

Модификация синтеза и особенности строения 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидов

Игорь И. Савельев¹, Ирина Е. Ефремова^{1*}, Лидия В. Лапшина²,
Владислав В. Гуржий³, Александр В. Беляков⁴

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург 191186, Россия; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

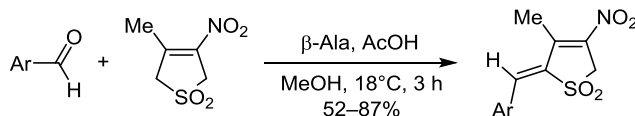
² Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова,
ул. Академика Лебедева, 6, Санкт-Петербург 194044, Россия; e-mail: lylapchina@mail.ru

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Россия; e-mail: vladgeo17@mail.ru

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Россия
e-mail: belyakov@technolog.edu.ru

Поступило 14.04.2021

Принято после доработки 26.07.2021



На основе модифицированной методики конденсации 3-метил-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида с ароматическими альдегидами синтезирован широкий ряд ранее неизвестных 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидов – перспективных субстратов для конструирования конденсированных полициклических производных нитросульфолана. Особенности строения полученных нитросульфодиенов установлены на основании данных ИК спектров, спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , двумерных экспериментов ^1H - ^{13}C НМРС, ^1H - ^{13}C НМВС, квантово-химических расчетов, а также рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиды, нитродиены, сульфоланы, конденсация, модификация условий.

Непредельные нитросоединения,¹ а также тетрагидро- и 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиды^{2,3} широко используются в синтезе разнообразных карбо- и гетероциклических структур. В частности, исследуемые нами нитросульфодиены – 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиды (БНТД) – являются активными электрофильными субстратами, на основе которых получены серии би- и трициклических производных нитросульфолана, содержащих циклы пиразолидина,⁴⁻⁶ пиразолина,^{7,8} изоксазолидина⁹ и хромана.¹⁰ Однако развитие данного направления исследований до сих пор ограничивалось отсутствием удобного способа синтеза широкого ряда исходных нитросульфодиенов, отличающихся электронной и пространственной организацией ароматического заместителя. В этой связи актуальным является поиск более универсальной методики, пригодной для получения БНТД, активированных к нуклеофильным взаимодействиям.

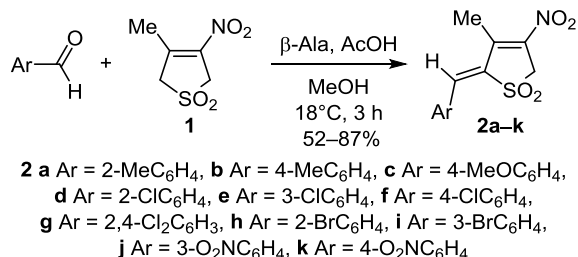
Используемые способы получения 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидов основаны на

конденсации 3-метил-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (**1**) с ароматическими альдегидами по типу реакции Кнёвенагеля, которая активно применяется при олефинировании оксоединений,¹¹ в том числе для создания разнообразных типов функционализированных нитроалкенов.¹² Ранее¹³⁻¹⁵ синтез БНТД проводился при кипячении исходных веществ в присутствии NH_4Cl (в ледяной AcOH) или в присутствии глицина (в абсолютном EtOH), но данные методики оказались применимы для получения нитросульфодиенов преимущественно с электронодонорными заместителями в бензольном цикле (выходы 40–50%).

Нами установлено, что более успешно конденсация нитросульфолана **1** с ароматическими альдегидами протекает в MeOH в присутствии каталитических количеств β -аланина и AcOH . Эффективность действия β -аланина объясняется его склонностью к образованию основания Шиффа с исходным альдегидом, что облегчает депротонирование метиленового компонента и инициирует образование связи $\text{C}-\text{C}$.¹⁶ Предложенные

условия позволили проводить синтез при комнатной температуре, что сделало методику более универсальной. В результате были увеличены выходы ранее известных диенов **2b,c,f** до 87%, синтезирован в одну стадию 4-нитрофенилзамещенный БНТД **2k** и получен широкий ряд новых представителей БНТД – соединения **2a,d,e,g-j**, отличающиеся количеством, характером и расположением заместителей в ароматической системе (схема 1).

