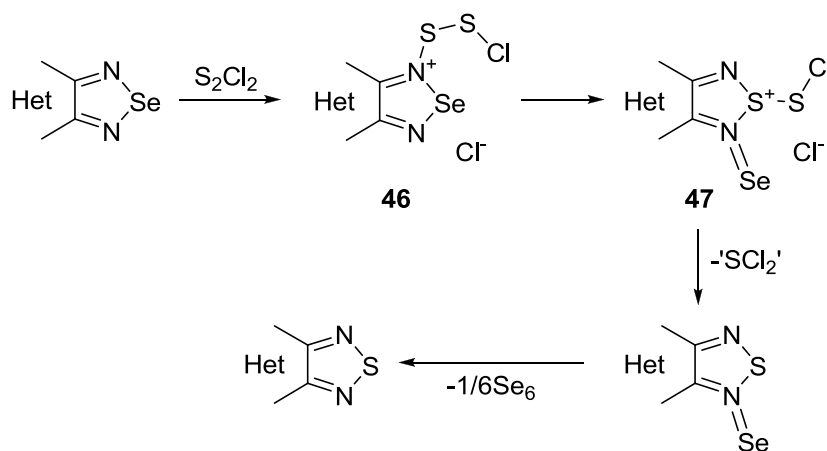


Схема 41

Ключевой стадией этого процесса, по-видимому, является сульфуризация 1,2,5-селенадиазольного кольца по атому азота с образованием интермедиата **46**. Электроноакцепторное влияние азотсодержащего гетероцикла, конденсированного с 1,2,5-селенадиазолом, вероятно, способствует протеканию рециклизации в интермедиат **47**, последовательное отщепление от которого термодинамически стабильных молекул SCl_2 и элементарного селена приводит к конечному 1,2,5-тиадиазолу.

С целью изучения возможности получения ароматических производных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиперазинов, аналогичных трициклу **4**, мы вводили полученные 1,2,5-селенадиазолопиперазины **35**, **36** и **40** в реакцию с монохлоридом серы в хлороформе в присутствии пиридина (схема 42).

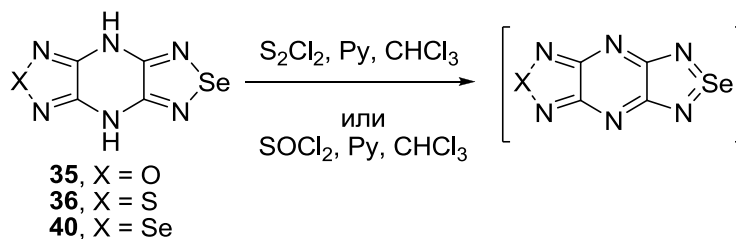


Схема 42

Оказалось, что реакция с двукратным избытком реагента при комнатной температуре не идет, а при кипячении реакционной смеси наблюдается образование продуктов замещения атомов кислорода и селена в 1,2,5-окса- и 1,2,5-селенадиазолах на серу с получением трицикла **18**. Обработка исходных соединений другим окислителем – хлористым тионилем, успешно проявившим себя при окислении бис(тиадиазоло)пиперазина **18**, в данных случаях также не привела к ароматизации пиперазинового кольца. Причина, вероятно, заключается в том, что атом кислорода 4,8-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиперазина **35** препятствует образованию общей ароматической системы, подобно соединению **2n**, содержащему 1,2,5-окса- и 1,2,5-тиадиазольные кольца. В случае производных **36** и **40** ароматизация возможна в силу способности атомов серы и селена к формированию гипервалентных связей. Однако образующиеся ароматические аналоги оказались неустойчивыми и быстро восстанавливаются под действием влаги воздуха до соответствующих пиперазиновых производных при выделении из реакционных смесей. Низкая стабильность этих соединений снижает возможности их потенциального применения в качестве источников анион-радикалов.

Таким образом, нами была открыта еще одна интересная способность монохлорида серы замещать атом селена в 1,2,5-селенадиазолах на атом серы с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов.

2.6. Анион-радикалы, анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда, полученные на основе синтезированных соединений

В результате проведенного исследования нами были разработаны удобные одностадийные методы синтеза ряда ранее неизвестных или труднодоступных 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с азотсодержащими гетероциклами, а также бензоконденсированных 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов. Разработанные методы позволили

получить многие из этих соединений в количестве нескольких граммов, достаточном для дальнейших исследований с целью синтеза на их основе анион-радикальных солей (АРС) и комплексов с переносом заряда (КПЗ). АРС и КПЗ представляют интерес как перспективные компоненты магнитных и электропроводных функциональных молекулярных материалов для электроники и спинтроники. Синтезированные нами соединения, которые были переданы в лабораторию гетероциклических соединений НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН для проведения дальнейших исследований, представлены на рис. 12.

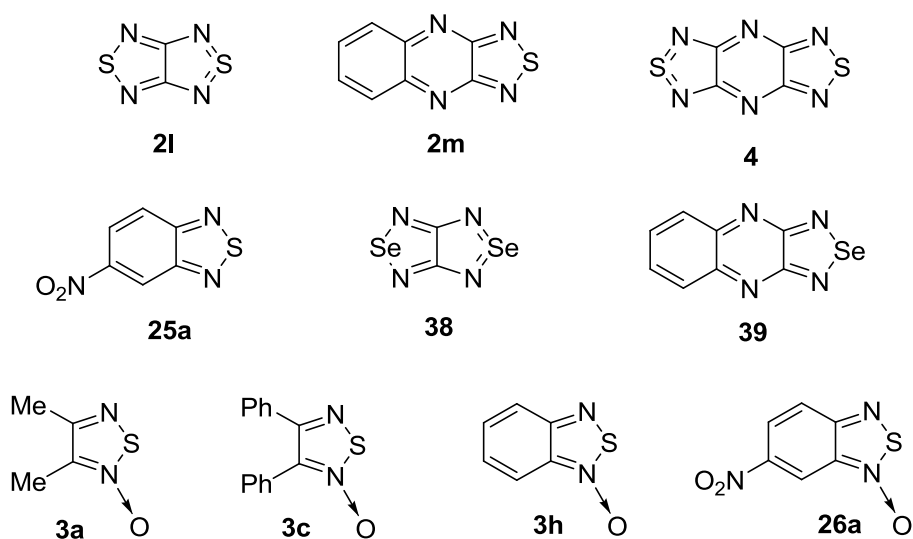


Рис. 12. Синтезированные соединения – перспективные электроноакцепторные компоненты АРС и КПЗ

В настоящее время нашими коллегами под руководством д. х. н. А. В. Зибарева получены первые результаты исследования ставшего легкодоступным благодаря разработанным нами методам [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **2l**, обладающего высоким сродством к электрону,¹⁰⁹ в качестве органического акцептора в реакциях с различными донорами π -электронов. При использовании в качестве донора π -электронов тетрагидрафульвалена **48**¹⁷⁴ был синтезирован КПЗ **48·2l** состава 1:1 в виде термически стабильных монокристаллов, проявивших полупроводниковые и фотополупроводниковые свойства (рис. 13) – при облучении эквивалентом солнечного света его электропроводность существенно возрастает.¹⁵⁷

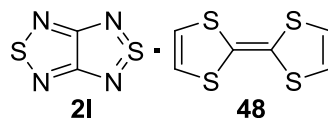


Рис. 13. Комплекс **48·21** – первый пример КПЗ между тетраафульваленом и 1,2,5-тиадиазолами

По данным РСА комплекс **48·21** имеет слоистую структуру, каждый из слоев которой содержит как донорные, так и акцепторные молекулы (Рис. 14).

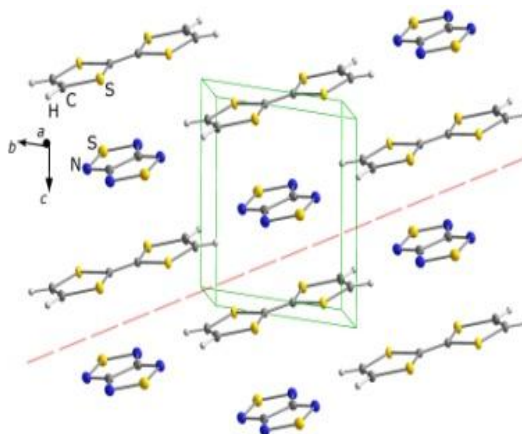


Рис. 14. Кристаллическая структура комплекса **48·21**

Полученный комплекс является первым примером КПЗ на основе 1,2,5-тиадиазола и тетраафульвалена **48**. Его фотопроводимость свидетельствует о перспективности дальнейших исследований в этом направлении с целью создания новых молекулярных материалов для фотовольтаики.

Восстановление бицикла **21** с помощью сэндвичевых соединений хрома (II), таких как бис(пентаметилциклопентадиенил)хром (CrCp^*_2) и бис(толил)хром (CrTol_2), позволило получить новые гетероспиновые (т.е. с парамагнитным как катионом, так и анионом) АРС **49** ($S_1 = 3/2$, $S_2 = 1/2$) и **50** ($S_1 = 1/2$, $S_2 = 1/2$), соответственно, структура которых была доказана данными РСА (рис. 15).^{175,176}

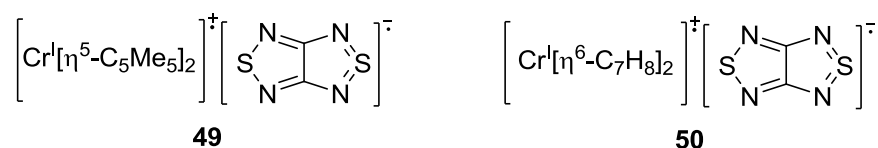


Рис. 15. Строение гетероспиновых АРС **49** и **50**

Кристаллическая структура соли **49** состоит из слоев, содержащих катионы и анионы, попарно связанные в стопки (рис. 16). В кристаллической упаковке соли **50** стопки катионов и анионов чередуются между собой (рис. 17). Образующиеся соли показали высокую термическую стабильность, однако разлагались под действием влаги воздуха. Экспериментальное и теоретическое изучение магнитных свойств этих солей в температурном интервале 3-300 К выявило антиферромагнитные ($\uparrow\downarrow$) взаимодействия в их спиновых системах.

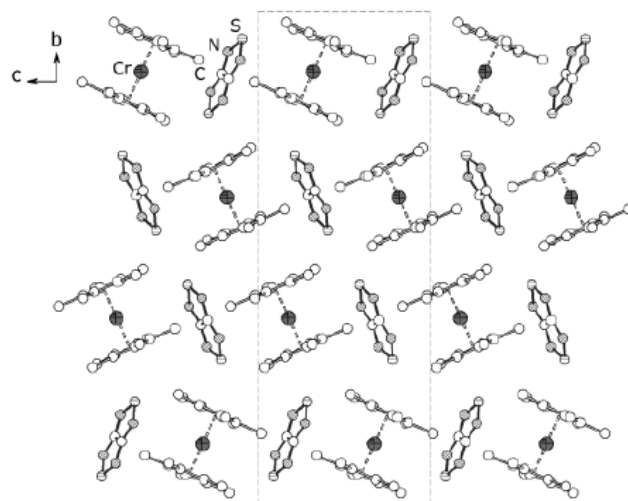
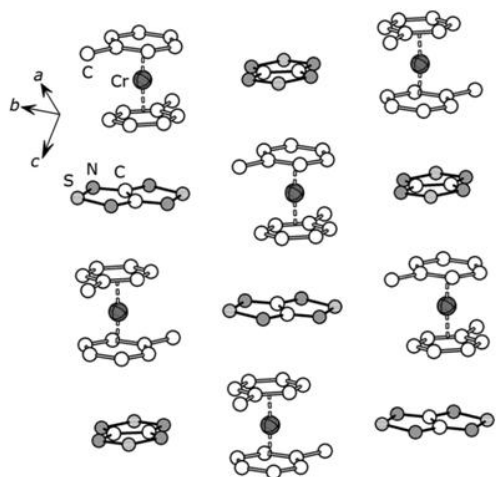


Рис. 16. Кристаллическая структура соли **49**

Рис. 17. Кристаллическая структура соли **50**

С целью возможности получения других АРС на основе этих веществ в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было изучено электрохимическое восстановление (ЭХВ) синтезированных нами соединений: 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3a**, 3,4-дифенил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3c**, а также 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов **3h** и **26a**.

Было показано, что ЦВА 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **3h** характеризуется двумя далеко отстоящими друг от друга пиками восстановления 1С и 2С в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.8$ В (рис. 17, кривая 1). Пик 1С является необратимым, а пики 2С и 2А соответствуют обратимым одноэлектронным процессам. Потенциал пика 2С ($E_p^{2C} = -1.54$ В) соответствует литературному значению потенциала обратимого одноэлектронного восстановления тиадиазола **2h** (рис. 17, кривая 2).^{174,177} Этот факт свидетельствует о том, что в ходе электрохимического восстановления *N*-оксида **3h** наблюдается неизвестное ранее отщепление экзоциклического атома кислорода и образование соответствующего 2,1,3-бензотиадиазола **2h**.

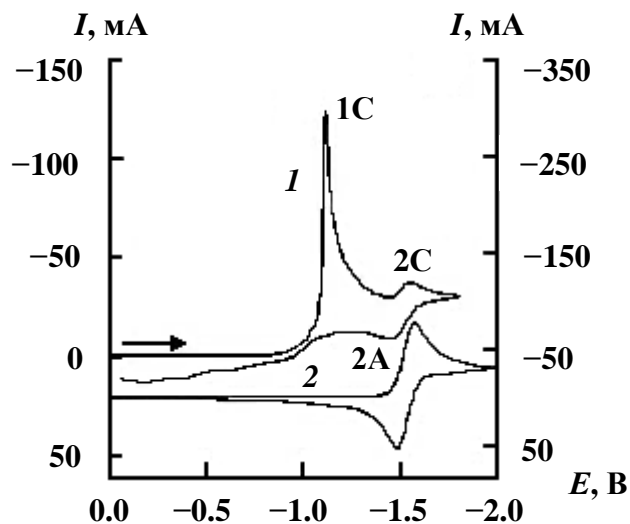


Рис. 17. ЦВА соединения **3h** в MeCN ($\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.8 \text{ В}$ (кривая *1*, левая ось) и соединения **2h** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -2.0 \text{ В}$ (кривая *2*, правая ось). Начало и направление развертки указано стрелкой

Восстановление соединения **3h** при потенциале E_p^{2C} приводит к образованию парамагнитного продукта, чей спектр ЭПР совпадает с описанным в литературе спектром AP, полученного из соединения **2h** (рис. 18).¹⁷⁷

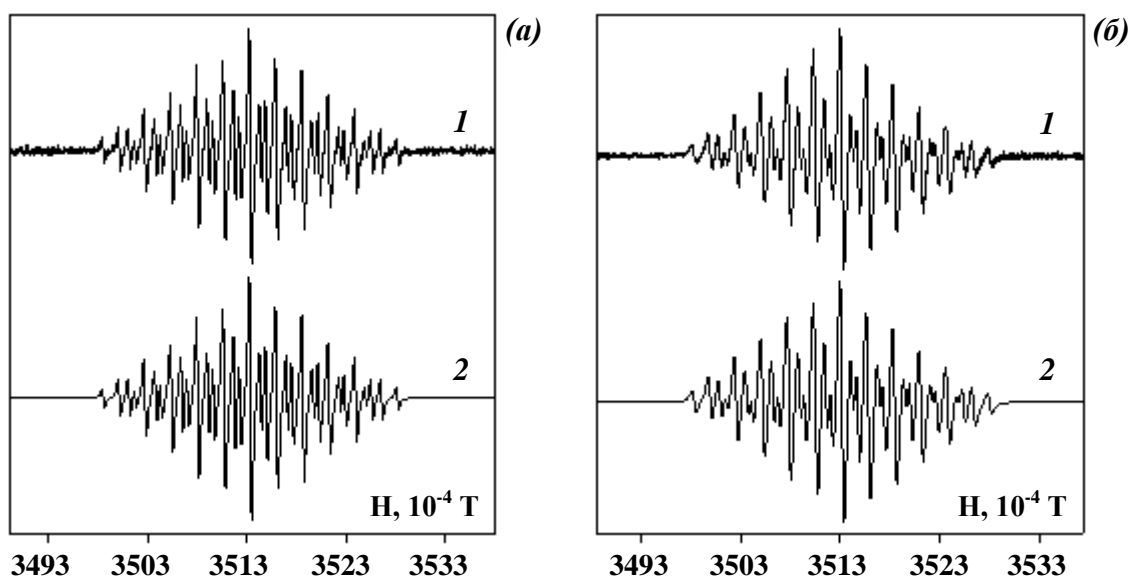


Рис. 18. Экспериментальный (кривая *1*) и моделированный (кривая *2*) спектры ЭПР AP, полученных электрохимическим восстановлением соединения **3h** (слева) и аутентичного образца **2h** (справа) при потенциале -1.65 В

При ЭХВ 6-нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26a** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.1$ В происходит обратимый двухэлектронный процесс (рис. 19, кривая 1), аналогичный ЭХВ соединения **3h** (рис. 17). Потенциалы пиков восстановления и окисления *N*-оксида **26a** 2А и 2С равны соответствующим потенциалам пиков кривой ЦВА для 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a**, полученной в условиях ЭХВ (рис. 19, кривая 2).

