

УДК 541.67+547.245

ХИМИЯ

В. А. КУЗНЕЦОВ, А. Н. ЕГОРОЧКИН, А. И. БУРОВ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ,
В. И. САВУШКИНА, В. З. АНИСИМОВА, О. В. КУЗЬМИН

ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 5 II 1974)

Считается ⁽¹⁾, что внутримолекулярные электронные взаимодействия (в частности, $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие ⁽²⁾) могут усиливаться при переходе из основного состояния (о.с.) к возбужденному (в.с.). Целью настоящей работы было сопоставление эффектов $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия и p,π -сопряжения в о.с. и в.с. кремнийорганических производных тиофена.

Для изучения производных тиофена в о.с. использован метод протонного магнитного резонанса. Измерялись химические сдвиги (τ) атомов водорода тиофенового кольца. Как известно ⁽³⁾, в замещенных тиофенах вклады эффектов магнитной анизотропии и внутримолекулярного электрического поля заместителей пренебрежимо малы, вследствие чего экранирование кольцевых протонов определяется исключительно электронными эффектами заместителей. Поэтому метод п.м.р. весьма удобен для изучения влияния заместителей на распределение электронной плотности в о.с. кольца. Величина электронной плотности (а значит, и τ) в различных положениях кольца различна. В табл. 1 приведены только те значения τ , которые отвечают расположению кольца, в котором величина электронной плотности максимальна τ_{max} .

Для изучения производных тиофена в в.с. изучались электронные спектры поглощения их комплексов с переносом заряда (к.п.з.) с тетрацианоэтиленом (ТЦЭ). При образовании к.п.з. замещенный тиофен является π -донором электронов (D), а ТЦЭ π -акцептором (A) ⁽⁴⁾. Вместе D и A образуют мезомерную структуру.



для которой волновая функция о.с.

$$\psi_N = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-),$$

а в.с.

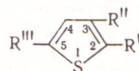
$$\psi_E = a'\psi_0(D, A) + b'\psi_1(D^+ - A^-).$$

Для слабых комплексов $\pi\pi$ -типа $a^2 \gg b^2$ и $a'^2 \ll b'^2$. Значит, в.с. к.п.з. почти целиком является ионным. Оптический переход из о.с. в в.с. ($\psi_N \rightarrow \psi_E$), вызванный поглощением кванта, состоит в частичном переносе электрона от молекулы D к молекуле A . При неизменном A энергия кванта ($h\nu$) связана линейной зависимостью как с потенциалом ионизации D , так и с σ^+ -константами заместителей (если D — производные бензола ⁽⁵⁾). Подобные зависимости от электронных эффектов заместителей обнаружены в спектрах к.п.з. производных нафталина и тиофена ⁽⁶⁾.

Таким образом, сопоставление значений τ в спектрах п.м.р. п. ν в электронных спектрах к.п.з. позволяет сравнить влияние заместителей в состояниях о.с. и в.с. На рис. 1 представлена зависимость τ_{max} от ν полосы к.п.з. Похожая зависимость получается и для средних значений химических сдвигов протонов кольца. Однако значения τ_{max} предпочтительнее, так как

Таблица 1

Химические сдвиги (τ_{\max}) и частоты переноса заряда (v)
в спектрах изученных соединений