Схема 1



Впервые полученные диены **2a,d,e,g-j** представляют собой устойчивые высокоплавкие кристаллы желто-оранжевого цвета. Спектральные характеристики (ИК, УФ, ЯМР) этих соединений близки таковым ранее описанных представителей ряда.^{13–15} Полученные соединения имеют сходные картины спектров ЯМР ¹H, в которых присутствуют сигналы протонов всех структурных фрагментов молекул.

Например, в спектре ЯМР ¹H диена **2a** протоны метильной группы сульфенового цикла проявляются в виде триплета при 2.53 м. д., а метиленовые протоны при атоме 5-CH₂ – в виде квартета при 4.56 м. д. (²J = 2.1 Гц). В слабом поле фиксируется синглет экзоциклического олефинового протона (7.90 м. д.), а также сигналы протонов бензольного цикла (7.25–7.35, 7.76 м. д.). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹³C осуществлено на основании двумерных экспериментов ¹H–¹³C HMQC и ¹H–¹³C HMBC. По данным эксперимента NOESY, отражающего кросс-пики между олефиновым протоном и протонами метильной группы, этому диену приписана *s-транс*-конформация с конфигурацией кратных связей *Z,E*. Идентичные характеристики спектров ЯМР наблюдаются у всех полученных БНТД **2a–k**, что свидетельствует о *Z*-конфигурации экзоциклической кратной связи.

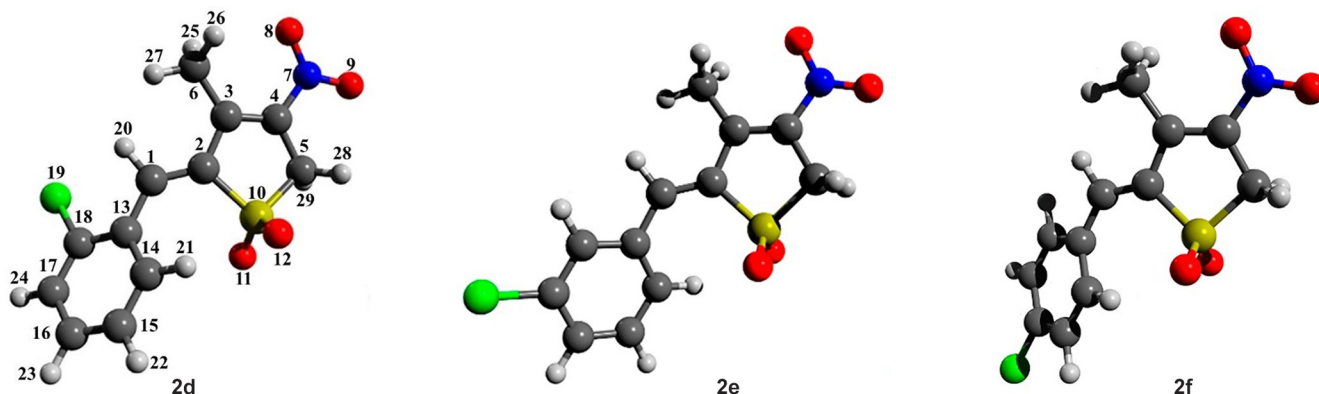


Рисунок 2. Наиболее устойчивые равновесные структуры молекул **2d–f**.

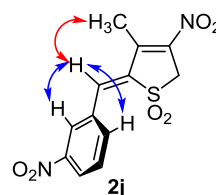


Рисунок 1. Основные корреляции в спектре NOESY соединения **2j**.

УФ спектры диенов **2a–k** содержат две полосы поглощения: λ_1 237–262 нм (ϵ 6200–12300) и λ_2 337–406 нм (ϵ 14500–28000), что свидетельствует о наличии сопряжения в диеновой системе, обусловленного согласованным влиянием двух электроноакцепторных заместителей (NO₂, SO₂). Вместе с тем широкий диапазон полосы длинноволнового поглощения λ_2 позволяет предположить разную степень участия ароматического фрагмента в сопряжении с нитросульфодиеновой системой. Наиболее сопряженную систему с заметным вкладом биполярной структуры имеют диены **2b,c** с донорными заместителями в *para*-положении бензольного цикла, характеризующиеся bathochromным сдвигом (до 406 нм) длинноволновой полосы.