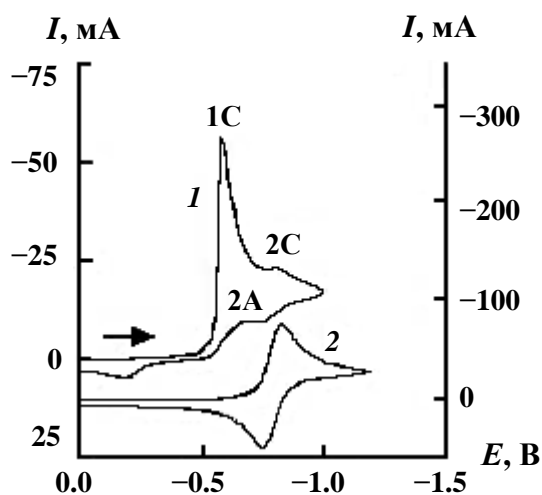


Рис. 19. ЦВА соединения **26a** в MeCN ($\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.1$ В (кривая 1, левая ось) и соединения **25a** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.3$ В (кривая 2, правая ось)

ЭХВ соединения **26a** при потенциале пика 2С (E_p^{2C}) приводит к образованию парамагнитного продукта, спектр ЭПР которого приведен на рисунке 20 и идентичен спектру ЭПР AP, полученного из заведомого образца **25a**.

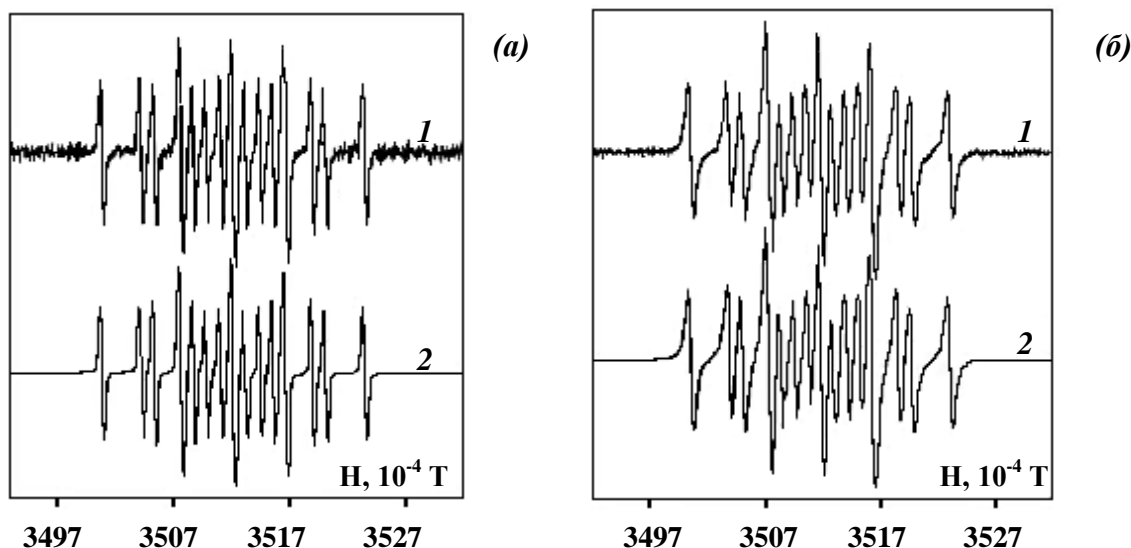


Рис. 20. Экспериментальный (кривая 1) и моделированный (кривая 2) спектры ЭПР AP, полученных электрохимическим восстановлением соединений **26a** (а) и заведомого образца **25a** (б) при потенциале -0.85 В

При изучении ЦВА моноциклических 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов **3a** и **3c** были обнаружены электрохимические свойства, отличные от свойств бензоконденсированных производных. Вольтамперограммы ЭХВ моноциклических *N*-оксидов **3a** и **3c** имеют пики необратимого восстановления 1С (рис. 21, 22).

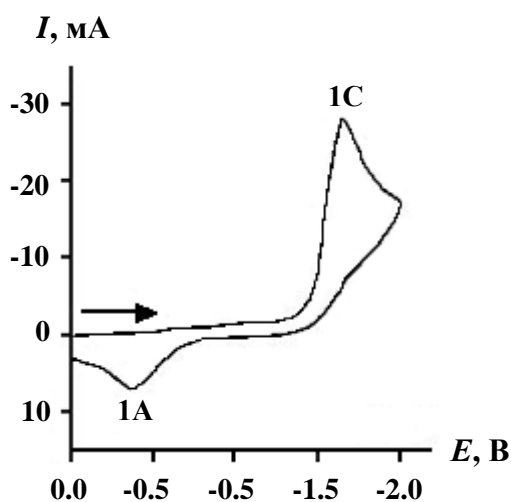


Рис. 21. ЦВА соединения **3a** в отрицательном диапазоне развертки потенциала в MeCN ($\nu = 0.1$ В·с $^{-1}$)

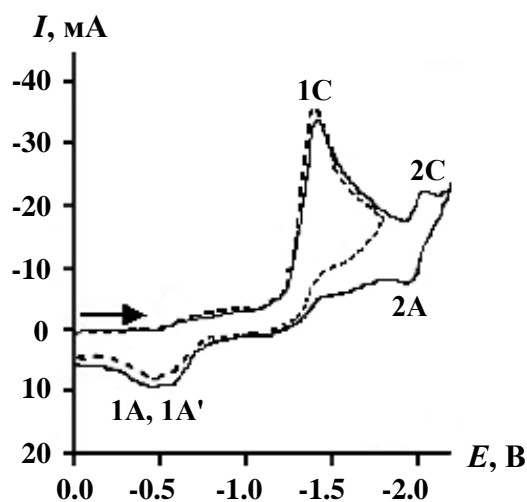


Рис. 22. ЦВА соединения **3c** в диапазоне развертки потенциала $0 > E > -1.8$ В (пунктирная линия) и $0 > E > -2.4$ В (сплошная линия) в MeCN ($\nu = 0.1$ В·с $^{-1}$)

В то же время, было обнаружено, что при увеличении диапазона развертки потенциала на ЦВА соединения **3с** появляются также пики 2С-2А, соответствующие обратимому одноэлектронному процессу (рис. 22). Пик 2С на ЦВА соединения **3с** обусловлен, вероятно, промежуточным образованием 3,4-дифенил-1,2,5-тиадиазола **2с**, который при наложении соответствующего потенциала восстанавливается в свой АР. Однако попытки зафиксировать АР с помощью спектроскопии ЭПР при потенциале E_p^{2C} оказались безуспешными. Следует отметить, что в ЦВА соединения **3а** пики 2С-2А не наблюдались. Пики окисления 1А и 1А' в анодной части ЦВА соответствуют, вероятно, окислению продуктов ЭХВ, образующихся на первой стадии восстановления соединений **3а** и **3с**.

Таким образом, было установлено, что 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксиды **3h** и **26a** в условиях ЭХВ подвергаются не наблюдавшемуся ранее необратимому двухэлектронному дезоксигенированию до соответствующих 2,1,3-бензотиадиазолов, образование которых в виде их АР было зафиксировано методом ЭПР. Для моноциклических 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов **3а** и **3с** никакие парамагнитные продукты в условиях ЭХВ детектированы не были.

В настоящее время работа по изучению химического восстановления полученных в работе 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов с помощью сэндвичевых соединений переходных металлов с целью выделения стабильных ион-радикальных солей активно продолжается.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N регистрировали на приборах Bruker AM-300 (300 МГц, 75 МГц и 22 МГц, соответственно) в CDCl_3 , ацетоне- d_6 или DMCO-d_6 . Температуры плавления определяли на столике Кофлера со скоростью нагревания в точке плавления 4°C в минуту. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord M80. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT INCOS 50 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации электронов 70 ЭВ. Масс спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре 3200 V) ионах. Диапазон сканирования масс — m/z 50 — 3000 Д, калибровка — внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, метаноле или воде, скорость потока — 3 мкл/мин. Газ-распылитель — азот (4 л/мин), температура интерфейса — 180°C . Элементный анализ на C, H, N проводили на приборе Perkin-Elmer C,H,N-Analyser. Контроль за ходом процессов и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Merck TLC Silicagel 60 F₂₅₄ 10×15, в качестве элюента использовали, петролейный эфир, хлористый метилен, этилацетат и их смеси. Полученные в работе соединения выделяли методом препаративной хроматографии на колонке с использованием силикагеля Merck 60.

Рентгеноструктурное исследование

Рентгеноструктурное исследование соединений **3a** и **15** проведены в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН к. х. н., с. н. с. Нелюбиной Ю. В.; исследование соединения **2m** проведено в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН д. х. н., с. н. с. Багрянской И. Ю.; исследование соединений **25a** и **26a** проведены в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН д. х. н., вед. н. с. Гатиловым Ю. В.; соединения **3h** проведено в лаборатории молекулярных структур (University of St. Andrews, UK) проф. А. М. Z. Slawin.

Циклическая вольтамперометрия и ЭПР-спектроскопия

Исследование электрохимических свойств и регистрация ЭПР-спектров соединений **3a**, **3c**, **3h** и **26a** проведено в НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН к. х. н., с. н. с. Васильевой Н. В. и к. х. н., н. с. Иртеговой И. Г.

Получение исходных соединений

Исходные вицинальные диоксимы **1a**, **b**, **d**, **l** и нитроанилины **23a**, **c** являются коммерчески доступными соединениями. Вицинальные диоксимы **1c**,¹⁷⁸ **e-g**,¹⁷⁹ **h**,^{180,181} **i**,¹⁸² **j**,⁵⁸ **k**,¹⁸³ **m**,¹⁸⁴ **n**,¹⁸⁵ вицинальные диамины **8a**,¹⁸⁶ **8b**,¹⁸⁷ **21**,¹⁴⁹ **33**,¹⁸⁸ аминонитропроизводные **10**,¹⁸⁹ **23b**,¹⁹⁰ и 4,8-дигидробис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин **19**¹⁹¹ синтезированы по опубликованным методикам.

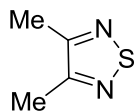
3.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов

3.1.1. Синтез 1,2,5-тиадиазолов

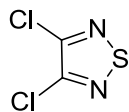
Общая методика

К раствору вицинального диоксима **1** (2.0 ммоль) и пиридина (0.80 мл, 10.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.64 мл, 8.0 ммоль) при температуре -25 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и выдерживали либо кипятили в течение указанного времени. Образующийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлористом метилене (30 мл), промывали водой, сушили над MgSO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метилен и их смесь).

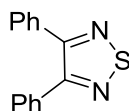
3,4-Диметил-1,2,5-тиадиазол **2a**



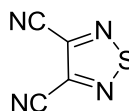
Выход 132 мг (58%), бесцветное масло.¹⁹² $R_f = 0.65$ (CH₂Cl₂). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹²

3,4-Дихлор-1,2,5-тиадиазол 2b

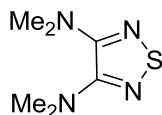
Выход 240 мг (78%), бесцветное масло.³⁴ $R_f = 0.55$ (гексан). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.³⁴

3,4-Дифенил-1,2,5-тиадиазол 2c

Выход 361 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 85-87 °С, лит. данные: т. пл. 83-84 °С.⁵⁸ $R_f = 0.70$ (CH_2Cl_2). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.⁵⁸

1,2,5-Тиадиазол-3,4-дикарбонитрил 2d

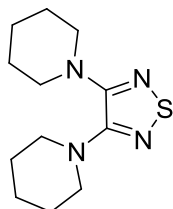
Выход 174 мг (64%), бесцветное масло, т. кип. 48-50, лит. данные: 50-51 °С.¹⁹³ $R_f = 0.40$ (CH_2Cl_2). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹³

***N,N,N',N'*-Тетраметил-1,2,5-тиадиазол-3,4-диамин 2e**

Выход 220 мг (63%), бесцветное масло. $R_f = 0.60$ (CH_2Cl_2). Найдено (%): С 41.92; Н 6.89; N 32.47; S 19.08. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено (%): С 41.84; Н 7.02; N 32.53; S 18.62. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.95 (12H, с, 4 CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 154.9 (четвертичный С);

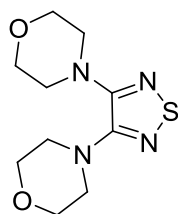
40.2 (CH₃). ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 2954, 2856 (C–H), 1509, 1448, 1254, 1182. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172 (M^+ , 100); 102 (36); 46 (23). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 172.0784. Вычислено: C₆H₁₂N₄S (M)⁺ 172.0777.

3,4-Ди(пиперидин-1-ил)-1,2,5-тиадиазол 2f

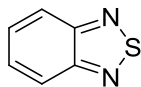


Выход 323 мг (64%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 66-69 °С. $R_f = 0.47$ (CH₂Cl₂). Найдено (%): С, 57.18; Н, 7.84; N, 22.15; S, 12.83. C₁₂H₂₀N₄S. Вычислено (%): С, 57.10; Н, 7.99; N, 22.20; S, 12.71. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д.): 3.31 (8H, м, 4CH₂); 1.66 (12H, м, 6CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 154.6 (четвертичный С); 48.8; 25.7; 24.4 (3 CH₂). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 2933, 2849 (C–H), 1508, 1447, 1238, 1116, 854. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 (M^+ , 80), 219 (30); 84 (75); 55 (54); 41 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 253.1482. Вычислено: C₁₂H₂₁N₄S ($M+H$)⁺ 253.1481.