№№ п.п.	Заместители в положениях			τ_{\max} , м.д.	v , см^{-1}	Δv , см^{-1}
	2-(R')	3-(R'')	5-(R''')			
1	CH ₃ O	H	H	3,88	17 500	
2	CH ₃	H	Cl	3,63	19 300	
3	CH ₃	H	H	3,40	19 600	
4	CH ₃	H	SiCl ₃	3,24	20 000	
5	CH ₃	H	SiCl ₂ (CH ₃)	3,22	21 300	
6	CH ₃	H	SiClH ₂	3,25	20 400	
7	CH ₃	H	SiCl(CH ₃) ₂	3,24	19 600	
8	Cl	H	SiH ₃	3,22	21 650	
9	Cl	H	SiCl(CH ₃) ₂	3,14	21 300	
10	SiCl(CH ₃) ₂	CH ₃	H	3,12	20 400	
11	SiCl ₂ (C ₂ H ₅)	CH ₃	H	3,09	21 300	
12	SiCl ₂ (CH ₃)	CH ₃	H	3,08	21 000	
13	Cl	H	SiCl ₂ H	3,08	22 000	
14	Br	H	SiCl ₃	2,91	23 400	
15	Br	H	SiCl ₂ (CH ₃)	2,97	22 700	
16	Cl	H	SiCl ₂ (CH ₃)	3,06	22 200	
17	H	H	SiH ₂ (CH ₃) ₃	2,89	20 850	
18	H	H	SiH ₂ (CH ₃) ₃	3,02	21 300	
19	H	H	SiH ₃	3,04	21 700	
20	Si(OH)(CH ₃) ₂	H	Si(OH)(CH ₃) ₂	2,77	23 600	
21	SiH ₃	H	SiBrH ₂	2,71	23 600	
22	SiCl ₂ (CH ₃)	H	SiCl ₂ (CH ₃)	2,41	25 000	
23	SiCl ₃	H	SiCl ₃	2,30	27 800	
24	CH ₃	H		3,56	16 200	-1950
25	SiCl(CH ₃) ₂	H		3,17	17 400	-3400
26	SiCl ₂ (CH ₃)	H		2,93	17 500	-4900
27	SiCl(CH ₃) ₂	H		2,73	17 400	-6300
28	SiCl ₂ (CH ₃)	H		2,78	17 900	-5600
29	Cl	H	SiF ₃	3,06	24 100	2600
30	SiCl ₃	CH ₃	H	3,09	25 000	3700
31	H	H	SiCl(CH ₃) ₂	3,01	24 600	2800
32	H	H	SiHCl(CH ₃)	2,95	25 000	2800
33	H	H	SiHBr(CH ₃)	2,98	25 600	3600
34	H	H	SiH ₂ Br	3,00	26 300	4400
35	H	H	SiClH ₂	3,00	25 600	3700
36	H	H	SiCl ₂ (CH ₃)	2,90	26 300	3700
37	H	H	SiCl ₃	2,96	28 200	6050
38	H	H	SiF ₃	2,88	29 850	7150

Приложения. Значения τ_{\max} для соединений №№ 2, 4—16, 21—23, 29, 30 приведены по (3), для №№ 3, 17—19, 31—38 по (6). Значения v для № 2—4, 6—12, 18, 19 по (4).

их использование соответствует большим интегралам перекрывания взаимодействующих орбиталей Д и А. В спектрах к.п.з. наблюдаются две полосы переноса заряда (4). Для корреляции с τ_{\max} нами использована длинноволновая полоса, так как ее положение более чувствительно к эффектам заместителей (4, 5).

Точки на графике отвечают соединениям, которые можно разделить на три группы. Для соединений первой группы (№№ 1–23) τ и v связаны линейной зависимостью

$$\tau = 6,30 - 0,00015v. \quad (1)$$

Отсюда следует, что при больших τ (высокая электронная плотность на кольце) переход из о.с. в в.с. наблюдается в более длинноволновой области спектра (энергия перехода понижается).

Наличие зависимости (1) указывает на то, что: 1) электронные эффекты заместителей в о.с. и в.с. остаются неизменными, или 2) между величинами этих эффектов в о.с. и в.с. наблюдается линейная зависимость.

Во вторую группу входят соединения №№ 24–28, имеющие фрагмент $-S-C_4H_3S-X$ ($X=CH_3, SiR_3$). Точки, соответствующие этим соединениям, имеют более низкие значения v по сравнению с ожидаемыми на основании уравнения (1), что указывает на аномально высокие донорные свойства атома серы. Значит, в в.с. электронная плотность на кольце аномально возрастает. По нашему мнению, причиной этого является повышение в в.с. степени p,π -сопряжения атома серы с кольцом

