

М. М. Шакиров, И. В. Береговая, А. В. Зибарев

ВОЗРАСТАНИЕ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР ^{15}N
 В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ РЯДУ РОДСТВЕННЫХ
 10, 12, 14 π -ЭЛЕКТРОННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ:
 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛ, 1,3,2,4-БЕНЗОДИТИАДИАЗИН
 И 1,3,5,2,4-БЕНЗОТРИТИАДИАЗЕПИН*

Обнаружено значительное (на ~85 м. д.) увеличение экранирования ядер ^{15}N в последовательном ряду 10, 12, 14 π -электронных гетероциклов — 2,1,3-бензотиадиазол, 1,3,2,4-бензодитиadiaзин и 1,3,5,2,4-бензотритиadiaзепин, — сопоставленное с возрастанием как полного, так и π -заряда атомов азота. Возможная антиароматичность 12 π -электронного дитиadiaзина, включая низколежащие возбужденные состояния, в спектрах ЯМР ^{15}N в явном виде не проявляется.

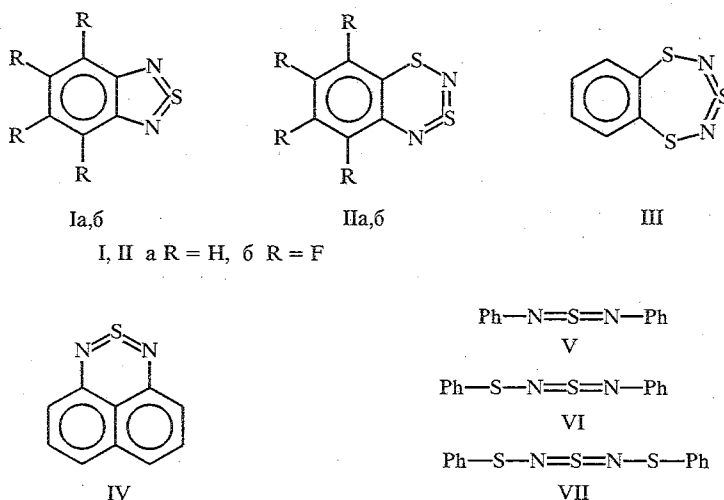
Быстрое развитие химии π -избыточных сероазотных гетероциклов в последнее время [2, 3] привело к ряду нетривиальных результатов. В частности, недавно синтезированные 1,3,2,4-бензодитиadiaзин и его 5,6,7,8-тетрафторпроизводное (IIa, б, схема 1) примечательны сочетанием некоторых формальных признаков антиароматичности (планарная геометрия, 12 π -электронная система) с термодинамической стабильностью [4—8]. В отличие от ближайших родственных соединений — 10 π -электронных 2,1,3-бензотиadiaзолов и 14 π -электронного 1,3,5,2,4-бензотритиadiaзепина (Ia, б и III соответственно; см. схему) — соединения IIa, б обладают низколежащими возбужденными состояниями (табл.), что также часто рассматривается как атрибут антиароматичности [9]. С возможной антиароматичностью соединения IIa сопоставлено и повышенное экранирование ядер атомов H^5 и H^8 в спектре ЯМР ^1H (δ 1H 5,70 и 5,50 м. д.) [4], тогда как в спектре ЯМР ^{19}F соединения IIб какие-либо особенности отсутствуют [6].

В продолжение изучения гетероатомной реакционной способности [7] и электронной структуры [8] соединений IIa, б в настоящей работе изучены их спектры ЯМР ^{15}N в сравнении со спектрами соединений Ia, б и III, а также некоторых других родственных и модельных веществ (схема).

Как обнаружено, в ряду тиadiaзолов Ia(б)б, дитиadiaзин IIa(б) и тритиadiaзепин III магнитное экранирование ядер ^{15}N значительно возрастает — на ~85 м. д. между его крайними членами (табл.). Примечательно, что подобный эффект наблюдается и в ряду ациклических аналогов I—III (соединения V—VII, схема), однако в существенно меньшем масштабе и в менее четкой форме (VI выпадает, табл.); последнее может быть обусловлено тем, что в отличие от I—III в растворах V—VII реализуются сложные изомерные равновесия (см., например, [10]).