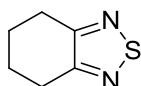
3,4-Диморфолино-1,2,5-тиадиазол 2g



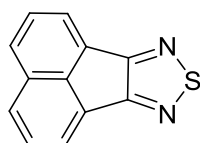
Выход 333 мг (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 94-95 °С. $R_f = 0.85$ (CH₂Cl₂/AcMe = 5:1). Найдено (%): С 46.98; Н 5.96; N 21.72; S 12.72. C₁₀H₁₆N₄O₂S. Вычислено (%): С 46.86; Н 6.29; N 21.86; S 12.51. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J , Гц): 2.94 (8H, т, 4CH₂, $J = 3.0$); 2.82 (8H, т, 4CH₂, $J = 3.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 153.5 (четвертичный С); 66.5; 48.4 (2 CH₂). ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 2925, 2858 (C–H), 1508, 1448, 1254, 1116. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (M^+ , 100); 140 (35); 97 (66); 85 (78); 69 (81); 55 (84). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 256.0984. Вычислено: C₁₀H₁₆N₄O₂S (M)⁺ 256.0988.

2,1,3-Бензотиадиазол 2h

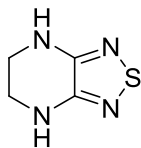
Выход 180 мг (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 41-42 °С, лит. данные: 43-44 °С.⁵⁸ $R_f = 0.75$ (CH_2Cl_2). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.⁵⁸

4,5,6,7-Тetraгидро-2,1,3-бензотиадиазол 2i

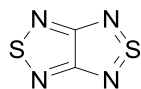
Выход 151 мг (54%), бесцветное масло.³⁴ $R_f = 0.35$ (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 2.95 (4H, м, 2CH_2); 1.94 (4H, м, 2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 160.0 (четвертичный C); 28.0; 23.11 (2 CH_2). Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 140 (M^+ , 50); 85 (35); 57 (100).

Аценафто[1,2-с][1,2,5]тиадиазол 2j

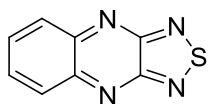
Выход 298 мг (71%), желтые кристаллы, т. пл. 130-131 °С, лит. данные: 132-133 °С.⁵⁸ $R_f = 0.70$ (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 8.15 (2H, д, 2CH , $J = 9.0$); 8.02 (2H, д, 2CH , $J = 9.0$); 7.75 (2H, т, 2CH , $J = 9.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 165.8; 141.4; 131.0; 129.2 (4 четвертичных C); 128.2; 127.0; 122.4 (3 CH). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2923, 2853 (C-H), 1571, 1360, 1014, 829, 762. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 210 (M^+ , 95); 178 (100); 152 (20); 126 (8).

4,5,6,7-Тетрагидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразин 2к

Выход 182 мг (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161-162 °С. $R_f = 0.45$ (CH_2Cl_2). Найдено (%): С 33.91; Н 4.03; N 39.31; S 23.12. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$. Вычислено (%): С 33.79; Н 4.25; N 39.40; S 22.55. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 5.16 (2H, м, 2NH); 3.50 (4H, м, 2 CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 146.7 (четвертичный С); 41.0 (CH_2). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3244 (N–H), 2856 (C–H), 1556, 1324, 808. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 142 (M^+ , 100); 88 (15); 55 (18); 46 (32).

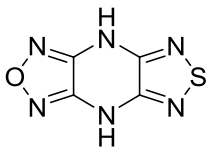
[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол 2l из диаминоглиоксима 1l

Выход 236 мг (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 113-116 °С, лит. данные: 116-118 °С.¹⁵⁷ $R_f = 0.55$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 2:1$). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁵⁷

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин 2m

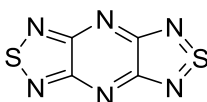
Выход 275 мг (73%), желтые кристаллы, т. пл. 195-197 °С, лит. данные: 199.5-200.5 °С.¹⁹³ $R_f = 0.55$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcMe} = 5:1$). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹³

4,8-Дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин **2n**



Выход 317 мг (87%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 302-306 °С, лит. данные: >260 °С.¹⁹⁴ Спектр ЯМР ¹Н соответствует описанному в литературе.¹⁹⁴ Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆, δ, м. д.): 146.9; 143.7 (2 четвертичных С). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3168 (N–H), 3094, 1656, 1597, 1323, 1009, 767. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I_{отн}, %): 182 (M⁺, 100); 152 (45), 73 (26), 53 (60).

Бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин **4**



К раствору диоксима (5*Z*,6*Z*)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6(4*H*,7*H*)-диона **1n** (2.0 ммоль) и пиридина (1.30 мл, 16.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.96 мл, 12.0 ммоль) при температуре -25 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и кипятили в течение 6 часов. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и гексаном. Выход 334 мг (85%), желтые кристаллы, т. пл. 320-322 °С (323-329 °С).¹⁵⁰ R_f = 0.15 (CH₂Cl₂/AcMe = 3:1). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 1331, 940, 930, 519. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I_{отн}, %): 196 (M⁺, 80); 104 (8); 46 (100).

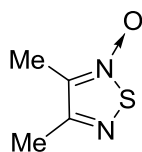
3.1.2. Синтез 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксидов

Общая методика

К раствору вицинального диоксима **1** (2.0 ммоль) и пиридина (0.40 мл, 5.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.32 мл, 4.0 ммоль) при температуре -25 °С. Реакционную смесь перемешивали при необходимой температуре в течение указанного в таблице 4 времени. Затем

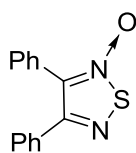
прибавляли охлажденный до 0 °С 10%-ый водный раствор муравьиной кислоты (0.30 мл, 1.0 ммоль), осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток после упаривания очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метилен и их смесь).

3,4-Диметил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксид 3а

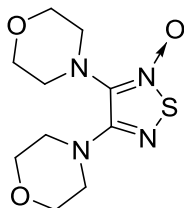


Выход 138 мг (53%), бесцветные кристаллы, т. пл. 78-79 °С. $R_f = 0.35$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcMe} = 5:1$). Найдено (%): С 36.29; Н 4.57; N 21.39; S 24.81. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено (%): С 36.41; Н 4.65; N 21.52; S 24.63. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.47 (3H, с, CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 156.8; 141.3 (2 четвертичных С); 18.6; 10.8 (2 CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м. д.): -32.8 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2925, 2855 (C–H), 1731, 1463, 1358 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$), 1275, 1121 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$). Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 130 (M^+ , 100); 114 (M^+-O , 25); 89 (25); 73 (75). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 131.0274. Вычислено: $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{OS} (\text{M}+\text{H})^+$ 131.0278.

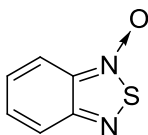
3,4-Дифенил-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксид 3с



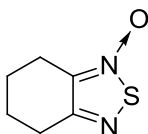
Выход 386 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 122-123 °С, лит. данные: 124 °С.⁵⁸ $R_f = 0.75$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcMe} = 5:1$). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.⁵⁸

3,4-Диморфолино-1,2,5-тиадиазол-*N*-оксид 3g

Выход 305 мг (56%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 88-89 °С. $R_f = 0.40$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcMe} = 5:1$). Найдено (%): С 44.82; Н 5.53; N 20.23; S 12.02. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено (%): С 44.10; Н 5.92; N 20.57; S 11.77. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 3.82 (8H, т, 4CH_2 , $J = 3.0$); 3.39 (8H, т, 4CH_2 , $J = 3.0$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 153.5; 127.4 (2 четвертичных С); 66.1; 48.4 (2 CH_2). ИК спектр (КВг, ν , cm^{-1}): 2953, 2860 (С–Н), 1655, 1448, 1346 (N→O), 1253, 1115 (N→O). Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 (M^+ , 10); 256 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 53); 160 (45); 113 (62); 86 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 273.1018. Вычислено: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 273.1021.

2,1,3-Бензотиадиазол-*N*-оксид 3h

Выход 304 мг (76%), желтые кристаллы, т. пл. 78-79 °С, лит. данные: 78-80 °С.⁵⁸ $R_f = 0.35$ (CH_2Cl_2). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.⁵⁸

4,5,6,7-Тetraгидро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксид 3i

Выход 150 мг (48%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 109-110 °С. $R_f = 0.40$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcMe} = 5:1$). Найдено (%): С 46.26; Н 5.01; N 17.83; S 21.02. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено (%): С 46.13; Н 5.16; N 17.93; S 20.53. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.84 (2H, м, CH_2); 2.75 (2H, м, CH_2); 1.89

(4H, м, 2CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 158.7; 141.8 (2 четвертичных C); 29.7; 23.57; 22.16; 21.21 (4 CH₂). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 2924, 2854 (C–H), 1449, 1364 (N→O), 1104 (N→O). Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I_{отн}, %): 156 (M⁺, 100); 140 (M⁺ – O, 8); 55 (35). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 157.0427. Вычислено: C₆H₉N₂OS (M+H)⁺ 157.0430.

3.1.3. Превращение *N*-оксидов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы

Общая методика

К раствору 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксида **3** (0.5 ммоль) и пиридина (0.12 мл, 1.5 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.08 мл, 1.0 ммоль) S₂Cl₂ при температуре -25 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и кипятили до полного исчезновения исходного соединения. Образующийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлористом метиле (20 мл), промывали водой, сушили над MgSO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метилен и их смесь).

3,4-Диметил-1,2,5-тиадиазол **2a**

Время кипячения – 0.5 часа. Выход 55 мг (97%).

3,4-Дифенил-1,2,5-тиадиазол **2c**

Время кипячения – 3 часа. Выход 106 мг (89%).

3,4-Диморфолино-1,2,5-тиадиазол **2g**

Реакция протекает до конца за 0.5 часа при комнатной температуре. Выход 118 мг (92%).

2,1,3-Бензотиадиазол **2h**

Время кипячения – 3 часа. Выход 60 мг (88%).

4,5,6,7-Тетрагидро-2,1,3-бензотиадиазол **2i**

Время кипячения – 0.5 часа. Выход 60 мг (75%).

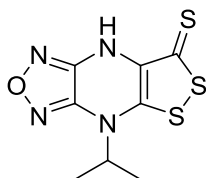
3.2. Реакции производных 1,2,5-оксадиазолов с монохлоридом серы

3.2.1. Моноциклические 3,4-дизамещенные 1,2,5-оксадиазолы

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазол 2l из 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола 8a

К раствору 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола **8a** (2.0 ммоль) и пиридина (0.64 мл, 8.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.48 мл, 6.0 ммоль) при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры, выдерживали в течение 16 часов, затем кипятили 7 часов. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлористом метиле (30 мл), промывали водой, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток обрабатывали горячим петролейным эфиром. Выход 240 мг (83%).

4-Изопропил-4H-[1,2]дитиоло[4,3-е][1,2,5]оксадиазоло-[3,4-б]пиазин-7(8H)-тион 15



К раствору 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазола **8d** (184 мг, 1.0 ммоль) в ДМФА (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.24 мл, 3.0 ммоль) при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и нагревали при $100\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 часа. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду со льдом (50 мл), экстрагировали хлористым метилом, промывали водой и сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлористый метиле). Выход 117 мг (43%), оранжевые кристаллы, т. пл. $193\text{--}194\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.42$ (CH_2Cl_2). Найдено (%): С, 35.41; Н, 3.08; N, 20.65; S, 35.01. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}_3$. Вычислено (%): С, 35.28; Н, 2.96; N, 20.57; S, 35.32. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 8.23 (1H, с, NH); 4.41 (1H, септ, CH, $J = 6.6$); 1.62 (6H, д, CH_3 , $J = 6.6$). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 206.8 (C=S); 188.3; 158.7; 147.3; 131.2 (4 четвертичных C);

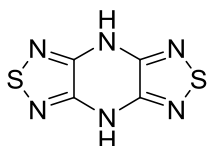
58.5 (CH); 19.5 (CH₃). ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3177 (NH), 2972, 2927 (CH), 1636, 1534, 1451, 1301, 1100, 1038, 835, 713. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 (M^+ , 30), 200 (100), 64 (47). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 272.9934. Вычислено: C₈H₉N₄OS₃ ($M+H$)⁺ 272.9938.

3.2.2. Реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов с монохлоридом серы

Общая методика

К суспензии трициклического соединения **17**, **18** или **2n** (1.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона добавляли приведенное в таблице 6 количество пиридина. Реакционную смесь охлаждали до -25 °С и при перемешивании добавляли по каплям необходимое количество монохлорида серы (см. таблицу 6). Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и выдерживали либо кипятили в течение указанного времени. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и гексаном. Выходы полученных соединений приведены в таблице 6, спектральные характеристики соединений **2n** и **4** приведены выше.

4,8-Дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин **18**



Выход 164 мг (83%), бежевые кристаллы, т. пл. > 350 °С. $R_f = 0.10$ (CH₂Cl₂/AcMe = 3:1). Найдено (%): С, 24.38; Н, 0.98; N, 42.26; S, 32.38. C₄H₂N₆S₂. Вычислено (%): С, 24.24; Н, 1.02; N, 42.40; S, 32.35. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 10.11 (2H, с, NH). ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 155.1; 142.8 (2 четвертичных С). ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3136 (N–H), 1628, 1334, 941, 520. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 198 (M^+ , 100), 171 (14), 46 (9). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 220.9850. Вычислено: C₄H₂N₆S₂Na ($M+Na$)⁺ 220.9675.

Синтез 4,8-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина 2n из [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-диамина 19

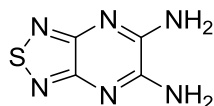
К раствору [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-диамина **19** (304 мг, 2.0 ммоль) в диметилформамиде (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.64 мл, 8.0 ммоль) при температуре -5 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и выдерживали при перемешивании 3 часа. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду со льдом (50 мл), экстрагировали хлористым метиленом, промывали водой и сушили над MgSO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток суспензировали в кипящем гексане, отфильтровывали и промывали гексаном. Выход 290 мг (80%).

Синтез бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина 4 из 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина 18 под действием хлористого тионила

К суспензии 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **18** (99 мг, 0.5 ммоль) в сухом хлороформе (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли пиридин (0.15 мл, 2.0 ммоль), затем охлаждали до -5 °С и по каплям добавляли хлористый сульфурил (0.15 мл, 2.0 ммоль) при этой температуре. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры, выдерживали 2 часа. Образующийся красный осадок отфильтровывали, промывали сухим хлороформом, сушили под вакуумом. Выход 89 мг (91%).

3.2.3. Гидролиз 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина

Синтез [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразино-5,6-диамина 20



4,8-Дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин **18** (98 мг, 0.5 ммоль) выдерживали при перемешивании в водном ацетонитриле (10 мл, 10% воды по массе) при 60 °С в течение 4 часов. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой, горячим

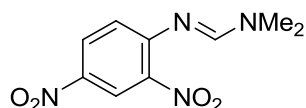
гексаном и сушили на воздухе. Выход 76 мг (95%), бежевые кристаллы, т. пл. 194-196 °С. Найдено (%): С, 28.63; Н, 2.09; N, 49.53; S, 19.75. С₄Н₄N₆S. Вычислено (%): С, 28.57; Н, 2.40; N, 49.97; S, 19.07. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м. д.): 7.59 (4H, с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ, м. д.): 150.9, 149.4 (2 четвертичных С). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3405, 3124 (N-H), 1656, 1531, 1491, 1337, 756. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 168 (M⁺, 100); 141 (40); 105 (30); 74 (45); 57 (63). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 169.0292. Вычислено: С₄Н₅N₆S (M+H)⁺ 169.0291.