Смещение полосы поглощения λ_2 *ortho*-замещенных диенов **2a,d,g,h** в коротковолновую область (λ_2 338–354 нм) свидетельствует о нарушении цепи сопряжения вследствие электронного или стерического влияния заместителей. Наиболее гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы (337 нм) наблюдается в спектре диена **2j** с *meta*-нитрофенильным заместителем. Об отклонении бензольного цикла этого соединения от плоскости кратных связей свидетельствуют два кросс-пика =CH/H-2,6 в спектре NOESY (рис. 1).

На примере изомерных диенов **2d–f** представлялось целесообразным установить влияние положения заместителя бензольного цикла на специфику пространственного строения, а именно на степень отклонения их ароматических систем от плоскости кратных связей. Квантово-химические расчеты структурных параметров позволили установить наиболее устойчивые молекулярные модели молекул **2d–f** (показаны на рис. 2), соответствующие оптимизированному набору геометрических параметров (глобальные минимумы на поверхности потенциальной энергии). Расчет частот колебаний показал, что минимуму на поверхности потенциальной энергии изомеров **2d–f** соответствуют

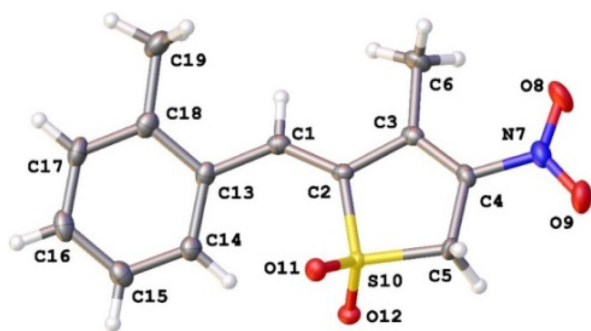


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

конформации с непланарными арилвинильными фрагментами, торсионные углы C(18)–C(13)–C(1)–C(2) которых равны -144.5 , 152.5 и -155.0° соответственно. Таким образом, согласно расчетам, для изомерных диенов **2d–f** характерно отклонение бензольного цикла от плоскости кратных связей на $35\text{--}25^\circ$ вне зависимости от положения атома хлора.

Нарушение копланарности бензольного цикла и диеновой системы также подтверждено при изучении структуры (*Z*)-3-метил-2-(2-метилбензилиден)-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксида (**2a**) методом рентгеноструктурного анализа. В структуре этого соединения содержится одна кристаллографически неэквивалентная молекула (рис. 3). Сульфолоновый цикл и нитродиеновая система находятся практически в одной плоскости (торсионные углы C(3)–C(2)–S(10)–C(5) 4.9° , C(1)–C(2)–C(3)–C(4) 174.7° , C(3)–C(4)–N(7)–O(8) -3.1°), а бензольный цикл выведен из нее на 22° .

В кристалле усредненные плоскости молекул располагаются примерно параллельно оси и параллельно друг другу, что, вероятнее всего, обеспечивается за счет π -стекинга с параллельным смещением между циклическими фрагментами соседних молекул вдоль оси: нормальное расстояние между плоскостями составляет $3.305(3)$ Å и смещение $-1.734(4)$ Å. Также в структуре **2a** присутствуют слабые внутри- (C(14)–H(14)⋯O(12)) и межмолекулярные (C(5)–H(5)⋯O(12), C(6)–H(6)⋯O(11), C(17)–H(17)⋯O(11)) водородные связи (рис. 4).

Таким образом, проведенная модификация привела к созданию препаративно удобной универсальной методики синтеза 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксидов, отличающихся пространственным и электронным строением.

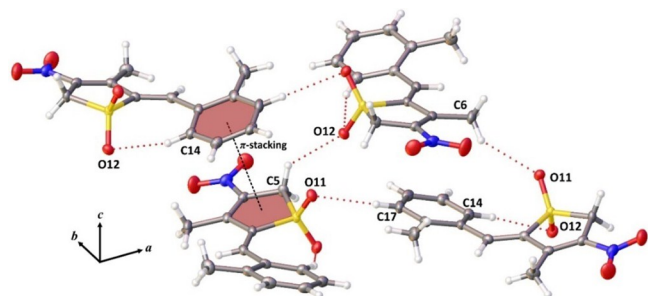


Рисунок 4. Фрагмент кристаллической структуры соединения **2a**. Пунктирами показаны водородные связи и π -стекинг.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в таблетках KBr. УФ спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 PC в кварцевых кюветках (0.101 см, $c \sim 0.0003$ моль/л), растворитель AcOH. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ НМРС, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ НМВС, а также $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ NOESY (время смешивания 0.5 с) зарегистрированы на спектрометре Jeol ECH400A с рабочими частотами 400 МГц (для ядер ^1H) и 100 МГц (для ядер ^{13}C) в ДМСO- d_6 . В качестве стандарта использованы остаточные сигналы недеутерированного растворителя (2.50 м. д. для ядер ^1H) или сигналы дейтерированного растворителя (39.6 м. д. для ядер ^{13}C). Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector EA 3000 (CHN Dualmode). Температуры плавления определены на приборе ПТП(М) ТУ 92-891.001-90.

