

УДК 541.67+547.732

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. П. ФЕШИН,
Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, В. И. САВУШКИНА, П. А. НИКИТИН, В. А. КОТИКОВ

СПЕКТРЫ Я.К.Р. Cl^{35} 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ХЛОРТИОФЕНА И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА

Наиболее ароматичным гетероциклическим соединением является тиофен. Это следует из его устойчивости к окислению, трудности протекания реакций присоединения, высокой склонности к реакциям замещения и т. д. (см., например ⁽¹⁾). Указанные свойства тиофена привели к широко распространенному представлению об эквивалентности атома серы в его гетероцикле виниленовой группе $-CH=CH-$ (⁽¹⁾). Нам представлялось интересным проследить, как отражается эта аналогия на спектрах я.к.р. соответствующих производных тиофена и бензола. С этой целью мы изучили спектры я.к.р. Cl^{35} ряда 5-замещенных 2-хлортиофена (табл. 1) и сопоставили со спектрами 4-замещенных хлорбензола.

Согласно имеющимся представлениям (^(2, 3)), ароматические свойства тиофена обусловлены сопряжением $3d$ -орбитали атома серы с π -электронами тиофенового кольца. Однако квантовохимические расчеты (⁽⁴⁻⁶⁾), в том числе и неэмпирические расчеты *ab initio* (⁽⁶⁾), указывают на несущественность вклада $3d$ -орбиталей атома серы в химические связи тиофенового кольца (особенно в π -связывание). Влияние $3d$ -орбиталей атома серы на ароматический характер тиофена не подтверждают и спектры я.к.р. Cl^{35} (табл. 1) и Br^{79} (⁽⁷⁾) его галогенпроизводных.

Частоты я.к.р. Cl^{35} 5-замещенных 2-хлортиофена значительно выше частот соответствующих 4-замещенных хлорбензола (⁽³⁾), а также их *o*- и *m*-изомеров (⁽⁸⁾), в то время, как электроотрицательности атомов углерода (Sp^2) и серы примерно одинаковы (⁽⁹⁾). То же самое наблюдается в случае аналогичных бромпроизводных тиофена и бензола (⁽⁷⁾). Частота я.к.р. Cl^{35} 2,5-дихлортиофена также выше частот я.к.р. 1,4-дихлорбензола и его изомеров. Повышение частот я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных тиофена, по сравнению с соответствующими хлорпроизводными бензола, объяснено (⁽¹⁰⁾) тем, что атом серы в хлорпроизводных тиофена в результате перехода его $3p$ -электронов на вакантные $3d$ -орбитали имеет значительно более высокую

Таблица 1

Частоты я.к.р. Cl^{35} при 77° K (ν^{77}) соединений ряда $Cl \text{—} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{—} X$ и константы

Гаммета (σ_n) заместителей X

№ п.п.	X	ν^{77} , Мгц	$\nu^{77}_{ср}$, Мгц	σ_n	№ п.п.	X	ν^{77} , Мгц	$\nu^{77}_{ср}$, Мгц	σ_n
1	CN	37,530 37,416	37,473	0,628	5	Cl (⁽⁸⁾)	37,071 37,018	37,044	0,227
2	SiCl ₃ (⁽⁸⁾)	37,252	37,252	0,382	6	H	36,920 37,044	36,961	0,0
3	CHO	37,123 37,20	37,161	0,45	7	CH ₃ (⁽⁸⁾)	36,68	36,68	—0,17
4	Br	37,071	37,071	0,232	8	Si(CH ₃) ₃	36,321	36,321	—0,072

эффективную электроотрицательность, чем углеродный атом. Это приводит к индукционной поляризации связи C—S и повышает частоту я.к.р.