3.3. Реакции вицинальных аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы

Синтез [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **21** из 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21**

К раствору 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазола **21** (2.0 ммоль) и пиридина (0.64 мл, 8.0 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.48 мл, 6.0 ммоль) при температуре -5 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры, выдерживали в течение 16 часов, затем кипятили 7 часов. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлористом метиле (30 мл), промывали водой, сушили над MgSO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метил/петролейный эфир = 1:1). Выход 141 мг (49%).

N'-(2,4-Динитрофенил)-*N,N*-диметилимидоформамид **24**



К раствору 2,4-динитроанилина **23a** (366 мг, 2.0 ммоль) в диметилформамиде (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.48 мл, 6.0 ммоль) при температуре -5 °С. Реакционную смесь выдерживали при температуре 85 °С 1 час,

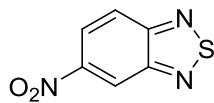
затем охлаждали, выливали в воду со льдом (30 мл), экстрагировали хлористым метиленом, промывали водой и сушили над $MgSO_4$. Растворитель упаривали при пониженном давлении, Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир/хлористый метилен = 1:1). Выход 285 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 106-107 °С, лит. данные: 107-108 °С.¹⁹⁵ $R_f = 0.85$ (CH_2Cl_2 /гексан = 3:1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹⁵

3.3.1. Синтез 2,1,3-бензотиадиазолов

Общая методика

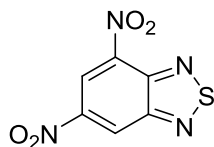
К раствору нитроанилина **23** (2.0 ммоль) и пиридина (см. таблицы 7 и 8) в абсолютном ацетонитриле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям указанное в таблицах 7 и 8 количество монохлорида серы при температуре -25 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и кипятили в течение указанного времени. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метилен и их смесь).

5-Нитро-2,1,3-бензотиадиазол **25a**



Выход 120 мг (33%), бесцветные кристаллы, т. пл. 126-127 °С, лит. данные: 128 °С.¹⁹⁶ $R_f = 0.75$ (CH_2Cl_2 /гексан = 3:1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹⁶

4,6-Динитро-2,1,3-бензотиадиазол 25b



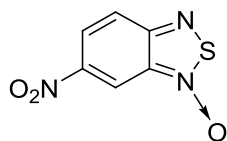
Выход 167 мг (37%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 127-128 °С, лит. данные: 136-138 °С.¹⁹⁷ $R_f = 0.60$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 3:1$). Найдено (%): С, 31.93; Н, 0.71; N, 24.62. $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено (%): С, 31.86; Н, 0.89; N, 24.77. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 9.37 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$); 9.33 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 155.2; 148.4; 147.1; 139.7 (4 четвертичных C); 125.4; 121.1 (2 CH). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (M^+ , 65), 92 (25), 83 (30), 64 (15), 46 (15), 30 (100).

3.3.2. Синтез 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов

Общая методика

К раствору нитроанилина **23** (1 ммоль) и ДАБЦО (1.12 г, 10.0 ммоль) в сухом хлороформе (15 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.80 мл, 5.0 ммоль) при температуре -30 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры, выдерживали при перемешивании 48 часов, а затем кипятили в течение 5 часов. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали и промывали хлороформом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир, хлористый метилен и их смесь).

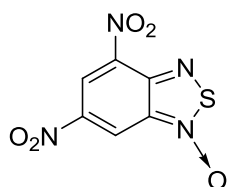
6-Нитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксид 26a



Выход 75 мг (38%), желтые кристаллы, т. пл. 149-150 °С. $R_f = 0.45$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 3:1$). Найдено (%): С, 36.67; Н, 1.46; N, 21.23. $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено (%): С, 36.55; Н, 1.53; N, 21.31.

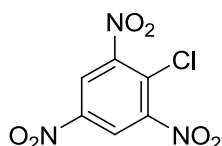
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 8.46 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$); 8.27 (1H, дд, CH, $^3J = 9.0$, $^4J = 3.0$); 8.03 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 151.2; 145.7; 138.1 (3 четвертичных C); 125.0; 124.6; 111.9 (3 CH). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м. д.): -13.1 (N \rightarrow O); -15.0 (NO_2). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3091, 2926 (C-H), 1596, 1564, 1504, 1361 (N \rightarrow O), 1335 (NO_2), 1050 (N \rightarrow O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 197 (M^+ , 65), 181 (90), 167 (40), 151 (15), 135 (80), 89 (35), 46 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 197.9989. Вычислено: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 197.9968.

4,6-Динитро-2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксид 26b



Выход 75 мг (29%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 186-187 °С. $R_f = 0.30$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 3:1$). Найдено (%): С, 29.83; Н, 0.75; N, 23.02. $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$. Вычислено (%): С, 29.76; Н, 0.83; N, 23.14. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 9.19 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$); 8.94 (1H, д, CH, $^3J = 3.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 141.6; 129.3; 124.3; 124.2 (4 четвертичных C); 121.3; 118.1 (2 CH). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м. д.): -14.4 (N \rightarrow O); -18.2 (6- NO_2); -20.1 (4- NO_2). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3071, 2923 (C-H), 1608 (C=N), 1539, 1515, 1392 (N \rightarrow O), 1332 (NO_2), 1064 (N \rightarrow O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (M^+ , 20), 226 (10), 196 (5), 64 (25), 46 (15), 30 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 197.9989. Вычислено: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 197.9968.

2-Хлор-1,3,5-тринитробензол 27b



Выход 50 мг (20%), бесцветные кристаллы, т. пл. 79-80 °С (80-81 °С).¹⁹⁸ $R_f = 0.85$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 3:1$). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁹⁸

3.3.3. Превращение *N*-оксидов в соответствующие 2,1,3-бензотиадиазолы

Общая методика химического превращения под действием монохлорида серы

К раствору 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксида **26** (0.5 ммоль) и пиридина (0.12 мл, 1.5 ммоль) в сухом хлорбензоле (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям монохлорид серы (0.08 мл, 1.0 ммоль) при температуре -5 °С. Реакционную смесь нагревали до 130 °С и выдерживали 20 минут при этой температуре. После охлаждения добавляли хлористый метилен (20 мл), промывали водой, сушили над MgSO₄. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир/хлористый метилен = 1:1). Выходы полученных 2,1,3-бензотиадиазолов **25** приведены в таблице 9.

Термолиз 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов

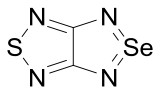
2,1,3-Бензотиадиазол-*N*-оксид **26** (0.1 ммоль) в атмосфере аргона без растворителя помещали в металлическую баню, нагретую до указанной в таблице 9 температуры, и выдерживали в течение 1 минуты. Затем охлаждали, растворяли в хлористом метиле (10 мл), не растворившийся осадок отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир/хлористый метилен = 1:1). Выход 5-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **25a** составил 78%, выход 4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазола **25b** – 67%.

3.4. Синтез 1,2,5-селенадиазолов

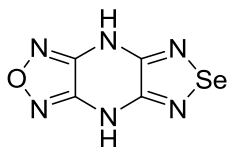
3.4.1. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из вицинальных диаминов

Общая методика

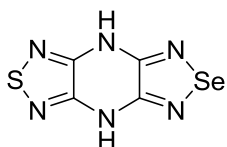
Раствор вицинального диамина (1.0 ммоль) и диоксида селена (124 мг, 1.1 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (5 мл) кипятили в атмосфере аргона в течение 4-х часов. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом.

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]селенадиазол 34

Объединенный маточный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток промывали кипящим этилацетатом (4×20 мл). Объединенный раствор этилацетата упаривали при пониженном давлении. Выход 160 мг (83%), красно-оранжевые кристаллы, т. пл. 283-286 °С (280-283 °С).¹⁷¹ $R_f = 0.60$ (CH₂Cl₂). Найдено (%): С, 12.42; N, 28.99; S, 16.92; Se, 41.67. C₂N₄SSe. Вычислено (%): С, 12.57; N, 29.32; S, 16.78; Se, 41.32. Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆, δ, м. д.): 132.9 (четвертичный С). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 1657, 1401, 1187, 912, 539. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 194 (12), 192 (M⁺, 100), 190 (90), 188 (10), 126 (35).

4,8-Дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиазин 35

Осадок сушили на воздухе и очищали перекристаллизацией из ДМФА. Выход 168 мг (73%), светло-желтые кристаллы, т. пл. > 350 °С. $R_f = 0.65$ (CH₂Cl₂/AcMe = 3:1). Найдено (%): С, 20.83; Н, 0.79; N, 36.61; Se, 34.88. C₄H₂N₆OSe. Вычислено (%): С, 20.97; Н, 0.88; N, 36.69; Se, 34.47. Спектр ЯМР ¹Н (пиридин-*d*₅, δ, м. д.): 8.03 (2Н, с, NH). Спектр ЯМР ¹³С (пиридин-*d*₅, δ, м. д.): 147.7; 146.8 (2 четвертичных С). ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3434, 3176 (N–H), 1654, 1599, 1491, 1338, 708. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 230 [M⁺] (58); 121 (100); 68 (93); 43 (69). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 227.9458. Вычислено: C₄H₂N₆O⁷⁸Se (M)⁺ 227.9455.

4,8-Дигидро-[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиазин 36

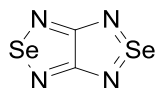
Осадок сушили на воздухе и очищали перекристаллизацией из ДМФА. Выход 230 мг (94%), светло-желтые кристаллы, т. пл. > 350 °С. Найдено (%): С, 20.12; Н, 0.76; N, 34.01; Se, 32.78. C₄H₂N₆SeS. Вычислено (%): С, 19.60; Н, 0.82; N, 34.28; S, 13.08; Se, 32.21. ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3386, 3049 (N–H), 1692, 1654, 1564, 1423, 1125, 713. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 246 (M⁺, 45); 210 (77); 123 (48); 106 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 243.9229. Вычислено: C₄H₂N₆S⁷⁸Se (M)⁺ 243.9234.

3.4.2. Синтез 1,2,5-селенадиазолов из 1,2,5-тиадиазолов

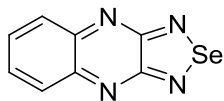
Общая методика

Суспензию исходного 1,2,5-тиадиазола (1.0 ммоль) и указанного в таблице 10 количества диоксида селена в сухом ДМФА (5 мл) выдерживают при перемешивании в атмосфере аргона при указанной в течение необходимого времени. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровывали, промывали хлористым метиленом, сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ДМФА. Выходы полученных соединений приведены в таблице 10.

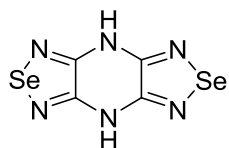
[1,2,5]Селенадиазоло[3,4-с][1,2,5]селенадиазол 38



Выход 133 мг (55%) из [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **21**, 171 мг (72%) из [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]селенадиазола **34**, желтые кристаллы, т. пл. > 350 °С. Найдено (%): С, 9.83; N, 23.02; Se, 67.15. C₂N₄Se₂. Вычислено (%): С, 10.09; N, 23.54; Se, 66.36. ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 1640 (C=N), 1067, 913, 539. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}, %): 242 (M+4, 58), 240 (M+2, 58), 238 (M⁺, 100), 236 (54), 234 (16), 174 (35), 160 (33), 158 (35), 94 (40), 80 (50). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 235.84647. Вычислено: C₂N₄⁷⁸Se₂ (M)⁺ 235.8460.

[1,2,5]Селенадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин 39

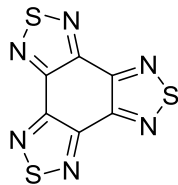
Выход 177 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 242-245 °С. Найдено (%): С, 40.65; Н, 1.52; N, 23.58; Se, 34.08. $C_2N_4Se_2$. Вычислено (%): С, 40.87; Н, 1.71; N, 23.83; Se, 33.59. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 8.15 (2H, дд, 2CH, $^2J = 3.3$; $^3J = 7.0$), 7.9 (2H, дд, 2CH, $^2J = 3.3$; $^3J = 7.0$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 156.2; 145.6 (2 четвертичных C); 133.1; 130.0 (2 CH). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1683 (C=N), 1416, 1167, 899, 756, 516. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн.}$, %): 236 (M^+ , 100); 234 (50); 198 (40); 130 (45); 42 (90). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 236.9670. Вычислено: $C_8H_5N_4^{78}Se$ ($M+H$) $^+$ 236.9674.

4,8-Дигидробис([1,2,5]селенадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин 40

Выход 232 мг (79%) из 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **18**, 262 мг (89%) из 4,8-дигидро-[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]пиразина **36**, 223 мг (76%) из бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **4**, 215 мг (73%) из [1,2,5]тиадиаоло[3,4-*b*]пиразино-5,6-диамина **20**, желтые кристаллы, т. пл. > 350 °С. Найдено (%): С 16.51; Н 0.62; N 28.45; Se 54.42. $C_4H_2N_6Se_2$. Вычислено (%): С 16.45; Н 0.69; N 28.78; Se 54.08. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3417 (N-H), 3026 (N-H), 1653 (C=N), 1621, 1568, 1421, 1118, 713. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн.}$, %): 296 ($M+2$, 20), 294 (M^+ , 100), 292 ($M-2$, 85), 290 ($M-4$, 42), 160 (13); 94 (33); 80 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 289.8682. Вычислено: $C_4H_2N_6^{78}Se_2$ (M) $^+$ 289.8676.

3.4.3. Взаимодействие 2,1,3-бензотиадиазола с диоксидом селена

Синтез бензо[1,2-с:3,4-с':5,6-с'']трис[1,2,5]тиадиазола 42



Раствор 2,1,3-бензотиадиазола **2h** (272 мг, 2.0 ммоль) в сухом ДМФА (10 мл) нагревали с диоксидом селена (1.12 г, 10.0 ммоль) в атмосфере аргона в течение 10 часов при температуре 110 °С. После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок отфильтровывали, промывали ДМФА. Объединенный маточный раствор выливали в воду со льдом, экстрагировали хлористым метиленом (4×20 мл). Органический слой промывали насыщенным раствором соли, сушили над MgSO₄ и упаривали при пониженном давлении. Выход 70 мг (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. 300-302 °С, лит. данные: 300 °С.¹⁷² Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.¹⁷²

3.5. Взаимодействие 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы

Общая методика

К суспензии исходного 1,2,5-селенадиазола (0.5 ммоль) в сухого ДМФА (5 мл) в атмосфере аргона при перемешивании добавляли по каплям необходимое количество монохлорида серы (см. таблицу 11) при температуре -5 °С. Реакционной смеси позволяли самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры и выдерживали при указанной в таблице 11 температуре в течение необходимого времени. Образующийся осадок селена отфильтровывали, промывали ДМФА. Объединенный маточный раствор выливали в воду со льдом, экстрагировали этилацетатом (4×20 мл). Органический слой промывали насыщенным раствором соли, сушили над MgSO₄ и упаривали при пониженном давлении. Выходы соответствующих соединений указаны в таблице 11, т. пл. и спектральные характеристики полученных 1,2,5-тиадиазолов совпадают с приведенными выше.

ВЫВОДЫ

1. Системно изучена реакция легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов с монохлоридом серы и на ее основе разработаны селективные одностадийные методы получения 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов.

2. Обнаружена неизвестная ранее реакция циклизации *o*-аминонитропроизводных ароматического ряда в бензоконденсированные 1,2,5-тиадиазолы под действием монохлорида серы. Показано, что реакция протекает через соответствующие *N*-оксиды 2,1,3-бензотиадиазолов.

