

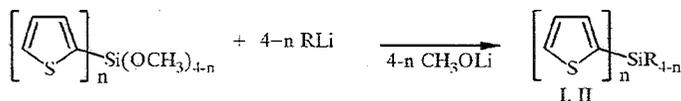
Э. Лукевиц, Л. М. Игнатович, Н. В. Шилина,
Ю. Попелис, И. Биргеле

СИНТЕЗ И ^1H , ^{13}C И ^{29}Si СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ 2-ТИЕНИЛ(2'-ФУРИЛ)- И
2-ТИЕНИЛ[2'-(4',5'-ДИГИДРОФУРИЛ)]СИЛАНОВ

Синтезированы полные ряды 2-тиенил(2'-фурил)- и 2-тиенил[2'-(4',5'-дигидрофурил)]силанов и изучено влияние характера и количества заместителей на химические сдвиги спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si .

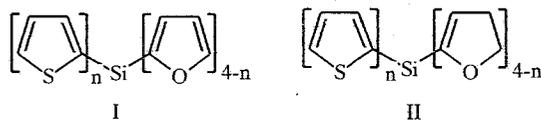
Ароматические и гетероароматические производные элементов IV Б группы являются удобной моделью для исследования (*p-d*) π -взаимодействия центрального атома кремния, германия, олова и свинца с π -электронами кольца [1]. Так, в (2-фурил)силанах, -германах, -станнанах и -плюмбанах найдено, что химические сдвиги протонов определяются природой элементоорганического заместителя, числом фурановых колец в молекуле, характером связывания системы π -электронов с гетероатомом, а также геометрическими параметрами π -донора и гетероатома [2]. Аналогичные по характеру и величине эффекты заместителей наблюдались в менее сопряженных π -электронных системах [3]. В (2-фурил)- и (2-тиенил)алкоксиланах обнаружено проявление конкурирующего взаимодействия центрального атома кремния с π -электронной системой фуранового или тиофенового кольца с одной стороны и *p*-электронами кислорода — с другой [4].

Для изучения взаимного влияния гетероцикла на электронные эффекты в фурил- и тиенилсиланах реакцией (2-тиенил)метоксиланов с 2-фурил- или 2-(4,5-дигидрофурил)литием нами синтезированы два ряда соединений:



I R = 2-фурил, n = 1-3; II R = 4,5-дигидрофурил, n = 1-3

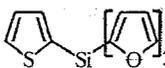
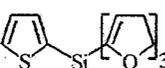
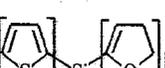
Аналитические характеристики новых соединений приведены в табл. 1. Тетра(4,5-дигидрофурил)силан, тетра(2-фурил)силан и тетра(2-тиенил)силан получены литий- и магнийорганическим синтезом по известным методикам [3, 5, 6].



В спектрах ^1H соединений I и II наблюдаются сигналы трехспиновых систем AMX-типа, химические сдвиги и КССВ которых характерны соответственно для α -замещенных фуранов или тиофенов ([7], с. H285 и H305), а также мультиплеты AM $_2$ X $_2$ -типа, характерные для протонов 4,5-дигидрофурильного кольца [8]. Однозначное отнесение сигналов в

Таблица 1

Аналитические характеристики 2-тиенил(2'-фурил)- и 2-тиенил[2'-(4',5'-дигидрофурил)]силанов

Соединение	T _{пл.} °С	Брутто-формула	Данные элементного анализа (найдено/вычислено), %		
			С	Н	S
	62...63	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ SSi	<u>61.45</u> 61,51	<u>3.84</u> 3,87	<u>10.22</u> 10,26
	56...57	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S ₂ Si	<u>58.41</u> 58,50	<u>3.61</u> 3,68	<u>19.41</u> 19,52
	90...92	C ₁₆ H ₁₂ OS ₃ Si	<u>55.59</u> 55,78	<u>3.24</u> 3,51	<u>27.80</u> 27,92
	101...102	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ SSi	<u>60.35</u> 60,34	<u>5.39</u> 5,70	<u>10.12</u> 10,07
	69...70	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₂ Si	<u>58.04</u> 57,79	<u>4.70</u> 4,85	<u>19.13</u> 19,29
	71...72	C ₁₆ H ₁₄ OS ₃ Si	<u>55.30</u> 55,45	<u>3.99</u> 4,07	<u>27.59</u> 27,76

спектрах ЯМР ¹³C проведено на основании КССВ ¹³C-¹H, измеренных в спектрах без широкополосного подавления протонов. Сигналы тиофеновых и фурановых углеродов хорошо различимы, так как во всех случаях ¹J(C—H) не выходят за пределы диапазонов значений, характерных для α- и β-углеродов в производных тиофена (182...184 и 167...168 Гц) и фурана (198...200 и 174...176 Гц) ([7], с. С220). Химические сдвиги ядер ¹H, ¹³C и ²⁹Si приведены в таблицах 2 и 3.