Исходный 3-метил-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксид (**1**) получен по литературной методике.¹⁷

Синтез 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксидов 2a–k (общая методика). К суспензии 1.0 г (5.6 ммоль) 3-метил-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксида (**1**) в 15 мл MeOH добавляют 8.47 ммоль соответствующего ароматического альдегида, 0.1 г (1.12 ммоль) β -аланина и 1.05 г (1 мл) AcOH. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отделяют на фильтре Шотта, промывают EtOH и сушат на воздухе.

3-Метил-2-(2-метилбензилиден)-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксид (2a). Выход 1.00 г (64%), желтый порошок, т. пл. $170\text{--}173^\circ\text{C}$ (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1581 (C=C, C=N⁺), 1505 , 1303 уш, 1126 (SO₂, NO₂, NOO⁻). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 237 (3.68), 354 (4.32). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, CH₃ Ar); 2.53 (3H, т, $^5J = 2.1$, CH₃); 4.56 (2H, к, $^5J = 2.1$, CH₂); $7.25\text{--}7.35$ (3H, м, H Ar); 7.76 (1H, д, $^3J = 7.7$, H Ar); 7.90 (1H, с, HC=). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.8 (CH₃); 20.3 (CH₃ Ar); 54.4 (C-5); 138.5 , 141.0 , 143.1 (C-2–4); 139.9 (C-1); 126.4 , 130.4 , 130.8 , 131.5 , 131.8 , 139.3 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 56.20 ; H 4.57 ; N 4.97 . C₁₃H₁₃NO₄S. Вычислено, %: C 55.90 ; H 4.69 ; N 5.01 .

3-Метил-2-(4-метилбензилиден)-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксид (2b). Выход 1.09 г (70%), желтый порошок, т. пл. $234\text{--}235^\circ\text{C}$ (MeOH) (т. пл. $235\text{--}236^\circ\text{C}$ (Me₂CO–CHCl₃)¹³). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1592 (C=C, C=N⁺), 1507 , 1319 , 1289 , 1121 (SO₂, NO₂, NOO⁻). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 255 (3.57), 380 (4.37). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, CH₃ Ar); 2.52 (3H, т, $^5J = 1.8$, CH₃); 4.49 (2H, к, $^5J = 1.8$, CH₂); 7.66 (1H, с, HC=); 7.25 (2H, д, $^3J = 8.1$, H Ar); 7.80 (2H, д, $^3J = 8.1$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (CH₃); 21.9 (CH₃ Ar); 54.4 (C-5); 140.4 , 141.7 , 142.6 (C-2–4); 140.9 (C-1); 129.5 , 129.8 , 131.9 , 138.1 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 56.16 ; H 4.54 ; N 5.00 . C₁₃H₁₃NO₄S. Вычислено, %: C 55.90 ; H 4.69 ; N 5.01 .

3-Метил-2-(4-метоксибензилиден)-4-нитро-2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксид (2c). Выход 1.24 г (75%), желтый порошок, т. пл. $228\text{--}230^\circ\text{C}$ (MeOH) (т. пл. $225\text{--}226^\circ\text{C}$ (Me₂CO–CHCl₃)¹³). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603 , 1583 (C=C, C=N⁺), 1514 , 1300 , 1270 , 1120 (SO₂, NO₂, NOO⁻).

УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 260 (4.02), 406 (4.40). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, т, $^5J = 2.0$, CH_3); 3.81 (3H, с, CH_3O); 4.58 (2H, к, $^5J = 2.0$, CH_2); 7.68 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.06 (2H, д, $^3J = 8.9$, H Ar); 7.94 (2H, д, $^3J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.8 (CH_3); 54.4 (C-5); 56.2 (CH_3O); 137.5, 138.4, 142.4 (C-2–4); 140.7 (C-1); 115.0, 124.8, 134.5, 163.0 (C-2–6 Ar). Найдено, %: C 53.00; H 4.44; N 4.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 52.87; H 4.44; N 4.74.