3. Изучено термическое и химическое поведение ряда полученных моноциклических и бензоконденсированных *N*-оксидов 1,2,5-тиадиазолов. Установлено, что при термоллизе только нитрозамещенные бензоконденсированные производные претерпевают отщепление экзоциклического атома кислорода, в то время как дезоксигенирование под действием монохлорида серы характерно для всего ряда изученных соединений.

4. Открыта новая реакция конденсированных 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена, в ходе которой происходит беспрецедентная замена атома серы в цикле на атом селена и образование 1,2,5-селенадиазолов. На основе этой реакции получен ряд неописанных ранее гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-селенадиазольное кольцо.

5. Впервые обнаружена и подробно изучена уникальная способность монохлорида серы замещать атомы кислорода и селена в 1,2,5-оксадиазолах и 1,2,5-селенадиазолах на атом серы с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов.

6. Установлено, что взаимодействие 2,1,3-бензотиадиазола с диоксидом селена в ДМФА приводит к образованию тетрациклической системы – бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]трис[1,2,5]тиадиазола.

7. Реакцией 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазола с монохлоридом серы синтезирован первый представитель новой гетероциклической системы, содержащей [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиразиновый фрагмент – 4-изопропил-4*H*-[1,2]дитиоло[4,3-*e*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-7(8*H*)-тион.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ad	адамантил
Alk	алкил
Ar	арил
Bn	бензил
bpy	2,2'-бипиридил
Bz	бензоил
Cr [*]	1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил
DFT	теория функционала плотности
Het	гетероарил
MCPBA	<i>m</i> -хлорпербензойная кислота
OLEDs	органические светодиоды
Pu	пиридин
TMS	триметилсилил
Tol	толил
Ts	тозил (<i>n</i> -толуолсульфонил)
APC	анион-радикальная соль
ДАБЦО	1,4-диазабцикло[2.2.2]октан
DMCO	диметилсульфоксид
DMFA	<i>N,N</i> -диметилформамид
КПЗ	комплекс с переносом заряда
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТГФ	тетрагидрофуран
ТДАЭ	тетракис(диметиламино)этилен
ТСХ	тонкослойная хроматография
ТТФ	тетратиафульвален
ЦВА	циклическая вольтамперометрия

экв.	эквивалент
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭХВ	электрохимическое восстановление
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hinsberg, O. Ueber piaselenole und piatzthiole / O. Hinsberg // *Chem. Ber.* – 1889. – V. 22. Issue 2. – P. 2895-2902.
2. Todress, Z. V. Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications / Z. V. Todress. – London, UK: CCR Press: Taylor & Francis, 2012. – 290 p.
3. Koutentis, P. A. 1,2,5-Thiadiazoles and related compounds / *Science of synthesis* // P. A. Koutentis, editors: R. C. Storr, T. L. Gilchrist. – Stuttgart: Thieme, 2003. – V. 13. – P. 297-348.
4. Koutentis, P. A. 1,3,4-Thiadiazoles / *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* // P. A. Koutentis, editor: V. V. Zhdankin. – Oxford: Elsevier, 2008. – V. 5. – Ch. 5.09. – P. 515-565.
5. Aitken, R. A. Selenazoles and tellurazoles containing one or more other heteroatoms / *Science of Synthesis* // R. A. Aitken, editors: R. C. Storr, T. L. Gilchrist. – Stuttgart: Thieme, 2003. – V. 13. – Ch.27. – P. 777-822.
6. Yamazaki, S. Three or four heteroatoms including at least one selenium or tellurium / *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* // S. Yamazaki, editors: A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor. – Elsevier: Oxford, 2008. – V. 6. – Ch. 6.12. – P. 518-580.
7. Грицан, Н. П. Синтез и свойства халькоген-азотных π -гетероциклических анион-радикальных солей / Н. П. Грицан, А. В. Зибарев // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2011. – №11. – С. 2091–2100.
8. Lonchakov, A. V. Breathing Some New Life into an Old Topic: Chalcogen-Nitrogen π -Heterocycles as Electron Acceptors / A. V. Lonchakov, O. A. Rakitin, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev // *Molecules* – 2013. – V. 18. – Issue 8. – P. 9850-9900.
9. Neto, B. A. D. 2,1,3-Benzothiadiazole and derivatives: synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules / B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Júnior, J. Dupont // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013. – Issue 2. – P. 228-255.
10. Rakitin, O. A. Sulfur monochloride in the synthesis of heterocyclic compounds / O. A. Rakitin, L. S. Konstantinova // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – 2008. – V. 96. – P. 175-229.
11. Appleton, A. L. Alkynylated aceno[2,1,3]thiadiazoles / A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – Issue 22. – P. 5222-5225.
12. Blouin, N. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells / N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – Issue 2. – P. 732-742.

13. Carmack, M. Fifty years of research in sulfur chemistry / M. Carmack // *Sulfur Rep.* – 1995. – V. 16. – Issue 2. – P. 299-340.
14. Matsumoto, Y. Novel potassium channel activators. II. Synthesis and pharmacological evaluation of 3,4-dihydro-2*H*-1,4-benzoxazine derivatives: modification of the aromatic part / Y. Matsumoto, R. Tsuzuki, A. Matsuhisa, N. Masuda, Y. Yamagiwa, I. Yanagisawa, T. Shibamura, H. Nohira // *Chem. Pharm. Bull.* – 1999. – V. 47. – Issue 7. – P. 971-979.
15. Conte, G. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline as a building block for organic materials / G. Conte, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo // *Synthesis* – 2006. – V. 2006. – Issue 23. – P. 3945-3947.
16. Huang, H. S. Synthesis, cytotoxicity and human telomerase inhibition activities of a series of 1,2-heteroannelated anthraquinones and anthra[1,2-*d*]imidazole-6,11-dione homologues / H. S. Huang, T. C. Chen, R.-H. Chen, K.-F. Huang, F.-C. Huang, J.-R. Jhan, C.-L. Chen, C.-C. Lee, Y. Lo, J.-J. Lin // *Bioorg. Med. Chem.* – 2009. – V. 17. – Issue 21. – P. 7418-7428.
17. Zhou, H. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency / H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 123. – Issue 13. – P. 3051-3054.
18. Nagarjuna, G. A straightforward route to electron transporting conjugated polymers / G. Nagarjuna, A. Kokil, J. Kumar, D. Venkataraman // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – Issue 31. – P. 16091-16094.
19. Chen, L. 5,6-Bis(octyloxy)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage performance / L. Chen, X. Li, W. Ying, X. Zhang, F. Guo, J. Li, J. Hua // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013. – Issue 9. – P. 1770-1780.
20. Yamashita, Y. Synthesis and properties of benzobis(thiadiazole)s with nonclassical π -electron ring systems / Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura, S. Tanaka // *Tetrahedron* – 1997. – V. 53. – Issue 29. – P. 10169-10178.
21. Susumu, K. Potentiometric, electronic structural, and ground- and excited-state optical properties of conjugated bis[(porphinato)zinc(II)] compounds featuring proquinoidal spacer units / K. Susumu, T. V. Duncan, M. J. Therien // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – Issue 14. – P. 5186-5195.
22. Jia, H.-P. Targeting π -conjugated multiple donor–acceptor motifs exemplified by tetrathiafulvalene-linked quinoxalines and tetrabenz[*bc,ef,hi,uv*]ovalenes: synthesis, spectroscopic, electrochemical, and theoretical characterization / H.-P. Jia, J. Ding, J.-F. Ran, S.-X. Liu, C. Blum, I. Petkova, A. Hauser, S. Decurtins // *Chem. Asian J.* – 2011. – V. 6. – Issue 12. – P. 3312-3321.

23. Sun, Y. High-mobility low-bandgap conjugated copolymers based on indacenodithiophene and thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine units for thin film transistor and photovoltaic applications / Y. Sun, S.-C. Chien, H.-L. Yip, Y. Zhang, K.-S. Chen, D. F. Zeigler, F.-C. Chen, B. Lin, K.-Y. Jen // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Issue 35. – P. 13247-13255.
24. Zhang, Y. Increased open circuit voltage in fluorinated benzothiadiazole-based alternating conjugated polymers / Y. Zhang, S.-C. Chien, K.-S. Chen, H.-L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, F.-C. Chen, A. K.-Y. Jen // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – Issue 39. – P. 11026-11028.
25. Wei, P. A new type of light-emitting naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole derivatives: synthesis, photophysical characterization and transporting properties / P. Wei, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, L. Wang, R. Wang, G. Dong, Y. Qiu // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – Issue 7. – P. 806-818.
26. Tam, T. L. One-pot synthesis of 4,8-dibromobenzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole / T. L. Tam, H. Li, F. Wei, K. J. Tan, C. Kloc, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale // *Org.Lett.* – 2010. – V. 12. – Issue 15. – P. 3340-3343.
27. Xue, S. Chemistry and materials based on 5,5'-bibenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole / S. Xue, S. Liu, F. He, L. Yao, C. Gu, H. Xu, Z. Xie, H. Wu, Y. Ma // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – Issue 51. – P. 5730-5732.
28. Gewald, K. Synthesis of new substituted 1-(3-pyridyl)pyridinium salts and 3,4-diamino-2(1*H*)-pyridinones / K. Gewald, M. Rehwald, H. Müller, P. Bellmann // *Leibigs Ann.* – 1995. – V. 1995. – Issue 5. – P. 787-791.
29. Lei, T. Aceno[2,1,3]thiadiazoles for field-effect transistors: synthesis and crystal packing T. Lei, Y. Zhou, C.-Y. Cheng, Y. Cao, Y. Peng, J. Bian, J. Pei // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – Issue 10. – P. 2642-2645.
30. Li, H. Comparative studies on the electrochemical and optical properties of representative benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]-thiadiazole, [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline and pyrazino[2,3-*g*]quinoxaline derivative / H. Li, F. Zhou, T. L. D. Tam, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, G. Su, A. C. Grimsdale // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – Issue 9. – P. 1745-1752.
31. Braverman, S. A new synthesis of *N*-sulfinylamines via β -elimination of chloroform from trichloromethanesulfinamides / S. Braverman, M. Cherkinsky // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – Issue 3. – P. 487-490.
32. Karikomi, M. New narrow-bandgap polymer composed of benzobis(1,2,5-thiadiazole) and thiophenes / M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – Issue 25. – P. 6791-6792.

33. Steckler, T. T. Low band gap EDOT–benzobis(thiadiazole) hybrid polymer characterized on near-IR transmissive single walled carbon nanotube electrodes / T. T. Steckler, K. A. Abboud, M. Craps, A. G. Rinzler, J. R. Reynolds // *Chem. Commun.* – 2007. – Issue 46. – P. 4904-4906.
34. Weinstock, L. M. A general synthetic system for 1,2,5-thiadiazoles / L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman, R. J. Tull // *J. Org. Chem.* – 1967. – V. 32. – Issue 9. – P. 2823-2829.
35. Komin, A. P. The chemistry of 1,2,5-thiadiazoles. III. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole / A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack // *J. Org. Chem.* – 1975. – V. 40. – Issue 19. – P. 2749-2752.
36. Matier, W. L. Esters of 3-(3-substituted-amino-2-hydroxypropoxy)-4-substituted-1,2,5-thiadiazole derivatives / W. L. Matier, P. W. Erhardt, G. Patil // US 4508725. – 1985. – *Chem. Abstr.* – 1985. – V. 102. – P. 24631.
37. Chen, L. Thiadiazole-substituted arylamides as P2X3 and P2X2/3 antagonists / L. Chen, L. Feng, M. Yang, M. P. Dillon, Y. Lai // US 8119644 B2. – 2012. – *Chem. Abstr.* – 2012. – V. 153. – P. 62267.
38. Hanazaki, Y. Production of 3-chloro-4-hydroxy-1,2,5-thiadiazole / Y. Hanazaki, H. Watanabe, K. Tsuzuki // JP 05140133. – 1993. – *Chem. Abstr.* – 1993. – V. 119. – P. 139242.
39. Lehmann, D. Verfahren zur herstellung von 3,4-dichlor-1,2,5-thiadiazol / D. Lehmann, R. Eckhardt, G. Faust, W. Fiedler, W. Poepel, H. J. Heidrich, H. J. Jaensch // DD 271425. – 1989. – *Chem. Abstr.* – 1990. – V. 111. – P. 158259.
40. Струнская, Е. И. Синтез арилокси-замещенных 1,2,5-тиадиазолов по реакции Ульмана / Е. И. Струнская, З. А. Бредикина, Н. М. Азанчеев, А. А. Бредикин // *Ж. Орг. Хим.* – 2001. – Т. 37. – Вып. 9. – С. 1395-1399.
41. Smith, W. T. Preparation of 2,1,3-benzothiadiazoles using dimethylformamide-sulfur dioxide reagent / W. T. Smith Jr., W.-Y. Chen // *J. Org. Chem.* – V. 27. – Issue 2. – P. 676-677.
42. Philipp, D. M. The synthesis of symmetrical bis-1,2,5-thiadiazole ligands / D. M. Philipp, R. Muller, W. A. Goddard, K. A. Abboud, M. J. Mullins, R. V. Snelgrove, P. S. Athey // *Tetrahedron Lett.* – V. 45. – Issue 28. – P. 5441-5444.
43. Bashirov, D. A. Iridium complexes with 2,1,3-benzothiadiazole and related ligands / D. A. Bashirov, T. S. Sukhikh, N. V. Kuratieva, D. Yu. Naumov, S. N. Konchenko, N. A. Semenov, A. V. Zibarev // *Polyhedron* – 2012. – V. 42. – Issue 1. – P. 168-174.
44. Nagamatsu, T. Facile synthesis and evaluation of antitumor and antiviral activities of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]-Pyrimidines (8-thiapurines) and 4-β-D-ribofuranosyl-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]pyrimidines / T. Nagamatsu, R. Islam, N. Ashida // *Heterocycles* – 2007. – V. 72. – P. 573-588.