Хорошо известно, что в ряду родственных соединений изменения $\delta^{15}\text{N}$ связаны, как правило, с изменением средней энергии электронных возбуждений ΔE и/или эффективных зарядов атомов азота [11, 12]. По данным расчетов MNDO, в последовательности I—III действительно возрастает как полный заряд атомов азота $q(\text{N})$, так и их π -заряд $\pi(\text{N})$ (табл.), в основном за счет смещения электронной плотности с атомов серы, однако строгой корреляции с $\delta^{15}\text{N}$ не наблюдается. В тех случаях, впрочем,

* Часть IX серии «Циклические ариленазахалькогены», часть VIII см. в [1].



когда ядро ^{15}N входит в состав хромофора (соединения I—III), особенно обладающего низколежащими возбужденными состояниями (соединения II, б), самым существенным фактором может быть изменение ΔE [11, 12]. В ряду соединений I—III и добавленного к ним в качестве модельного 14π -электронного тиадиазина IV (см. схему), имеющего, как и II, б,

Спектральные и расчетные характеристики соединений I—VII*

Соединение	Заряд, e		$\delta^{15}\text{N}$, м. д.	λ_{max} , нм, lg(ϵ)	
	$-q(\text{N})$	$-q\pi(\text{N})$		эксперимент	CNDO/S
Ia	0,31	0,20	332,4	311 (4,15)	267 (4,13)
Iб	0,28	0,18	306,6	326 (3,39)	—
IIa	0,68 (N^2), 0,57 (N^4)	0,37 (N^2), 0,49 (N^4)	269,5, 263,5	617 (2,7)	646 (3,92)
IIб	0,67 (N^2), 0,61 (N^4)	0,32 (N^2), 0,52 (N^4)	255,3, 233,1	615 (2,26)	653 (3,99)
III	0,86	0,50	248,8	384 (3,7)	380 (4,30)
IV	0,36	0,22	292,9	645 (2,70)	—
V	0,51 (N^Z), 0,60 (N^E)	0,34 (N^Z), 0,41 (N^E)	296,7	420 (4,07)	476 (4,91)
VI	0,66 (N^Z), 0,60 (N^E)	0,39 (N^Z), 0,46 (N^E)	328,7, 264,9	434 (4,15)	403 (3,37)
VII	0,79	0,47	277,5	450 (4,03)	404 (4,79)

* Для соединений II, б, III, IV, VI и VII спектральные данные получены в настоящей работе, для остальных — взяты из литературы. ЯМР ^{15}N : Ia [19] (ср. с $\delta^{14}\text{N}$ [20]), Ib [21], V ($\delta^{14}\text{N}$) [20]. УФ: Ia [22], IIa [4], III [4], IV [22], V [23]. Использовались коэффициенты пересчета $\delta^{15}\text{N}$ к NH_3 : 20,68 от NH_4NO_3 (насыщенный водный раствор), 375,80 от HNO_3 (1 M), 380,23 от MeNO_2 [24]. Значение $\delta^{15}\text{N}$ для V [19] ошибочно [25], тогда как $\delta^{15}\text{N}$ для IV [19] совпадает с полученным в настоящей работе.

При расчетах CNDO/S изомерными равновесиями в растворах V—VII пренебрегали: использовались конфигурации, обнаруженные в кристалле [E, Z, E, Z, и Z, Z, соответственно (см. [10, 15] и цитируемые там работы)]. Для IV CNDO/S значительно завышает λ_{max} (870 нм); PPP—Cl дает лучшие результаты (733 [26] и даже 661 нм [22]).

низколежащие возбужденные состояния, какие-либо корреляции $\delta^{15}\text{N}/\lambda_{\text{max}}$ отсутствуют (табл.), что, с одной стороны, типично для сероазотных соединений [2, 11], с другой — согласуется с результатами расчетов УФ спектров изученных веществ методом CNDO/S (табл.), указывающими на немагнитноактивный [11] $\pi-\pi^*$ -характер соответствующих электронных возбуждений (для III это независимо подтверждается результатами изучения спектров магнитного кругового дихроизма [13]). Таким образом, изменение ΔE , по-видимому, не дает сколько-нибудь существенного вклада в обнаруженный эффект и его основной причиной является, вероятно, отмеченное выше возрастание электронной плотности около ядер азота.