Существенный вклад индукционного влияния атома серы на заместители в тиофеновом кольце подтверждается спектрами я.к.р. Br⁷⁹ дибромтиофенов. Более высокие, чем для соответствующих дибромбензолов, значения частот я.к.р. Br⁷⁹ наблюдаются как для 2,5-, так и для 3,4-дибромтиофена. Среднеарифметические величины частот я.к.р. Br⁷⁹ 2,5- и 3,4-дибромтиофена соответственно равны 293,27 и 289,5 МГц (⁷), т. е. по мере

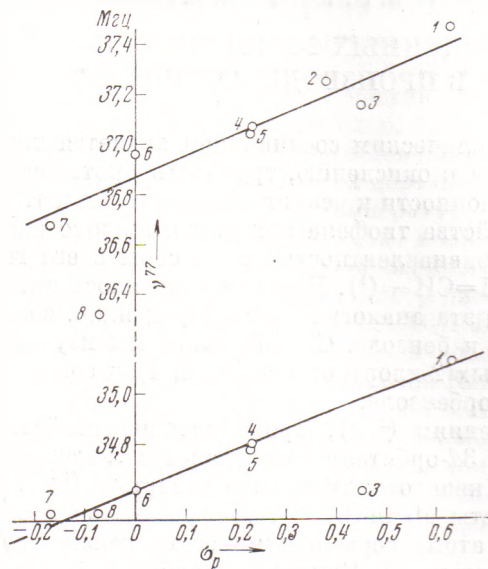


Рис. 1

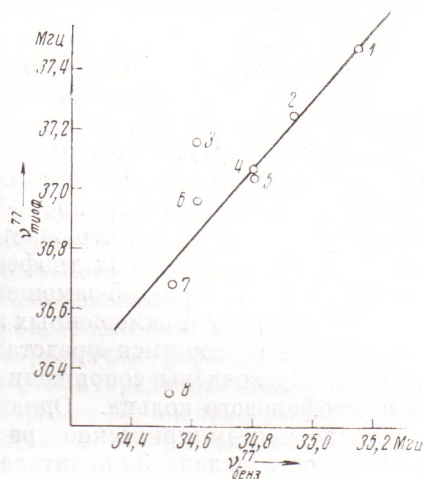


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между константами Гаммета (σ_p) и частотами я.к.р. Cl³⁵ 5-замещенных 2-хлортиофена (вверху) и 4-замещенных хлорбензола (внизу). Здесь и на рис. 2 номера точек соответствуют нумерации соединений в табл. 1

Рис. 2. Корреляция между частотами я.к.р. Cl³⁵ 5-замещенных 2-хлортиофена и 4-замещенных хлорбензола

увеличения расстояния между атомами брома и серы и при сближении атомов брома между собой частота я.к.р. Br⁷⁹ понижается. При переходе же от *n*- и *m*-дибромбензола к *o*-изомеру частота я.к.р. заметно повышается (⁸). Такое изменение частот я.к.р. Br⁷⁹ дибромпроизводных тиофена возможно, если электрооакцепторные свойства атома серы значительно выше, чем у атомов брома. *

Одной из вероятных причин повышения частот я.к.р. 2-хлор- и 2-бромтиофена, по сравнению с соответствующими 3-галогенпроизводными тиофена и галогенбензолами, а также частот 2,5-дихлор- и 2,5-дибромтиофенов, по сравнению с соответствующими 3,4-дигалогенпроизводными тиофена и дигалогенбензолов, может быть, по-видимому, взаимодействие между атомом серы и σ -электронами α -связи C—Cl, возможно с участием вакантных 3*d*-орбиталей атома серы, так как, судя по частотам я.к.р. атома хлора, находящегося в α -положении тиофенового ядра, σ -электронная плотность этого атома ниже, чем у хлорбензола. В этом случае, по-видимому, образуется внутримолекулярная трехцентровая связь замкнутого типа. В пользу такого предположения говорит характер спектров я.к.р.

Cl³⁵ некоторых геминальных систем Cl—C—X, в которых также предпола-

* Электроотрицательность же атома серы (2,66) ниже, чем у атома брома (2,90) (⁹).

гаются образование трехцентровых связей (¹¹⁻¹³). Если в гем-положении к атому хлора находятся атомы М, обладающие вакантными *d*-орбиталями, например Si, Ge или Sn, то частоты я.к.р. Cl³⁵ молекул ряда ClCH₂MPR'R'' оказываются выше, чем у соответствующих органических аналогов (М=С) (^{11, 12}). Если же в гем-положении находится атом с неподеленной парой электронов, например атом кислорода в (хлорметил)-алкиловых эфирах, происходит понижение частоты я.к.р. Cl³⁵.