45. Багрянская, И. Ю. Молекулярная структура и свойства N,N'-дисульфанил-1,2-диаминобензола / И. Ю. Багрянская, Ю. В. Гатилов, А. Ю. Макаров, М. М. Шакиров, К. В. Шуваев, А. В. Зибарев // *Ж. Общ. Хим.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 7. – С. 1116-1120.
46. Hanasaki, Y. Thiadiazole derivatives: highly potent and specific HIV-1 reverse transcriptase inhibitors / Y. Hanasaki, H. Watanabe, K. Katsuura, H. Takayama, S. Shirakawa, K. Yamaguchi, S. -i. Sakai, K. Ijichi, M. Fujiwara, K. Konno, T. Yokota, S. Shigeta, M. Baba // *J. Med. Chem* – 1995. – V. 38. – Issue 12. – P. 2038-2040.
47. Bymaster, F. P. Antipsychotic method / F. P. Bymaster, H. E. Shannon // WO 9505174. – 1995. – *Chem. Abstr.* – 1995. – V. 123. – P. 313968.
48. Sauerberg, P. Heterocyclic compounds and their preparation and use / P. Sauerberg, P. H. Olesen // US5418240. – 1995. – *Chem. Abstr.* – 1996. – V. 124. – P. 8820.
49. Ankersen, M. Investigation of bioisosters of the growth hormone secretagogue L-692,429 / M. Ankersen, B. Peschke, B. S. Hansen, T. K. Hansen // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1997. – V. 7. – Issue 10. – P. 1293-1298.
50. Jeppesen, L. 1-(1,2,5-Thiadiazol-4-yl)-4-azatricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptanes as new potent muscarinic M₁ agonists: structure-activity relationship for 3-aryl-2-propyn-1-yloxy and 3-aryl-2-propyn-1-ylthio derivatives / L. Jeppesen, P. H. Olesen, L. Hansen, M. J. Sheardown, C. Thomsen, T. Rasmussen, A. F. Jensen, M. S. Christensen, K. Rimvall, J. S. Ward, C. Whitesitt, D. O. Calligaro, F. P. Bymaster, N. W. Delapp, C. C. Felder, H. E. Shannon, P. Sauerberg // *J. Med. Chem.* – 1999. – V. 42. – Issue 11. – P. 1999-2006.
51. Park, J.-G. Synthesis of 5-(4-alkoxy-[1,2,5]thiadiazol-3-yl)-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine oxalate salts and their evaluation as muscarinic receptor agonists / J.-G. Park, M.-J. Lee, J. Y. Kong, M. H. Jung // *Arch. Pharm.* – 2000. – V. 333. – Issue 5. – P. 113-117.
52. Jung, M. H. Synthesis of 5-(4-alkylsulfanyl-[1,2,5]thiadiazol-3-yl)-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine oxalate salts and their evaluation as muscarinic receptor agonists / M. H. Jung, J.-G. Park, W.-K. Park // *Arch. Pharm.* – 2003. – V. 336. – Issue 4-5. – P. 230-235.
53. Sauerberg, P. Conformationally constrained analogues of the muscarinic agonist 3-(4-(methylthio)-1,2,5-thiadiazol-3-yl)-1,2,5,6-tetrahydro-1-methylpyridine. Synthesis, receptor affinity, and antinociceptive activity / P. Sauerberg, P. H. Olesen, M. J. Sheardown, K. Rimvall, H. Thøgersen, H. E. Shannon, B. D. Sawyer, J. S. Ward, F. P. Bymaster, N. W. DeLapp, D.O. Calligaro, M. D. B. Swedberg // *J. Med. Chem.* – 1998. – V. 41. – Issue 1. – P. 109-116.

54. Suzuki, T. Synthesis of (1-azabicyclo[3.3.0]octanyl) methyl-substituted aromatic heterocycles and their muscarinic activity / T. Suzuki, H. Uesaka, H. Hamajima, T. Ikami // *Chem. Pharm. Bull.* – 1999. – V. 47. – P. 876-879.
55. Ward, J. S. 1,2,5-Thiadiazole analogues of aceclidine as potent M₁ muscarinic agonists / J. S. Ward, L. Merritt, D. O. Calligaro, F. P. Bymaster, H. E. Shannon, C. H. Mitch, C. Whitesitt, D. Brunsting, M. J. Sheardown, P. H. Olesen, M. D. B. Swedberg, L. Jeppesen, P. Sauerberg, J. *Med. Chem.* – 1998. – V. 41. – Issue 3. – P. 379-392.
56. Olesen, P. H. 3-(3-Alkylthio-1,2,5-thiadiazol-4-yl)-1-azabicycles. Structure-activity relationships for antinociception mediated by central muscarinic receptors / P. H. Olesen, P. Sauerberg, S. Treppendahl, O. Larsson, M. J. Sheardown, P. D. Suzdak, C. H. Mitch, J. S. Ward, F. P. Bymaster, H. E. Shannon, M. D. B. Swedberg // *Eur. J. Med. Chem.* – 1996. – V. 31. – Issue 3. – P. 221-230.
57. McGill, J. M. The formation of 3-chloro-1,2,5-thiadiazoles from α -oximidonitriles. Optimization and mechanistic insights / J. M. McGill, M. S. Miller // *Heterocycles* – 1998. – V. 48. – Issue 10 – P. 2111-2123.
58. Pilgram, K. 3,4-Disubstituted and fused 1,2,5-thiadiazole N-oxides / K. Pilgram // *J. Org. Chem.* – 1970. – V. 35. – Issue 4. – P. 1165-1169.
59. McManus, G. D. Synthesis, crystal structures, electronic structure and magnetic behaviour of the trithiazapentalenyl radical, C₂S₃N₃ / G. D. McManus, J. M. Rawson, N. Feeder, J. van Duijn, E. J. L. McInnes, J. J. Novoa, R. Burriel, F. Palacio, P. Oliete // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – Issue 8. – P. 1992-2003.
60. Bae, S.-H. Reactions of tetrasulfur tetranitride antimony pentachloride complex (S₄N₄SbCl₅) with primary β -enaminones and β -enamino esters: synthesis of 4-substituted 3-aryl and 3-ethoxycarbonyl-1,2,5-thiadiazoles / Bae, K. Kim, Y. J. Park // *Heterocycles* – 2000. – V. 53. Issue 1. – P. 1-6.
61. Rees, C. W. Conversion of enamines, enamides and triazoles by trithiazyl trichloride into 1,2,5-thiadiazoles / C. W. Rees, T.-Y. Yue // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 2001. – Issue 7. – P. 662-667.
62. Kim, K. Reactions of monohalomethyl aryl ketoximes with tetrasulfur tetranitride: much improved synthesis of 3-aryl-1,2,5-thiadiazoles / K. Kim, J. Cho // *Heterocycles* – 1994. – V. 38. – Issue 8. – P. 1707-1710.
63. Yoon, S. C. Reactions of 1-aryl-2,2-dihalogenoethanone oximes with tetrasulfur tetranitride (S₄N₄): a general method for the synthesis of 3-aryl-4-halogeno-1,2,5-thiadiazoles / S. C. Yoon, J. Cho, K. Kim // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1998. – Issue 1. – P. 109-116.

64. Kim, K. J. Reactions of alkyl methyl ketoximes with tetrasulfur tetranitride antimony pentachloride complex ($S_4N_4 \cdot SbCl_5$): a regioselective formation of 3-alkyl-4-methyl-1,2,5-thiadiazoles and their mechanism of formation / K. J. Kim, K. Kim // *Heterocycles* – 1999. – V. 50. – Issue 1. – P. 147-157.
65. Kim, K. J. A stepwise synthesis of bi-1,2,5-thiadiazole compounds using $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ complex / K. J. Kim, K. Kim // *Heterocycles* – 2007. – V. 71. – Issue 4. – P. 855-863.
66. Kim, K. J. Total synthesis of 3,3':4',3''-ter-1,2,5-thiadiazole using a synthetic utility of $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ complex / K. J. Kim, K. Kim // *Tetrahedron* – 2007. – V. 63. – Issue 23. – P. 5014-5018.
67. Domschke, G. Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole aus primären aromatischen aminen und 1,3,5-trichlor-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin / G. Domschke, I. Heimbold // *Z. Chem.* – 1987. – V. 27. – Issue 1. – P. 31-32.
68. Domschke, G. ESR study of the reaction of trithiazyl trichloride with primary aromatic amines / G. Domschke, R. Mayer, S. Bleisch, A. Bartl, A. Staško // *Magn. Res. Chem.* – 1990. – V. 28. – Issue 9. – P. 797-806.
69. Zibarev, A. V. Cyclic arylenelazachalcogenenes. Part III synthesis of polyfluorinated 2,1,3-benzothia-(selena)diazoles / A. V. Zibarev, A. O. Miller // *J. Fluorine Chem.* – 1990. – V. 50. – Issue 3. – P. 359-363.
70. Bagryanskaya, I. Y. Regioselectivity of fluoride ion-induced intramolecular nucleophilic cyclization of heptafluoronaphthyl sulfur diimides $2-Nf_F-N=S=N-SiMe_3$ and $2-Nf_F-S-N=S=NSiMe_3$ / I. Y. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, A. O. Miller, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev // *Heteroatom Chem.* – 1994. – V. 5. – Issue 5-6. – P. 561-565.
71. Lork, E. Reactions of arylthiazylamides with internal and external fluoro electrophiles – formation of products with unusual structures / E. Lork, R. Mews, M. M. Shakirov, P. G. Watson, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 2001. – Issue 8. – P. 2123-2134.
72. Makarov, A. Y. Fluorinated 1,3,4,2,4-benzodithiadiazines – a synthetic, structural and theoretical study / A. Y. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, F. Blockhuys, C. V. Alsenoy, Yu. V. Gatilov, V. V. Knyazev, A. M. Maksimov, T. V. Mikhailina, V. E. Platonov, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003. – Issue 1. – P. 77-88.
73. Lork, E. The first *N*-alkyl-*N'*-polyfluorohetaryl sulfur diimide / E. Lork, R. Mews, M. M. Shakirov, P. G. Watson, A. V. Zibarev // *J. Fluor. Chem.* – 2002. – V. 115. – Issue 2. – P. 165-168.

74. Kim, K. Reactions of tetrasulfur tetranitride with aryl dibromomethyl ketones: one-pot synthesis of 3-aryloylformamido-4-aryl-1,2,5-thiadiazoles and their reactions / K. Kim, J. Cho, S. C. Yoon // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1995. – Issue 3. – P. 253-259.
75. Kong, Y. C. Exploratory chemistry of 3-aryloylformamido-4-aryl-1,2,5-thiadiazoles / Y. C. Kong, K. Kim // *J. Heterocycl. Chem.* – 1999. – V. 36. – Issue 2. – P. 515-523.
76. Cho, J. Reactions of tetrasulfur tetranitride with bromomethyl ketones. One-pot synthesis of 3,5-diaroyl- and 3,5-diacyl-1,2,4-thiadiazoles / J. Cho, K. Kim // *J. Heterocycl. Chem.* – 1992. – V. 29. – Issue 6. – P. 1433-1439.
77. Kim, K.-J. Reactions of 5-substituted 3-alkyl- and 3-aryl-isoxazoles with tetrasulfur tetranitride antimony pentachloride complex ($S_4N_4 \cdot SbCl_5$): complete regioselective formation of 4-substituted 3-acyl- and 3-aryloyl-1,2,5-thiadiazoles and their mechanism of formation / K.-J. Kim, K. Kim // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1998. – Issue 14. – P. 2175-2180.
78. Duan, X.-G. Reaction of trithiazyl trichloride with active methylene compounds / X.-G. Duan, X.-L. Duan, C. W. Rees // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1997. – Issue 19. – P. 2831-2836.
79. Laaman, S. M. The interaction of 1,4-diketones with thiazyl chloride ($N \equiv SCl$) / S. M. Laaman, O. Meth-Cohn, C. W. Rees // *Arkivoc* – 2002. – V. 2002. – Part 3. – P. 90-94.
80. Duan, X.-G. Reaction of trithiazyl trichloride with alkenes and alkynes / X.-G. Duan, X.-L. Duan, C. W. Rees, T.-Y. Yue // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1997. – Issue 17. – P. 2597-2602.
81. Richardson, C. Mono- and di-nuclear complexes of the ligands 3,4-di(2-pyridyl)-1,2,5-oxadiazole and 3,4-di(2-pyridyl)-1,2,5-thiadiazole; new bridges allowing unusually strong metal-metal interactions / C. Richardson, P. J. Steel, D. M. D'Alessandro, P. C. Junk, F. R. Keene // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – Issue 13. – P. 2775-2785.
82. Shi, S. Use of thiazyl chlorides, alkyl carbamates, and thionyl chloride to fused 1,2,5-thiadiazoles to quinones and to oxidize, chlorinate, and aminate them / S. Shi, T. J. Katz, B. V. Yang, L. Liu // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – Issue 5. – P. 1285-1297.
83. Ioannou, T. A. Some cyclization reactions of 1,3-diphenylbenzo[*e*][1,2,4]triazin-7(1*H*)-one: preparation and computational analysis of non-symmetrical zwitterionic biscyanines / T. A. Ioannou, P. A. Koutentis, H. Krassos, G. Loizou, D. Lo Re // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Issue 10. – P. 1339-1348.
84. Duan, X.-G. Conversion of pyrroles into bis-1,2,5-thiadiazoles: a new route to biheterocycles / X.-G. Duan, C. W. Rees // *Chem. Commun.* – 1997. – Issue 16. – P. 1493-1494.
85. Duan, X.-G. Conversion of pyrroles into bi-1,2,5-thiadiazoles: a new route to biheterocycles / X.-G. Duan, C. W. Rees // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1997. – Issue 21. – P. 3189-3196.

86. Rees, C. W. Simultaneous 1,2-, 1,3- and 1,4-addition of trithiazyl trichloride to a conjugated diene / C. W. Rees, T.-Y. Yue // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1998. – Issue 11. – P. 1207-1208.
87. Kong, Y. C. A modified procedure for the synthesis of 5-amino-3-arylisoxazoles and their reactions with tetrasulfur tetranitride antimony (V) chloride complex ($S_4N_4 \cdot SbCl_5$): novel synthesis of 3-aryl-1,2,5-thiadiazole-4-carboxamides / Y. C. Kong, K. Kim, Y. J. Park // *Heterocycles* – 2001. – V. 55. – Issue 1. – P. 75-89.
88. Rees, C. W. Conversion of enamines, enamides and triazoles by trithiazyl trichloride into 1,2,5-thiadiazoles / C. W. Rees, T.-Y. Yue // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 2001. – Issue 7. – P. 662-667.
89. Koutentis, P. A. The Preparation and characterization of 5-substituted-4-chloro-1,2,3-dithiazolium salts and their conversion into 4-substituted-3-chloro-1,2,5-thiadiazoles / P. A. Koutentis // *Molecules* – 2005. – V. 10. – Issue 2. – P. 346-359.
90. Sundermeyer, J. Chemie des Dicyans: Reaktionen von Diiminosuccinonitril (DISN) mit Sulfenylchloriden und Chlortrimethylsilan sowie Cyclisierung zu Trifluormethyl-substituierten 2*H*-Imidazolen / J. Sundermeyer, H. W. Roesky // *Chem. Ber* – 1991. – V. 124. – Issue. 7. – P. 1517-1520.
91. Brownridge, S. The isolation, characterisation, gas phase electron diffraction and crystal structure of the thermally stable radical $[CF_3C(SNS)CCF_3]^{\cdot}$ / S. Brownridge, H. Du, S. A. Fairhurst, R. C. Haddon, H. Oberhammer, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, L. H. Sutcliffe, N. P. C. Westwood // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – Issue 19. – P. 3365-3382.
92. Zhivonitko, V. V. New polysulfur-nitrogen heterocycles by thermolysis of 1,3 $\lambda^4\delta^2$,2,4-benzodithiadiazines in the hydrocarbon and fluorocarbon series / V. V. Zhivonitko, A. Y. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – Issue 20. – P. 4099-4108.
93. Amato, J. S. 1,2,5-Thiadiazole 1-oxides. 3. An experimental and theoretical investigation of the inversion barrier / J. S. Amato, S. Karady, R. A. Reamer, H. B. Schlegel, J. P. Springer, L. M. Weinstock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – Issue 5. – P. 1375-1380.
94. Buchwald, H. Ueber die Si-N-bindung: XXXVII. Synthese und reaktionen von 1,2-bis(trimethylsilyl)iminen.2 / H. Buchwald, K. Rühlmann // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 166. – Issue 1. – P. 25-30.
95. Linder, T. Synthesis of π -extended thiadiazole (oxides) and their electronic properties / T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner, T. C. Sutherland // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – Issue 20. – P. 4520-4523.