В целом можно заключить, что формально возможная антиароматичность соединений IIa,б в спектрах ЯМР ^{15}N в явном виде не проявляется. Это согласуется с выводом [8] о том, что IIa,б ближе к сопряженным неароматическим, чем к традиционным антиароматическим веществам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения IIa [4], IIб [6], III [4], IV [14], VI [15] и VII [16] синтезированы известными методами. Их спектры ЯМР ^{15}N измерены при природном содержании изотопа на спектрометре Bruker AM-400 на частоте 40,55 МГц для растворов в $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$, 3 : 1, внешний стандарт NH_3 (ж); их УФ спектры измерены для растворов в гептане. Для остальных соединений данные взяты из литературы (см. примечание к таблице).

Расчеты MNDO проведены с полной оптимизацией геометрии по программе MNDO-89, представляющей собой развитие программы MNDO-85 [17, 18]. Расчеты CNDO/S выполнены по программе NDOL [18] для молекулярных геометрий, оптимизированных методом MNDO.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 93-03-04729) и International Science Foundation (grant RCW000) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagryanskaya I. Yu., Gatilov Yu. V., Miller A. O., Shakirov M. M., Zibarev A. V. // *Heteroatom Chem.* — 1994. — Vol. 5.
2. Chivers T. // *Chem. Rev.* — 1985. — Vol. 85. — P. 341.
3. Rees C. W. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1992. — Vol. 29. — P. 639.
4. Cordes A. W., Hojo M., Koenig H., Noble M. C., Oakley R. T., Pennington W. T. // *Inorg. Chem.* — 1986. — Vol. 25. — P. 1137.
5. Hitchcock A. P., DeWitte R. S., Van Esbroeck J. M., Aebi P., French C. L., Oakley R. T., Westwood N. P. C. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* — 1991. — Vol. 57. — P. 165.
6. Zibarev A. V., Gatilov Yu. V., Miller A. O. // *Polyhedron.* — 1992. — Vol. 11. — P. 1137.
7. Zibarev A. V., Gatilov Yu. V., Bagryanskaya I. Yu., Maksimov A. M., Miller A. O. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1993. — N 3. — P. 298.
8. Petrachenko N. E., Gatilov Yu. V., Zibarev A. V. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* — 1994. — Vol. 67. — P. 489.
9. Minkin V. I. *Aromaticity and Antiaromaticity.* — New York e. a.: Wiley, 1994. — 325 P.
10. Bagryanskaya I. Yu., Gatilov Yu. V., Shakirov M. M., Zibarev A. V. // *Mendeleev Commun.* — 1994. — N 4. — P. 136, N 5. — P. 167.
11. Mason J. // *Chem. Rev.* — 1981. — Vol. 81. — P. 205.
12. Buchanan G. W. // *Tetrahedron.* — 1989. — Vol. 45. — P. 581.
13. Klein H.-P., Oakley R. T., Michl J. // *Inorg. Chem.* — 1986. — Vol. 25. — P. 3194.
14. Зибарев А. В., Фугаева О. М., Миллер А. О., Конченко С. Н., Коробейничева И. К., Фурин Г. Г. // *ХГХ.* — 1990. — № 8. — С. 1124.
15. Багрянская И. Ю., Гатилов Ю. В., Шакиров М. М., Зибарев А. В. // *ЖСХ.* — В печати.
16. Зибарев А. В., Конченко С. Н., Фурин Г. Г., Федотов М. А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1986. — № 11. — С. 2101.
17. Близнюк А. А., Войтюк А. А. // *ЖСХ.* — 1986. — Т. 27. — С. 190.
18. Специализированный фонд квантово-химических программ Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения СО РАН.
19. Yavari I., Botto R. E., Roberts J. D. // *J. Org. Chem.* — 1978. — Vol. 43. — P. 2542.
20. Mason J., van Bronswijk W., Glemser O. // *J. Phys. Chem.* — 1978. — Vol. 82. — P. 463.

21. Доленко Г. Н., Зибарев А. В., Круподер С. А., Фурин Г. Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1980. — № 4. — С. 86.
22. Fabian J., Mayer R., Bleisch S. // Phosph. Sulf. — 1979. — Vol. 7. — P. 61.
23. Левченко Е. С., Шокол З. И. // ЖОрХ. — 1969. — Т. 5. — С. 472.
24. Levi G. C., Lichter R. L. Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — New York e. a.: Wiley, 1979. — P. 32.
25. Sicinska W., Stefaniak L., Witanowski M., Webb G. A. // J. Mol. Struct. — 1987. — Vol. 158. — P. 57.
26. Bartetzko R., Gleiter R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1978. — Vol. 17. — P. 468.

Новосибирский институт органической
химии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 14.02.95