Результаты графического анализа, проведенного для химических сдвигов сигналов ЯМР соединений I и II (см. рис. 1—4), показывают, что влияние заместителей, присоединенных к центральному атому кремния, неаддитивно. Следует также отметить, что с появлением в молекуле I и II любого из гетероциклов сигналы кольцевых протонов сдвигаются в слабые поля относительно незамещенного гетероцикла того же типа, причем Δδ(3-H) > Δδ(5-H) > Δδ(4-H) для 2-тиенильных и 2'-фурильных групп, а Δδ(3'-H) 2'-(4',5'-дигидрофурильной) по величине сравним с аналогичной величиной 2'-фурильного заместителя. В то же время сильно отличается характер изменения химических сдвигов ближайшего к атому кремния углерода 2-С: если для фурильных и 4',5'-дигидрофурильных групп с ростом числа гетероциклических заместителей происходит экранирование сигнала 2'-С, то для тиенильных групп, наоборот, наблюдается дезэкранирование аналогичного сигнала. При этом в последнем случае сигналы 2-С в ряду II экранированы относительно сигналов того же углерода I согласно меньшему -I-эффекту 4',5'-дигидрофурильной группы. Согласно такому влиянию на химические сдвиги ядер ¹H и ¹³C гетероциклов (2-тиенил)-, (2-фурил)- и 2-(4,5-дигидрофурил)силильные заместители независимо от их числа у атома кремния являются акцепторами электронов. Если сравнить изменения

Таблица 2

Химические сдвиги ядер ^1H , ^{13}C и ^{29}Si в 2-тиенил(2'-фурил)силанах (I)

n	Тиофеновое кольцо*							Фурановое кольцо*							Si
	3-Н	4-Н	5-Н	2-С	3-С	4-С	5-С	3'-Н	4'-Н	5'-Н	2'-С	3'-С	4'-С	5'-С	
0* ²	—	—	—	—	—	—	—	6,89	6,36	7,67	151,4	125,5	110,4	149,1	-56,0
1	7,56	7,26	7,74	129,4	138,5	128,4	133,2	6,96	6,47	7,78	151,8	124,9	109,9	148,6	-50,0
2	7,53	7,26	7,75	130,8	138,5	128,4	133,2	6,93	6,47	7,79	152,8	124,8	109,9	148,5	-44,7
3	7,50	7,24	7,73	132,1	138,4	128,4	133,1	6,90	6,46	7,78	153,7	124,6	109,8	148,4	-39,4
4	7,50	7,26	7,70	134,0	138,4	129,3	134,0	—	—	—	—	—	—	—	-34,1

* При переходе от n = 0 к n = 4 изменения межпротонных КССВ не превышают 0,1 Гц: $J_{35} = 3,5$, $J_{45} = 4,6$, $J_{3'4'} = 3,4$, $J_{3'5'} = 0,6$, $J_{4'5'} = 1,7$ Гц.
² Данные ^{13}C и ^{29}Si заимствованы из [9].

Таблица 3

Химические сдвиги ядер ^1H , ^{13}C и ^{29}Si в 2-тиенил[2'-(4',5'-дигидрофурил)]силанах (II)

n	Тиофеновое кольцо*							4',5'-Дигидрофурановое кольцо*							Si
	3-Н	4-Н	5-Н	2-С	3-С	4-С	5-С	3'-Н	4'-Н	5'-Н	2'-С	3'-С	4'-С	5'-С	
0* ²	—	—	—	—	—	—	—	5,70	2,68	4,35	153,8	118,0	31,3	71,3	-51,9
1	7,59	7,21	7,68	130,0	138,3	128,8	132,9	5,63	2,66	4,38	154,6	117,8	30,9	71,1	-47,4
2	7,56	7,22	7,70	130,0	138,3	128,3	132,9	5,56	2,63	4,41	155,9	117,8	30,9	71,2	-43,0
3	7,51	7,22	7,71	131,7	138,4	128,3	133,0	5,51	2,67	4,42	157,0	117,7	30,9	71,3	-38,6
4	7,50	7,26	7,70	134,0	138,4	129,3	134,0	—	—	—	—	—	—	—	-34,1

* При переходе от n = 0 к n = 4 изменения межпротонных КССВ не превышают 0,1 Гц: $J_{34} = 3,3$, $J_{35} = 0,8$, $J_{45} = 4,7$, $J_{3'4'} = 2,6$, $J_{3'5'} = 0$, $J_{4'5'} = 9,6$ Гц.
² Данные ^{13}C и ^{29}Si заимствованы из [9].