96. Algieri, A. A. 1,2,5-Thiadiazole-1-oxide and 1,1-dioxide derivatives. A new class of potent histamine H₂-receptor antagonists / A. A. Algieri, G. M. Luke, R. T. Standridge, M. Brown, R. A. Partyka, R. R. Grenshaw // *J. Med. Chem.* – 1982. – V. 25. – Issue 3. – P. 210-212.
97. Anderson, R. J. Herbicides / R. J. Anderson, M. M. Leippe // US 4544400. – 1985. – *Chem. Abstr.* – 1986. – V. 104. – P. 104430.
98. Яволовский, А. А. Новые примеры использования монохлоридов серы и селена в синтезах азолов / А. А. Яволовский, Е. А. Кукленко, Е. И. Иванов // *Хим. Гет. Соед.* – 1996. – Т. 32. – Вып. 7. – С. 997-999.
99. Яволовский, А. А. Новые полициклические пиримидины / А. А. Яволовский, О. С. Тимофеев, Е. И. Иванов // *Хим. Гет. Соед.* – 1998. – Т. 34. – Вып 8. – С. 1130-1132.
100. Яволовский, А. А. Synthesis of 1,2,5-оха-, -thia-, and -selenadiazole N-oxides from nitroso- and isonitrosopyrimidines / А. А. Яволовский, В. Д. Кишиченко, О. А. Олииниченко, Е. И. Иванов // *Ж. Орг. Хим.*, – 2005. – Т. 75. – Вып 3. – С. 493-496.
101. Alcock, N. W. Hydrido(benzochalcogenadiazole) complexes of ruthenium: crystal structure of [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₂(SN₂C₆H₄)] / N. W. Alcock, A. F. Hill, M. S. Roe // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – Issue 5. – P. 1737-1740.
102. Welch, G. C. Band gap control in conjugated oligomers via Lewis acids / G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, G. C. Bazan // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – Issue 31. – P. 10802-10803.
103. Zanias, S. Synthesis, structure, and antiproliferative activity of three gallium(iii) azole complexes / S. Zanias, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, K. T. Papazisis, V. Vala, D. Zambouli, A. H. Kortsaris, D. A. Kyriakidis, T. F. Zafiropoulos // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2010. – V. 2010. – P. 1-10.
104. Ritonga, M. T. S. Crystal structure and complexation behavior of quinonediimine bearing thiadiazole unit / M. T. S. Ritonga, H. Shibatani, H. Sakurai, T. Moriuchi, T. Hirao // *Heterocycles* – 2006. – V. 68. – Issue 4. – P. 829-836.
105. Mancilha, F. S. Cyclopalladated complexes of 4-aryl-2,1,3-benzothiadiazoles: new emitters in solution at room temperature / F. S. Mancilha, L. Barloy, F. S. Rodembusch, J. Dupont, M. Pfeffera // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – Issue 40. – P. 10535-10544.
106. Benitez, J. Searching for vanadium-based prospective agents against *Trypanosoma cruzi*: oxidovanadium (iv) compounds with phenanthroline derivatives as ligands / J. Benitez, I. Correia, L. Becco, M. Fernández, B. Garat, H. Gallardo, G. Conte, M. L. Kuznetsov, A. Neves, V. Moreno, J. C. Pessoa, D. Gambino // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639. – Issue 8-9. – P. 1417-1425.

107. Suzuki, T. Clathrate formation and molecular recognition by novel chalcogen-cyano interactions in tetracyanoquinodimethanes fused with thiadiazole and selenodiazole rings / T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – Issue 8. – P. 3034-3043.
108. Gieren, A. Charge-transfer-komplexe von tetrathiafulvalen (TTF) mit 1,2,5-thiadiazolchinonen / A. Gieren, V. Lamm, T. Huebner, M. Rabben, R. Neidlein, D. Droste // *Chem. Ber.* – 1984. – V. 117. – Issue 5. – P. 1940-1953.
109. Zibarev, A. V. A new class of paramagnetics: 1,2,5-chalcogenadiazolidyl salts as potential building blocks for molecular magnets and conductors / A. V. Zibarev, R. Mews, editors: J. D. Woollins, R. S. Laitinen // *Selenium and Tellurium Chemistry: From Small Molecules to Biomolecules and Materials* – Berlin, Germany: Springer. – 2011. – P. 123-149.
110. Konchenko, S. N. Isolation of the 2,1,3-benzothiadiazolidyl radical anion: X-ray structure and properties of a [K(THF)][C₆H₄N₂S] salt / S. N. Konchenko, N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, U. Radius, A. V. Zibarev // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19. – Issue 1. – P. 7-9.
111. Gritsan, N. P. Diamagnetic π -dimers of the [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazolidyl radical anion in the crystalline state: preparation and X-ray crystal structure of a [(Me₂N)₂CC(NMe₂)₂]²⁺[(C₂N₄S₂)₂]²⁻ salt / N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, E. A. Pritchina, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008. – Issue 12. – P. 1994-1998.
112. Morgan, J. S. [TDNQ][CoCp*₂] and [TDNQ]₃[CoCp₂]₂; radical anions of a 1,2,5-thiadiazol-naphthoquinone / J. S. Morgan, M. Jennings, A. Vindigni, R. Clerac, K. E. Preuss // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – Issue 6. – P. 2520-2527.
113. Gerbaux, P. Nitrile *N*-selenide (RC≡NSe) and isoselenocyanate (RN=C=Se) neutrals and radical cations by selenation of nitriles and isonitriles: tandem mass spectrometry and ab initio studies / P. Gerbaux, R. Flammang, E. H. Mørkved, M. W. Wong, C. Wentrup // *J. Phys. Chem. A* – 1998. – V. 102. – Issue 45. – P. 9021-9030.
114. Bauer, E. M. Tetrakis(selenodiazole)porphyrazines.1: tetrakis(selenodiazole)porphyrazine and its Mg(II) and Cu(II) derivatives. Evidence for their conversion to tetrakis(pyrazino)porphyrazines through octaaminoporphyrazines / E. M. Bauer, C. Ercolani, P. Galli, I. A. Popkova, P. A. Stuzhin // *J. Porph. Phthaloc.* – 1999. – V. 3. – Issue 05. – P. 371-379.
115. Bertini, V. 3-Vinyl-1,2,5-selenodiazole / V. Bertini, F. Lucchesini // *Synthesis* – 1979. – V. 1979. – Issue 12. – P. 979-980.

116. Zhang, J. Solid-state synthesis of heterocyclic aromatic selenium compounds at room temperature / J. Zhang, W. Zheng, J. Zou, Y. Fang, B. Yan, Y. Li // *Chem. J. Internet* – 2004. – V. 6. – P. 97.
117. Li, Q. Anticancer activity of novel ruthenium complex with 1,10-phenanthroline-selenazole as potent telomeric G-quadruplex inhibitor / Q. Li, D. Sun, Y. Zhou, D. Liu, Q. Zhang, J. Liu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 20. – P. 142-146.
118. Goswami, S. Selenodiazole-fused diacetamidopyrimidine, a selective fluorescence sensor for aliphatic monocarboxylates / S. Goswami, A. Hazra, M. Kumar Das // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V. 51. – Issue 25. – P. 3320-3323.
119. Moerkved, E. H. Preparation and template cyclotetramerizations of 2,1,3-benzothia(selena)diazole-5,6-carbonitriles / E. H. Moerkved, S. M. Neset, O. Bjoerlo, H. Kjoesen, G. Hvistendahl, F. Mo // *Acta Chem. Scand.* – 1995. – V. 49. – P. 658-662.
120. Murashima, T. A new facet of the reaction of nitro heteroaromatic compounds with ethyl isocyanoacetate / T. Murashima, K. Fujita, K. Ono, T. Ogawa, H. Uno, N. Ono // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1996. – Issue 12. – P. 1403-1407.
121. Yang, J. High-efficiency saturated red emitting polymers derived from fluorene and naphthoselenadiazole / J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao // *Macromolecules* – 2004. – V. 37. – Issue 4. – P. 1211-1218.
122. Tam, T. L. Synthesis and characterization of [1,2,5]chalcogenazolo[3,4-*f*]-benzo[1,2,3]triazole and [1,2,3]triazolo[3,4-*g*]quinoxaline derivatives / T. L. Tam, H. Li, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – Issue 17. – P. 4612-4615.
123. Bryant, J. J. Water-soluble bis-triazolyl benzochalcogendiazole cycloadducts as tunable metal ion sensors / J. J. Bryant, B. D. Lindner, U. H. F. Bunz // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – Issue 3. – P. 1038-1044.
124. Plano, D. Synthesis and *in vitro* anticancer activities of some selenadiazole derivatives / D. Plano, E. Moreno, M. Font, I. Encío, J. A. Palop, C. Sanmartin // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* – 2010. – V. 343. – Issue 11-12. – P. 680-691.
125. Uchiyama, S. Environment-sensitive fluorophores with benzothiadiazole and benzoselenadiazole structures as candidate components of a fluorescent polymeric thermometer / S. Uchiyama, K. Kimura, C. Gota, K. Okabe, K. Kawamoto, N. Inada, T. Yoshihara, S. Tobita // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – Issue 31. – P. 9552-9563.
126. Suzuki, T. Preparation, structure, and amphoteric redox properties of *p*-phenylenediamine-type dyes fused with a chalcogenadiazole unit / T. Suzuki, T. Tsuji, T. Okubo, A. Okada, Y. Obana, T. Fukushima, T. Miyashi // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66. – Issue 26. – P. 8954-8960.

127. Edin, M. On the preparation of 1,2,5-selenadiazolo [3,4-*e*]indole and its [3,4-*f*] and [3,4-*g*] isomers through the Batcho–Leimgruber indole synthesis / M. Edin, S. Grivas // *ARKIVOC* – 2001. – V. 1. – P. 144-153.
128. Lindner, B. D. From thia- to selenadiazoles: changing interaction priority / B. D. Lindner, B. A. Coombs, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger, U. H. F. Bunz // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – Issue 3. – P. 666-669.
129. Goswami, S. Recognition of Carboxylate Anions and Carboxylic Acids by Selenium-Based New Chromogenic Fluorescent Sensor: A Remarkable Fluorescence Enhancement of Hindered Carboxylates / S. Goswami, A. Hazra, R. Chakrabarty, H.-K. Fun // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – Issue 19. – P. 4350-4353.
130. Chen, S. Strong charge-transfer chromophores from [2+2] cycloadditions of TCNE and TCNQ to peripheral donor-substituted alkynes / S. Chen, Y. Li, C. Liu, W. Yang, Y. Li // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 2011. – Issue 32. – P. 6445-6451.
131. Tsubata, Y. Single-component organic conductors based on neutral radicals containing the pyrazino-TCNQ skeleton / Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – Issue 25. – P. 6749-6755.
132. Yang, R. Deep-red electroluminescent polymers: synthesis and characterization of new low-band-gap conjugated copolymers for light-emitting diodes and photovoltaic devices / R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, Yong Cao // *Macromolecules* – 2005. – V. 38. – Issue 2. – P. 244-253.
133. Cheng, Y.-J. Thieno[3,2-*b*]pyrrolo donor fused with benzothiadiazolo, benzoselenadiazolo and quinoxalino acceptors: synthesis, characterization, and molecular properties / Y.-J. Cheng, C.-H. Chen, Y.-J. Ho, S.-W. Chang, H. A. Witek, C.-S. Hsu // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – Issue 20. – P. 5484-5487.
134. Xiao, J. Synthesis, physical properties and self-assembly behavior of azole-fused pyrene derivatives / J. Xiao, X. Xiao, Y. Zhao, B. Wu, Z. Liu, X. Zhang, S. Wang, X. Zhao, L. Liu, L. Jiang // *Nanoscale* – 2013. – V. 5. – Issue 12. – P. 5420-5425.
135. Cillo, C. M. Benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*]bis[1,2,5]selenadiazole, [1,2,5]selenadiazolo-[3,4-*e*]-2,1,3-benzothiadiazole, furazanobenzo-2,1,3-thiadiazole, furazanobenzo-2,1,3-selenadiazole and related heterocyclic systems / C. M. Cillo, T. D. Lash // *J. Heterocycl. Chem.* – 2004. – V. 41. – Issue 6. – P. 955-962.
136. Roesky, H. W. Darstellung und struktur neuer sechsgliedriger metallheterocyclen-insertion von platin in selen-stickstoff- und schwefel-stickstoff-bindungen / H. W. Roesky, T. Gries, H.

- Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Base, G. M. Sheldrick // *Chem. Ber.* – 1986. – V. 119. – Issue 1. – P. 366-373.
137. Neidlein, R. Reaktionen von 1,2-bis(trimethylsilyl)iminen mit selen- und tellur-halogeniden / R. Neidlein, D. Knerht // *Helv. Chim. Acta* – 1987. – V. 70. – Issue 4. – P. 1076-1078.
138. Pedersen, C. L. Preparation of disubstituted 1,2,5-selenadiazole *N*-oxides from 1,2-diketone dioximes and diselenium dichloride. thermolysis and photolysis of 2,1,3-benzoselenadiazole *N*-oxide / C. L. Pedersen // *Chem. Commun.* – 1974. – Issue 17. – P. 704-705.
139. Zhou, A.-J. Molecular tectonics: self-complementary supramolecular Se \cdots N synthons directing assembly of 1D silver chains into 3D porous molecular architectures / A.-J. Zhou, S.-L. Zheng, Y. Fang, M.-L. Tong // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – Issue 13. – P. 4457-4459.
140. Milios, C. J. Crystal engineering with 2,1,3-benzoselenadiazole and mercury(II) chloride / C. J. Milios, P. V. Ioannou, C. P. Raptopoulou, G. S. Papaefstathiou // *Polyhedron* – 2009. – V. 28. – Issue 15. – P. 3199-3202.
141. Yuan, F. Synthesis of a ruthenium(II) polypyridine complex with 1,10-phenanthroline-selenazole as ligand and investigation of its G-quadruplex DNA-binding properties / F. Yuan, X. Chen, Y. Zhou, F. Yang, Q. Zhang, J. Liu // *J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 65. – Issue 7. – P. 1246-1257.
142. Mukherjee, G. Selenadiazolopyridine: a synthon for supramolecular assembly and complexes with metallophilic interactions / G. Mukherjee, P. Singh, C. Ganguri, S. Sharma, H. B. Singh, N. Goel, U. P. Singh, R. J. Butcher // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – Issue 15. – P. 8128-8140.
143. Berionni, G. Supramolecular association of 1,2,5-chalcogenadiazoles: an unexpected self-assembled dissymmetric [Se \cdots N]₂ four-membered ring / G. Berionni, B. Pégot, J. Marrot, R. Goumont // *Cryst. Eng. Comm.* – 2009. – V. 11. – Issue 6. – P. 986-988.
144. Konstantinova, L. S. Design of sulfur heterocycles with sulfur monochloride: synthetic possibilities and prospects / L. S. Konstantinova, O. A. Rakitin // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19. – Issue 2. – P. 55-61.
145. Konstantinova, L. S. Regioselective synthesis of pentathiepine-fused pyrroles and indoles / L. S. Konstantinova, O. A. Rakitin, C. W. Rees, S. A. Amelichev // *Mendeleev Commun.* – 2004. – V. 14. – Issue 3. – P. 91-92.
146. Konstantinova, L. S. A one-pot synthesis and 1,3-dipolar cycloaddition of [1,2]dithiolo[4,3-*b*]indole-3(4*H*)-thiones / L. S. Konstantinova, K. A. Lysov, S. A. Amelichev, N. V. Obruchnikova, O. A. Rakitin // *Tetrahedron* – 2009. – V. 65. – Issue 11. – P. 2178-2183.
147. Konstantinova, L. S. One-pot synthesis of 5-phenylimino, 5-thieno or 5-oxo-1,2,3-dithiazoles and evaluation of their antimicrobial and antitumor activity / L. S. Konstantinova, O. I. Bol'shakov, N. V. Obruchnikova, H. Laborie, A. Tonga, V. Sopéna, I. Lanneluc, L. Picot, S.