3-Метил-4-нитро-2-(2-хлорбензилиден)-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2d). Выход 1.04 г (62%), желтый порошок, т. пл. 142–144°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1593 (C=C, C=N⁺), 1511, 1306, 1293, 1125 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 237 (3.86), 341 (4.16). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.50 (3H, т, $^5J = 2.1$, CH_3); 4.60 (2H, к, $^5J = 2.1$, CH_2); 7.44–7.52 (2H, м, H Ar); 7.58–7.60 (1H, м, H Ar); 7.84 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.88 (1H, д, $^3J = 8.0$, $^5J = 1.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (CH_3); 54.4 (C-5); 136.7 (C-1); 140.1, 140.3, 144.7 (C-2–4); 127.9, 130.2, 130.9, 132.1, 133.1, 133.9 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 48.13; H 3.12; N 4.59. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.09; H 3.36; N 4.67.

3-Метил-4-нитро-2-(3-хлорбензилиден)-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2e). Выход 1.34 г (80%), желтый порошок, т. пл. 193–195°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (C=C, C=N⁺), 1511, 1322, 1310, 1125 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 238 (4.11), 345 (4.46). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, т, $^5J = 2.1$, CH_3); 4.63 (2H, к, $^5J = 2.1$, CH_2); 7.52–7.59 (2H, м, H Ar); 7.79 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.85 (1H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 7.97 (1H, т, $^5J = 1.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3); 54.4 (C-5); 139.7, 140.9, 143.0 (C-2–4); 139.0 (C-1); 129.9, 130.9, 131.2, 131.6, 133.9, 134.3 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 47.67; H 3.15; N 4.59. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.09; H 3.36; N 4.67.

3-Метил-4-нитро-2-(4-хлорбензилиден)-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2f). Выход 1.46 г (87%), желтый порошок, т. пл. 194–196°C (MeOH) (т. пл. 194–195°C (EtOH)¹⁴). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1596 (C=C, C=N⁺), 1510, 1325, 1310, 1124 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 240 (3.86), 356 (4.43). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, т, $^5J = 2.0$, CH_3); 4.62 (2H, к, $^5J = 2.0$, CH_2); 7.58 (2H, д, $^3J = 8.5$, H Ar); 7.78 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.91 (2H, д, $^3J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (CH_3); 54.4 (C-5); 129.5, 131.2, 133.2, 137.0 (C-13–18 Ar); 139.3 (C-1); 139.3, 141.2, 142.2 (C-2–4). Найдено, %: C 47.63; H 3.59; N 4.83. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48.09; H 3.36; N 4.67.

2-(2,4-Дихлорбензилиден)-3-метил-4-нитро-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2g). Выход 0.97 г (52%), желтый порошок, т. пл. 178–182°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1592 (C=C, C=N⁺), 1508, 1319, 1309, 1124 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 247 (3.79), 346 (4.24). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, т, $^5J = 2.0$, CH_3); 4.61 (2H, к, $^5J = 2.0$, CH_2); 7.79 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.59 (1H, д, $^3J = 8.4$, H Ar); 7.81 (1H, д, $^4J = 2.0$, H Ar); 7.85 (1H, д, $^3J = 8.4$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3); 139.8, 140.6, 145.3 (C-2–4); 54.3 (C-5); 135.5 (C-1); 128.2, 129.9, 129.9, 133.1, 134.8, 136.8 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 42.77; H 2.69; N 4.50. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 43.13; H 2.71; N 4.19.

2-(2-Бромбензилиден)-3-метил-4-нитро-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2h). Выход 1.25 г (65%), желтый порошок, т. пл. 156–160°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1592 (C=C, C=N⁺), 1510, 1308, 1290, 1125 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 240 (3.85), 338 (4.27). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.50 (3H, т, $^5J = 2.0$, CH_3); 4.60 (2H, к, $^5J = 2.0$, CH_2); 7.40–7.50 (2H, м, H Ar); 7.76 (1H, д, $^3J = 8.8$, $^5J = 0.9$, H Ar); 7.79 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.86 (1H, д, $^3J = 7.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (CH_3); 54.4 (C-5); 139.0 (C-1); 139.9, 140.3, 144.5 (C-2–4); 124.2, 128.3, 132.1, 132.7, 133.0, 133.4 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 41.88; H 2.72; N 4.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 41.88; H 2.93; N 4.07.