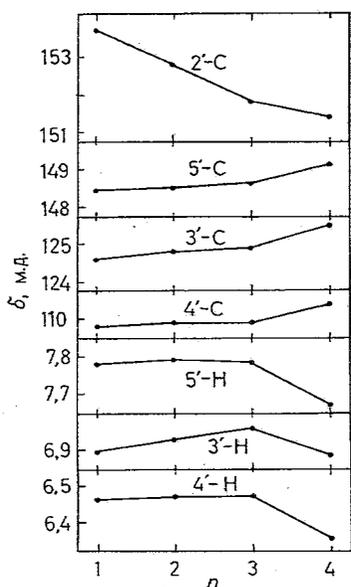


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C 2'-фурильного фрагмента от числа фурильных групп в 2-тиенил (2'-фурил) силинах (I)

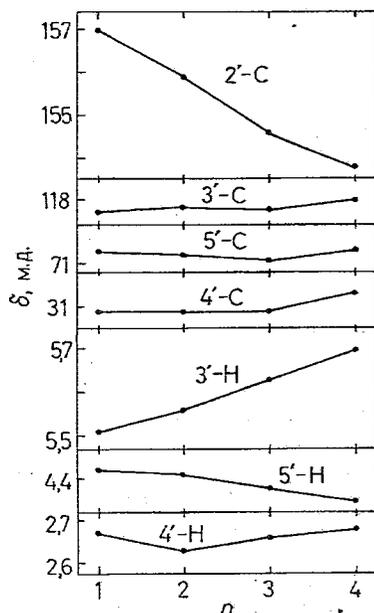


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C 2'-(4',5'-дигидрофурильного) фрагмента от числа 4',5'-дигидрофурильных групп в 2-тиенил [2'-(4',5'-дигидрофурил)] силинах (II)

химических сдвигов протонов 4-Н и 5-Н тиофенового кольца, то окажется, что электрооакцепторная способность (2'-фурил) силильной группы несколько выше [2'-(4',5'-дигидрофурил) силильной]. Использование для тех же целей химических сдвигов сигнала 3-Н затруднено, так как экранирование данного протона испытывает анизотропное влияние других гетероциклов.

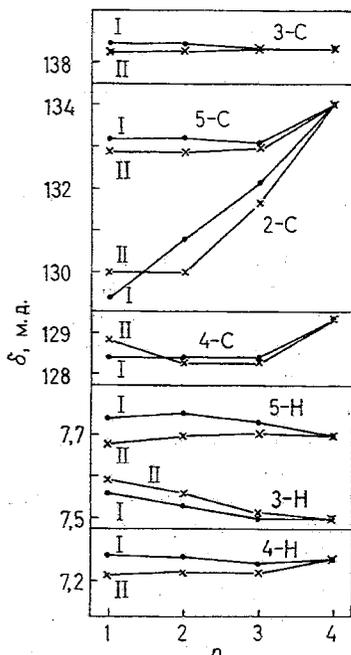


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C 2-тиенильных фрагментов от числа тиенильных групп в 2-тиенил [2'-фурил] (I) и в 2-тиенил [2'-(4',5'-дигидрофурил)] силинах (II)

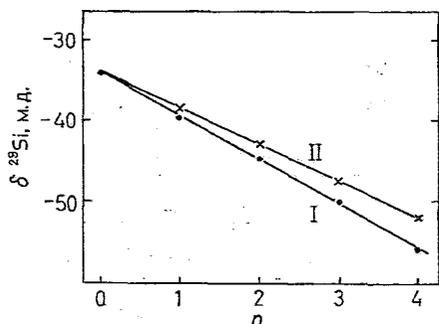


Рис. 4. Зависимость химических сдвигов ядер ^{29}Si от числа фурильных или 4',5'-дигидрофурильных групп в 2-тиенил (2'-фурил) - (I) и в 2-тиенил [2'-(4',5'-дигидрофурил)] силанах (II)