В 5-замещенных 2-хлортиофена, возможно, проявляются оба механизма взаимодействия между атомами хлора и серы: индукционная поляризация связи С—Cl за счет увеличения электроноакцепторных свойств атома серы и взаимодействие между σ -электронами связи С—Cl и *d*-орбиталями атома серы с образованием трехцентральной связи между атомами С, Cl и S.

Таким образом, с точки зрения распределения электронной плотности в кольце никакой аналогии между бензолом и тиофеном нет. Атом серы в тиофене и его производных ни в коем случае нельзя приравнять винильной группе —CH=CH—.


Частоты я.к.р. Cl³⁵ 5-замещенных 2-хлортиофена (табл. 1) коррелируются с константами Гаммета σ_n заместителей ($\nu^{77} = 36,872 + 0,878 \sigma_n$, $r = 0,963$) (рис. 1). Такая же корреляция, но с гораздо меньшей величиной r ($r = 0,877$) наблюдается для *n*-замещенных хлорбензола ($\nu^{77} = 34,556 + 0,471 \sigma_n$) (¹³). Однако если коррелировать константы σ_n и частоты я.к.р. Cl³⁵ соединений ряда *n*-ХС₆Н₄Cl при тех же значениях Х, что и в изученных 5-замещенных 2-хлортиофена, то для *n*-замещенных хлорбензола получим уравнение ($\nu^{77} = 34,617 + 0,812 \sigma_n$, $r = 0,991^*$) даже с несколько лучшим коэффициентом корреляции, чем для замещенных хлортиофена. Значения коэффициентов проводимости в этих двух уравнениях оказываются близкими (в ряду тиофена величина ρ несколько выше). Близкие по величине значения r и ρ в уравнениях для 5-замещенных 2-хлортиофена и 4-замещенных хлорбензола позволяют сделать вывод об одинаковых проводимости и механизме передачи влияния заместителей на атом хлора в этих рядах соединений. В соответствии с этим частоты я.к.р. Cl³⁵ 5-замещенных 2-хлортиофена и 4-замещенных хлорбензола линейно связаны между собой (рис. 2). От этой зависимости отклоняются только точки, соответствующие соединениям с Х=Si(CH₃)₃ и Х=СНО. Причем точка, соответствующая тиофеновому соединению с Х=Si(CH₃)₃, сильно отклоняется от корреляционной прямой $\nu^{77} = f(\sigma_n)$ для 5-замещенных 2-хлортиофена (наблюдаемое отклонение превышает величину предельного кристаллографического расщепления (¹⁴), поэтому при расчете корреляционного уравнения эта точка не учитывалась), тогда как для соответствующего 4-замещенного хлорбензола она лежит на корреляционной прямой (рис. 1). Точка, соответствующая соединению с Х=СНО, наоборот, лишь незначительно отклоняется от корреляционной прямой $\nu^{77} = f(\sigma_n)$ для 5-замещенных 2-хлортиофена и довольно сильно отклоняется от аналогичной прямой для 4-замещенных хлорбензола (она не учитывалась при расчете корреляционного уравнения для 4-замещенных хлорбензола). Линейная корреляция частот я.к.р. Cl³⁵ 5-замещенных 2-хлортиофена и 4-замещенных хлорбензола между собой и с константами σ_n показывает, что механизм передачи электронных эффектов на атом хлора через тиофеновое и бензольное ядра одинаков отнюдь не для всех заместителей.

* Из этого уравнения мы определили константу Гаммета трихлорсилильной группы ($\sigma_n = +0,382$), получив для этого спектр я.к.р. Cl³⁵ *n*-хлорфенилтрихлорсилана. Он состоит из четырех линий. Две из них одинаковой интенсивности с частотами ν^{77} 35,029 и 34,825 Мгц принадлежат атому хлора в ароматическом кольце, а линии с частотами ν^{77} 19,537 и 19,372 Мгц (с соотношением интенсивностей 1 : 2) — трихлорсилильной группе.