2-(3-Бромбензилиден)-3-метил-4-нитро-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2i). Выход 1.04 г (54%), желтый порошок, т. пл. 203–206°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1604 (C=C, C=N⁺), 1510, 1324, 1309, 1129 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 238 (3.86), 346 (4.28). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.48 (3H, т, $^5J = 2.1$, CH_3); 4.63 (2H, к, $^5J = 2.1$, CH_2); 7.46 (1H, т, $^3J = 7.9$, H Ar); 7.69–7.71 (1H, м, H Ar); 7.78 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 7.89–7.92 (2H, м, H Ar); 8.11 (1H, т, $^5J = 1.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3); 54.4 (C-5); 122.4, 130.2, 131.4, 133.8, 134.5, 134.5 (C-13–18 Ar); 138.9 (C-1); 139.7, 140.9, 143.0 (C-2–4). Найдено, %: C 42.06; H 2.71; N 4.08. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 41.88; H 2.93; N 4.07.

3-Метил-4-нитро-2-(3-нитробензилиден)-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2j). Выход 1.44 г (83%), желтый порошок, т. пл. 197–200°C (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1598 (C=C, C=N⁺), 1520 (NO_2 Ar), 1521, 1333, 1314, 1128 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 262 (4.09), 337 (4.40). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, т, $^5J = 2.1$, CH_3); 4.66 (2H, к, $^5J = 2.1$, CH_2); 7.79 (1H, т, $^3J = 8.0$, H Ar); 7.97 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 8.28–8.34 (2H, м, H Ar); 8.79 (1H, т, $^5J = 1.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3); 54.4 (C-5); 138.1 (C-1); 140.2, 140.6, 144.0 (C-2–4); 125.9, 126.1, 131.0, 133.7, 137.0, 148.4 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 46.03; H 3.06; N 8.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 46.45; H 3.25; N 9.03.

3-Метил-4-нитро-2-(4-нитробензилиден)-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксид (2k). Выход 1.51 г (87%), желтый порошок, т. пл. 198–200°C (MeOH) (т. пл. 205–206°C (AcOH)¹⁵). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1581 (C=C, C=N⁺), 1525, 1345 (NO_2 Ar), 1516, 1318 уш, 1120 (SO_2 , NO_2 , NOO^-). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 348 (4.31). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.50 (3H, т, $^5J = 2.0$, CH_3); 4.65 (2H, к, $^5J = 2.0$, CH_2); 7.94 (1H, с, $\text{HC}=\text{C}$); 8.07 (2H, д, $^3J = 8.9$, H Ar); 8.32 (2H, д, $^3J = 8.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (CH_3); 54.4 (C-5); 138.0 (C-1); 138.5, 140.4, 140.5 (C-2–4); 124.3, 132.3, 144.9, 148.9 (C-13–18 Ar). Найдено, %: C 46.58; H 3.38; N 8.94. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 46.45; H 3.25; N 9.03.

Рентгеноструктурное исследование соединения 2a проведено на монокристалльном дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction XtaLab Synergy, оснащенный 2D гибридным детектором отраженных рентгеновских лучей HyPix-6000 (hybrid photon counting), при температуре 100K с использованием монохроматического микрофокусного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Параметры элементарной ячейки (пространственная группа $Pna2_1$; a 14.8284(3), b 11.9442(2), c 7.0556(2) Å; V 1249.64(5) Å³;

Z 4) уточнены МНК на основе 7946 рефлексов с 2θ в пределах $9.51\text{--}140.00^\circ$. Данные были проинтегрированы с поправками на фон, фактор Лоренца и поляризационные эффекты в программном комплексе CrysAlisPro.¹⁸ Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro¹⁸ эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Структура расшифрована с помощью алгоритма двойного пространства и уточнена до R_1 0.032 (wR_2 0.083) для 2222 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ с использованием программ SHELX,^{19,20} встроенной в комплекс OLEX2.²¹ Положения атомов водорода рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX, где $U_{iso}(H)$ установлено как $1.5U_{eq}(C)$ и C–H 0.96 Å для групп CH_3 , $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(C)$ и C–H 0.97 Å для групп CH_2 и $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(C)$ и C–H 0.93 Å для групп CH циклических фрагментов. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2055326).