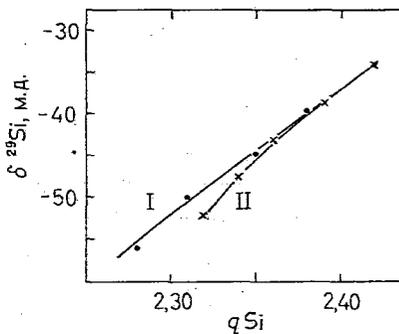


Рис. 5. Зависимость химических сдвигов ^{29}Si от величины заряда на атоме кремния в 2-тиенил (2'-фурил) - (I) и 2-тиенил [2'-(4',5'-дигидрофурил)] силанах (II)

Параллельно анализу химических сдвигов различных ядер I и II была предпринята попытка расчета атомных зарядов. Предполагалось их использование в корреляционном анализе химических сдвигов. Теоретические расчеты проведены полуэмпирическим методом AMI для полностью оптимизированных структур. В процессе оптимизации обнаружилось, что минимальную энергию I и II имеют при полностью разупорядоченном положении гетероароматических колец. Как следствие того для однотипных ядер расчет давал несколько значений заряда, а их усреднение приводило к потере чувствительности к эффектам заместителей. Зависимость химических сдвигов от величины заряда на центральном атоме кремния показывает, что при росте числа 2-фурильных и 2'-(4',5'-дигидрофурильных) групп отмечается уменьшение его заряда, причем более эффективно это происходит в 2-тиенил(2'-фурил)силанах.

Таким образом, данные ЯМР указывают на сложный характер взаимного влияния гетероциклических заместителей на экранирование ядер, т. е. можно предположить присутствие нескольких эффектов, в том числе индукционного и конкурентного ($p-d$) π -взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР растворов соединений в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker AM-360 с рабочими частотами 360,13 (^1H), 90,56 (^{13}C) и 71,55 МГц (^{29}Si). Химические сдвиги измерены относительно ТМС в качестве внутреннего (^1H , ^{13}C) или внешнего (^{29}Si) стандарта. Расчет полных зарядов на атомах провел А. Дипс (за что авторы выражают ему признательность) для полностью оптимизированных структур полуэмпирическим методом AM1, включенным в MORAC 6.0 [10].

2-Тиенилтри(2'-фурил)силан. К раствору 4,15 г (0,02 моль) 2-тиенилтриметоксисилана в 30 мл абсолютного эфира при 0 °С добавляют по каплям 2-фуриллитий (приготовлен из 0,06 моль фурана в 60 мл абсолютного тетрагидрофурана и 0,06 моль 1,5 N *n*-бутиллития в гексане при -20 °С) в течение 2 ч. После добавления всего фуриллития реакционную смесь выдерживают при 0 °С 30 мин и оставляют при комнатной температуре на 17 ч. Отфильтровывают через слой нейтрального оксида алюминия и обрабатывают 0,1 мл уксусной кислоты. Отгоняют растворители при пониженном давлении, выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным пентаном. Получают 2,88 г (выход 45%) 2-тиенилтри(2'-фурил)силана.

Соединения, приведенные в табл. 1, синтезированы аналогично из соответствующего 2-тиенилметоксисилана и 2-фурил- и 4,5-дигидрофуриллития.

Авторы благодарят Совет по науке Латвии за грант 94.457.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Ерчак Н. П. Успехи химии фурана. — Рига, Зинатне, 1978. — С. 216.
2. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Золотоябко Р. М. Химия элементоорганических соединений. — Ленинград: Наука, 1976. — С. 63.
3. Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Пихлер И., Лукевиц Э. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 1181.
4. Лукевиц Э., Пудова О. А., Попелис Ю. Ю., Ерчак Н. П. // ЖОХ. — 1981. — Т. 51. — С. 369.
5. Лукевиц Э., Пудова О. А., Попелис Ю. Ю., Ерчак Н. П. // ЖОХ. — 1981. — Т. 51. — С. 115.
6. Лукевиц Э., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 1. — С. 31.
7. Pretsch C., Seibl S. Tables of spectral data for structure determination of organic compounds. — New York: Springer, 1989. — P. 265.
8. Korver P. K., Van der Haak P. J., Steinberg H., De Boer Th. J. // Rec. trav. Chim. Pays. — Bas. — 1965. — Т. 84. — P. 129.
9. Mägi M., Lippmaa E., Lukevics E., Jerchak N. P. // Organ. Magn. Reson. — 1977. — Vol. 9. — P. 299.
10. Stewart J. J. P. MOPAC. Version 6.0, a general molecular orbital package.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 29.11.95