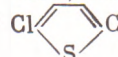
Мы прокоррелировали также частоты я.к.р. Cl^{35} 5-замещенных 2-хлортиофена ($\nu^{77} = 36,998 + 0,329F + 0,983R$, $r = 0,991$) и 4-замещенных хлорбензола ($\nu^{77} = 34,620 + 0,437F + 0,802R$, $r = 0,992$) с индукционными ($F^{(15)}$) и резонансными ($R^{(15)}$) константами заместителей. Коэффициенты в уравнениях для этих рядов соединений при соответствующих переменных близки, что подтверждает предположение об одинаковых механизмах передачи влияния заместителей на атом хлора в 5-замещенных 2-хлортиофена и 4-замещенных хлорбензола. Большие же, чем при индукционных, значения коэффициентов при резонансных параметрах свидетельствуют, что влияние заместителей на атом хлора в обоих рядах соединений передается в основном по механизму сопряжения. Об этом же говорит двухпараметровая корреляция химических сдвигов F^{19} 5-замещенных 2-фтортиофена с константами F и R ⁽¹⁶⁾.

Таким образом, спектры я.к.р. свидетельствуют, что характер передачи электронного влияния заместителей через тиофеновое и бензольное ядра в общем аналогичен. Однако в ряде случаев наблюдаются исключения. Характер же распределения электронной плотности в бензольном и тиофеновом кольцах существенно различается из-за присутствия в тиофенах сильно электроноакцепторного атома серы (влияние которого на заместители в тиофеновом кольце передается в основном по индукционному механизму) и его способности взаимодействовать с α -заместителями.

Спектры я.к.р. Cl^{35} 5-замещенных 2-хлортиофена получены при 77° К на импульсном спектрометре я.к.р. типа ИС-3 СКБ ИРЭ АН СССР.

Спектр я.к.р. 2-хлортиофена (6) дублетный. Низкочастотная линия в два раза интенсивней высокочастотной. Для 5-бром-2-хлортиофена (4) наблюдается сравнительно широкая ($\Delta\nu \approx 0,2$ Мгц) несимметричная линия с максимумом 37,071 Мгц, которая представляет собой, по-видимому, неразрешенный дублет. Спектр я.к.р. Cl^{35}  состоит из двух

линий одинаковой интенсивности, но различной ширины. Высокочастотная линия примерно в полтора раза шире низкочастотной и также представляет собой, по-видимому, неразрешенный дублет. Дублетный спектр

я.к.р. Cl^{35}  хорошо разрешен. Обе линии одинаковой интенсивности.

Для 5-триметилсилил 2-хлортиофена найдена одна узкая (несколько кгц) линия.

Исследуемые соединения очищались перегонкой в вакууме на колонке, и их чистота установлена хроматографически.

Иркутский институт органической химии
Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, 2, М., 1958.
- ² V. Schomaker, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 61, 1769 (1939). ³ Н. С. Longuet-Higgins, Trans. Farad. Soc., 45, 173 (1949). ⁴ D. T. Clark, Tetrahedron, 24, 2663 (1968). ⁵ M. J. Bielefeld, D. D. Fitts, J. Am. Chem. Soc., 88, 4804 (1966). ⁶ D. T. Clark, D. R. Armstrong, J. Chem. Soc., D, 1970, 319. ⁷ В. С. Гречишкин, С. И. Гущин, Ю. П. Дормидонтов, Теоретич. и эксп. хим., 7, 706 (1971). ⁸ И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Таблицы частот ядерного квадрупольного резонанса, Л., 1968. ⁹ М. Г. Воронков, И. Ф. Ковалев, Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., № 2, 158 (1965). ¹⁰ M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc., 1959, 426. ¹¹ М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В сборн. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов, Рига, 1973. ¹² В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН, 209, № 2 (1973). ¹³ М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Э. П. Попова, Теоретич. и эксп. хим., 7, 356 (1971). ¹⁴ Т. А. Бабушкина, В. И. Робас, Г. К. Семин, В сборн. Радиоспектроскопия твердого тела, 1967, стр. 221. ¹⁵ C. G. Swain, E. C. Lupton, J. Am. Chem. Soc., 90, 4328 (1968). ¹⁶ S. Rodmar, S. Gronowitz, U. Rosen, Acta chem. Scand., 25, 3844 (1971).