Квантово-химические расчеты структурных параметров соединений 2d–f получены при помощи программы Gaussian 16 (Revision C.01)²² с использованием метода B3LYP²³ в сочетании с дисперсионными поправками D3 Grimma²⁴ в базисном наборе 6-311++G** (opt=tight, int=superfine).²⁵

Файл дополнительных материалов, содержащий спектры ЯМР 1H и ^{13}C всех синтезированных соединений, а также спектры $^1H\text{--}^{13}C$ HMQC, $^1H\text{--}^{13}C$ HMBC соединения **2a** и спектры NOESY соединений **2a,j**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90071.

Рентгенструктурные исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета "Рентгенодифракционные методы исследования".

Список литературы

1. (a) Halimehjani, A. Z.; Namboothiri, I. N. N.; Hooshmand S. E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31261. (b) Halimehjani, A. Z.; Namboothiri, I. N. N.; Hooshmand, S. E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 48022. (c) Halimehjani, A. Z.; Namboothiri, I. N. N.; Hooshmand, S. E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 51794.
2. Brant, M. G.; Wulff, J. E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5876.
3. Efremova, I. E.; Lapshina, L. V.; Baichurin, R. I.; Serebryannikova, A. V.; Savelev, I. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 1369. [*Журн. общ. химии* **2020**, *90*, 1153.]
4. Berestovitskaya, V. M.; Efremova, I. E.; Lapshina, L. V.; Serebryannikova, A. V.; Gurzhiy, V. V.; Abzianidze, V. V. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 191.
5. Efremova, I. E.; Serebryannikova, A. V.; Lapshina, L. V.; Gurzhiy, V. V.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 622. [*Журн. общ. химии* **2016**, *86*, 481.]
6. Efremova, I. E.; Serebryannikova, A. V.; Belyakov, A. V.; Lapshina, L. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, *89*, 536. [*Журн. общ. химии* **2019**, *89*, 468.]
7. Efremova, I. E.; Serebryannikova, A. V.; Lapshina, L. V.; Gurzhiy, V. V.; Ryabin, A. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 902. [*Хим. гетероцикл. соединений* **2019**, *55*, 902.]
8. Efremova, I. E.; Serebryannikova, A. V.; Lapshina, L. V.; Savelev, I. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 2522. [*Журн. общ. химии* **2020**, *90*, 1958.]
9. Berestovitskaya, V. M.; Efremova, I. E.; Serebryannikova, A. V.; Lapshina, L. V.; Gurzhiy, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 76. [*Хим. гетероцикл. соединений* **2018**, *54*, 76.]
10. Berestovitskaya, V. M.; Selivanova, M. V.; Vakulenko, M. I.; Efremova, I. E.; Berkova, G. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1814. [*Журн. орган. химии* **2009**, *45*, 1818.]
11. Korotchenko, V. N.; Nenajdenko, V. G.; Balenkova, E. S.; Shastin, A. V. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 957. [*Учену химии* **2004**, *73*, 1039.]
12. Perekalin, V. V.; Lipina, E. S.; Berestovitskaya, V. M.; Efremova, D. A. *Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds*; New York; London: Wiley & Sons, 1994.
13. Vasil'eva, M. V.; Berestovitskaya, V. M.; Berkova, G. A.; Pozdnyakov, V. P. *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *22*, 379. [*Журн. орган. химии* **1986**, *22*, 428.]
14. Bortnikov, S. V.; Efremova, I. E.; Berestovitskaya, V. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 775. [*Хим. гетероцикл. соединений* **2001**, 840.]
15. Lapshina, L. V.; Serebryannikova, A. V.; Efremova, I. E.; Perkhunova, A. D.; Bortnikov, S. V.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1519. [*Журн. общ. химии* **2014**, *84*, 1293.]
16. van Beurden, K.; de Koning, S.; Molendijk, D.; van Schijndel, J. *Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13*, 349.
17. Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, *70*, 1419. [*Журн. общ. химии* **2000**, *70*, 1512.]
18. *CrysAlisPro, Version 1.171.38.46*; Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
19. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Struct. Chem.* **2015**, *A71*, 3.
20. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
21. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
22. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16, Revision C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2019.
23. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
24. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
25. McLean, A.D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.