- Sablé, V. Thiéry, O. A. Rakitin // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2009. – V. 19. – Issue 1. – P. 136-141.
148. Rowland, R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals radii / R. S. Rowland, R. Taylor // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – Issue 18. – P. 7384-7391.
149. Komin, A. P. The chemistry of 1,2,5-thiadiazoles. V. Synthesis of 3,4-diamino-1,2,5-thiadiazole and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazines / A. P. Komin, M. Carmack // *J. Het. Chem.* – 1976. – V. 13. – Issue 1. – P. 13-22.
150. Yamashita, Y. Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin, ein neuer Heterocyclus mit 14 π -Elektronen und hoher Elektronenaffinität / Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi // *Angewandte Chemie* – 1988. – V. 100. – Issue 3. – P. 428-429.
151. Яволовский, А. А. Реакция 1,2,5-тиадиазоло[3,4-*d*]пиримидин-5,7-дион-2-оксида с водой / А. А. Яволовский, Е. В. Ганин, М. С. Фонарь, Ю. А. Симонов, Ю. М. Чумаков, Ж. Бочелли // *Ж. Общ. Хим.* – 2004. – Вып. 74. – № 10. – С. 1728-1732.
152. Хмельницкий, Л. И. Химия фуроксанов: строение и синтез / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова – М.: Наука. – 1996. – 382 с.
153. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw – Oxford: Butterworth-Heinemann – 1997. – 1600 p.
154. Эльдерфилд, Р. Гетероциклические соединения / Р. Эльдерфилд, ред.: Ю. К. Юрьев – М: Иностранная литература – 1953. – Т. 1. – 555 с.
155. Li, Q. F. Catalytic synthesis of thiophene from the reaction of furan and hydrogen sulfide / Q. F. Li, Y. Q. Xu, C. G. Liu, J. Kim // *Catalysis Letters* – 2008. – V. 122. – Issue 3-4. – P. 354-358.
156. Машкина, А. В. Исследование механизма каталитической рециклизации фуранов в тиофены / А. В. Машкина // *Хим. Гет. Соедин.* – 2010. – Вып. 46. – № 10. – С. 1320-1325.
157. Pushkarevsky, N. A. First charge-transfer complexes between tetrathiafulvalene and 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives: design, synthesis, crystal structures, electronic and electrical properties / N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, N. A. Semenov, E. Lork, L. I. Buravov, L. S. Konstantinova, G. T. Silber, N. Robertson, N. P. Gritsan, O. A. Rakitin, J. D. Woollins, E. B. Yagubskii, J. Beckmann, A. V. Zibarev // *Synth. Met.* – 2012. – V. 162. – Issue 24. – P. 2267-2276.
158. Konstantinova, L. S. New reactions of Hünig's base with S₂Cl₂: formation of monocyclic 1,2-dithioles / L. S. Konstantinova, O. A. Rakitin, C. W. Rees // *Mendeleev Commun.* . – 2001. – V. 11. – Issue 5. – P. 165-166.

159. Константинова, Л. С. Синтез 5-меркапто-1,2-дитиол-3-тионов и их превращение в 5-хлор-1,2-дитиол-3-оны / Л. С. Константинова, А. А. Березин, К. А. Лысов, О. А. Ракитин // *Изв. РАН, Сер. хим.* – 2006. – № 1. – С. 143-147.
160. Rees, C. W. Selective syntheses of bis[1,2]dithiolo[1,4]thiazines and bis[1,2]dithiopyrroles from Hünig's base / C. W. Rees, A. J. P. White, D. J. Williams, O. A. Rakitin, C. F. Marcos, C. Polo, T. Torroba // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – Issue 7. – P. 2189-2196.
161. Marković, R. 1,2-Dithioles / R. Marković, A. Rašović, editor: J. A. Joule // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* – Oxford: Elsevier – 2008. – V. 4. – P. 892.
162. Camilleri, P. Electrochemical Properties of Pyrazinotriadiazoles / P. Camilleri, B. Odell, P. O'Neill // *J. Chem. Soc. Perkin trans. II* – 1987. – Issue 11. – P. 1671-1674.
163. Халетский, А. М. Синтез пиазтиола (3,4-бенз-1,2,5-тиодиазола) и его производных / А. М. Халетский, В. Г. Песин // *Ж. Общ. Хим.* – 1950. – Т. 20. – Вып. 10. – С. 1914-1918
164. Целинский, И. В. Кислотно-основные свойства 1,2,5-оксадиазолов / И. В. Целинский, С. Ф. Мельникова, С. Н. Вергизов // *Хим. Гет. Соед.* – 1981. – Вып. 17. – № 3. – С. 321-324.
165. Tamura, K. Pressure-dependence of the Hammett acidity function (H₀). 2. Aqueous sulfuric-acid-solutions / K. Tamura, M. Dan, T. Moriyoshi // *J. Chem. Res., S.* – 1990. – Issue 4. – P. 849-865.
166. Reybier, K. Electrochemical behavior of indolone-*N*-oxides: relationship to structure and antiplasmodial activity / K. Reybier, T. H. Y. Nguyen, H. Ibrahim, P. Perio, A. Montrose, P. L. Fabre, F. Nepveu // *Bioelectrochemistry* – 2012. – V. 88. – P. 57-64.
167. Perera, R. C. Synthesis of polynuclear heterocycles. Part III. Imidazo[4,5-*f*]benzo-furoxans and furazans / R. C. Perera, R. K. Smalley, L. G. Rogerson // *J. Chem. Soc., C* – 1971. – P. 1348-1354.
168. Takakis, I. M. Transformation on 2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*][1,4]dioxocin leading to substituted *ortho*-nitroaryl azides, benzofuroxans, benzofurazans and related compounds / I. M. Takakis, P. M. Hadjimihalakis // *J. Heterocycl. Chem.* – 1991. – V. 28. – Issue 5. – P. 1373-1386.
169. Pedersen, C. L. Photolysis of benzo[*c*]-1,2,5-thiadiazole 2-oxide. Spectroscopic evidence for the reversible formation of 2-thionitrozonitrobenzene / C. L. Pedersen, C. Lohse, M. Poliakoff // *Acta Chem. Scand. B* – 1978. – V. 32. – P. 625-631.
170. Inagaki, Y. Preparation of a sterically hindered *N*-thiosulfinylaniline and its equilibrium with a novel heterocycle, 5*H*-1,2,3-dithiazole / Y. Inagaki, R. Okazaki, N. Inamoto // *Tetrahedron Letters* – 1975. – V. 16. – Issue 51. – P. 4575-4578.
171. Bagryanskaya, I. Yu. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazolidyl – a synthetic, structural, and theoretical study / I. Yu. Bagryanskaya,

- Yu. V. Gatilov, N. P. Gritsan, V. N. Ikorskii, I. G. Irtegorova, A. V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, V. I. Ovcharenko, N. A. Semenov, N. V. Vasilieva, A. V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007. – Issue 30. – P. 4751-4761.
172. Bock, H. Mehrfach thiadiazol-uberbrockte benzol- und *p*-benzochinon-radikal-anionen und ihre Cr-, Mo- und W-pentacarbonyl-komplexe / H. Bock, P. Hänel, R. Neidlein // *Phosphorus and Sulfur* – 1988. – V. 39. – P. 235-252.
173. Makarov, A. Yu. Interaction of 1,3,2,4-Benzodithiadiazines and Their 1-Se Congeners with Ph₃P and Some Properties of the Iminophosphorane Products / A. Yu. Makarov, V. V. Zhivonitko, A. G. Makarov, S. B. Zikirin, I. Yu. Bagryanskaya, V. A. Bagryansky, Yu. V. Gatilov, I. G. Irtegorova, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – Issue 7. – P. 3017-3027.
174. Boéré, R. T. Electrochemistry of redox-active group 15/16 heterocycles / R. T. Boéré, T. L. Roemmele // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 210. – Issue 1. – P. 369-445.
175. Semenov, N. A. Bis(toluene)chromium (I) [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazolidyl and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazinidyl: new heterospin ($S_1 = S_2 = 1/2$) radical-ion salts / N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, E. A. Suturina, E. A. Chulanova, N. V. Kuratieva, A. S. Bogomyakov, I. G. Irtegorova, N. V. Vasilieva, L. S. Konstantinova, N. P. Gritsan, O. A. Rakitin, V. I. Ovcharenko, S. N. Konchenko, A. V. Zibarev // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – Issue 11. – P. 6654-6663.
176. Semenov, N. A. Heterospin π -heterocyclic radical-anion salt: synthesis, structure, and magnetic properties of decamethylchromocenium [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazolidyl / N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, A. S. Bogomyakov, E. A. Pritchina, E. A. Suturina, N. P. Gritsan, S. N. Konchenko, R. Mews, V. I. Ovcharenko, A. V. Zibarev // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – Issue 16. – P. 7558-7564.
177. Vasilieva, N. V. Redox properties and radical anions of fluorinated 2, 1, 3-benzothia (selena) diazoles and related compounds / N. V. Vasilieva, I. G. Irtegorova, N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, A. Y. Makarov, L. A. Shundrin, A. V. Zibarev // *J. Phys. Org. Chem.* – 2010. – V. 23. – Issue 6. – P. 536-543.
178. Essa, A. H. Synthesis and characterization of 2,3,5,6-tetraphenylpyrazine-*N,N*-dioxide: new nitrene dimer species / A. H. Essa, Z. A. N. Al-Shamkhani, A. F. Jalbout, A. J. Hameed // *Heterocycles* – 2008. – V. 75. – Issue 9. – P. 2235 - 2242.
179. Walstra, P. Amino-substituted glyoximes and furoxans / P. Walstra, W. P. Trompen, J. Th. Hackmann // *Recl. Trav. Chim.* – 1968. – V. 87. – P. 452-460.

180. Dyll, L. K. Oxidative cyclizations. VIII. Mechanisms of oxidation of *ortho*-substituted benzenamines and improved cyclizations by bis(acetato-*O*)phenyliodine / L. K. Dyll, J. J. Harvey, T. B. Jarman // *Aust. J. Chem.* – 1992. – V. 45. – Issue 2. – P. 371-384.
181. El-Abadelah, M. M. Facile reduction of benzofuroxans into *ortho*-quinone dioximes / M. M. El-Abadelah, Z. H. Khan, A. A. Anani // *Synthesis* – 1980. – V. 1980. – Issue 2. – P. 146-147.
182. Rauh, E. G. The synthesis of 1,2-cyclohexanedionedioxime (nioxime) / E. G. Rauh, G. F. Smith // *J. Org. Chem.* – 1945. – V. 10. – Issue 3. – P. 199-204.
183. Willer, R. L. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano[3,4-*b*]piperazines / R. L. Willer // *J. Org. Chem.* – 1985. – V. 50. – Issue 25. – P. 5123-5127.
184. Alexandrou, N. E. 1,3-Addition reactions of cyanogen di-*N*-oxide / N. E. Alexandrou, D. N. Nicolaides // *J. Chem. Soc. C* – 1969. – Issue 18. – P. 2319-2321.
185. Целинский, И. В. 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин и некоторые его производные / И. В. Целинский, С. Ф. Мельникова, Т. В. Романова, С. В. Пирогов, Г. Х. Хисамутдинов // *Ж. Орг. Хим.* – 1997. – Вып. 33. – № 11. – С. 1744-1756.
186. Fischer, J. W. Synthesis of 4,8-disubstituted 4*H*,8*H*-bis[1,2,5]oxadiazolo[3,4-6:3',4'-*e*]pyrazines / J. W. Fischer, R. A. Nissan, C. K. Lowe-Ma // *J. Het. Chem.* – 1991. – V. 28. – Issue 7. – P. 1677-1692.
187. Gunasekaran, A. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for the synthesis of high density energetic materials / A. Gunasekaran, Th. Jayachandran, J. H. Boyer, M. L. Trudell // *J. Het. Chem.* – 1995. – V. 32. – Issue 4. – P. 1405-1407.
188. Старченков, И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиразинов. 3. Метод синтеза 5,6-дизамещенных фуразано[3,4-*b*]пиразинов / И. Б. Старченков, В. Г. Андриянов // *Хим. Гет. Соед.* – 1997. – № 10. – С. 1402-1416.
189. Zelenin, A. K. Synthesis and structure of dinitroazofurazan / A. K. Zelenin, M. L. Trudell, R. D. Gilardi // *J. Het. Chem.* – 1998. – V. 35. – Issue 1. – P. 151-155.
190. Corona, P. Synthesis of *N*-(5,7-diamino-3-phenyl-quinoxalin-2-yl)-3,4,5-substituted anilines and *N*-[4[(5,7-diamino-3-phenylquinoxalin-2-yl)amino]benzoyl]-*L*-glutamic acid diethyl ester: Evaluation of in vitro anti-cancer and anti-folate activities / P. Corona, M. Loriga, M. P. Costi, S. Ferrari, G. Paglietti // *Eur. J. Med. Chem.* – 2008. – V. 43. – Issue 1. – P. 189-203.
191. Старченков, И. Б. 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин / И. Б. Старченков, В. Г. Андриянов // *Хим. Гет. Соед.* – 1996. – № 5. – С. 717.

192. Bertini, V. Sintesi di derivati 1,2,5-tiadiazolici. – Nota II. Sintesi di derivati 1,2,5-tiadiazolici da monoammine ovvero diammine vicinali alifatiche e nitruro di zolfo S₄N₄ / V. Bertini, A. DeMunno // *Gazz. Chim. Ital.* – 1971. – V. 101. – Issue IV. – P. 259-268.
193. Begland, R. W. Hydrogen cyanide chemistry. IV. Diiminosuccinonitrile reactions with nucleophiles, acyl halides, and carbonyl compounds / R. W. Begland, D. R. Hartter // *J. Org. Chem.* – 1972. – V. 37. – Issue 25. – P. 4136-4145.
194. Старченков, И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиразина. 7. Свойства 5,6-диамино- и 5,6-дигидразинофураназо[3,4-*b*]пиразина / И. Б. Старченков, В. Г. Андриянов, А. Ф. Мишнев // *Хим. Гет. Соед.* – 1999. – № 4. – С. 564-573.
195. Winberg, H. E. Selected *N,N,N'*-trisubstituted amidines and their preparation by reaction of compounds with NH₂-groups with amide acetals / H. E. Winberg // US3121084A. – 1964. – *Chem. Abstr.* – 1964. – V. 60. – P. 13197D.
196. Gieren, A. Die kristallstrukturen des benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazols und des semihomologen [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*e*]-2,1,3-benzothiadiazols / A. Gieren, H. Betz, T. Hubner, V. Lamm // *Zeit. Naturfor. B.* – 1984. – V. 39. – Issue 4. – P. 485-496.
197. Песин, В. Г. Исследования в области 2,1,3-тиодиазола. XXII. Нитрование производных бенз-2,1,3-тиодиазола / В. Г. Песин, А. М. Халетский, В. А. Сергеев // *Ж. Общ. Хим.* – 1963. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 1759-1766.
198. Nielsen, A. T. Nitrocarbons. 4. Reaction of polynitrobenzenes with hydrogen halides. Formation of polynitrohalobenzenes / A. T. Nielsen, A. P. Chafin, S. L. Christian // *J. Org. Chem.* – 1984. – V. 49. – Issue 24. – P. 4575-4580.