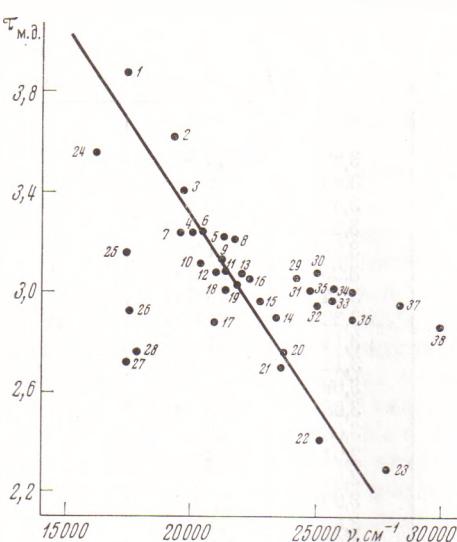
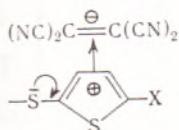


Рис. 1. Зависимость между частотами переноса заряда v и максимальными химическими сдвигами кольцевых протонов τ в спектрах п.м.р. изученных соединений.

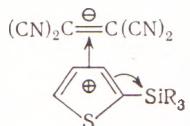
Нумерация та же, что и в табл. 1.

атома серы. Значит, в в.с. электронная плотность на кольце аномально возрастает. По нашему мнению, причиной этого является повышение в в.с. степени p,π -сопряжения атома серы с кольцом



Это повышение стимулируется, во-первых, возникновением положительного заряда на кольце при образовании к.п.з. и, во-вторых, электроноакцепторными свойствами заместителя X . При повышении этих свойств в ряду № 24–28 величина отклонения (Δv) точек от прямой (1) (т. е. увеличение p,π -сопряжения в в.с.) возрастает. Очевидно, в в.с. значительную роль играет $+E$ -эффект по Ингольду (1). Этот эффект определяется поляризуемостью, вследствие чего для заместителей $-SR$ он больше, чем для $-OR$. Поэтому, а также из-за существенно больших донорных свойств группы OC_3H_3 по сравнению, например, с группой $-SC_4H_3S$, точка 1 (соответствует 2-метокситиофену) заметно не отклоняется от прямой (1).

Для соединений третьей группы (№№ 29–38) значения v превышают те, которые можно было ожидать на основании зависимости (1). В данном случае в в.с. электронная плотность на кольце аномально понижается. Отклонения от прямой (Δv) возрастают при увеличении акцепторных свойств R в SiR_3 в ряду №№ 31–38, что свидетельствует об аномально высоких акцепторных свойствах фрагмента SiR_3 . По-видимому, это указывает на повышение в возбужденном состоянии степени $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия



Этому повышению способствует положительный заряд на кольце, который возникает при образовании к.п.з. и величина которого увеличивается при росте акцепторных свойств R. Выше показано, что точки для соединений № 22 и 23 первой группы не отклоняются от прямой. Следовательно, при наличии двух электроноакцепторных заместителей в кольце $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие в в.с. по сравнению с о.с. не увеличивается. При наличии же одного заместителя (третья группа соединений) этот эффект в в.с. возрастает. Эти данные не противоречат друг другу, так как при введении в кольцо двух электроноакцепторных заместителей степень их $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия с π -электронами кольца существенно понижается в о.с. и в.с. из-за меньшей (по сравнению с монозамещенными) величины электронной плотности на кольце.

Спектры п.м.р. получены на спектрометре РС-60 с использованием циклогексана в качестве внутреннего эталона.

Электронные спектры получены на спектрофотометре Perkin-Elmer 402 по ранее описанной методике (⁴).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
25 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Ingold, Теоретические основы органической химии, М., 1973, ² E. A. V. Ebsworth, In: Organometallic Compounds of the Group IV Elements, The Bond to Carbon, N. Y., 1968. ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Хим. гетероциклич. соед., № 11, 1483 (1972). ⁴ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 214, № 2 (1974). ⁵ Т. Г. Трейлор, Г. Дж. Бервин и др., Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 17, 392 (1972). ⁶ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Хим. гетероциклич. соед., № 7, 911 (1972).