

Э. Лукевиц, С. Беляков, П. Арсенян,
О. Пудова

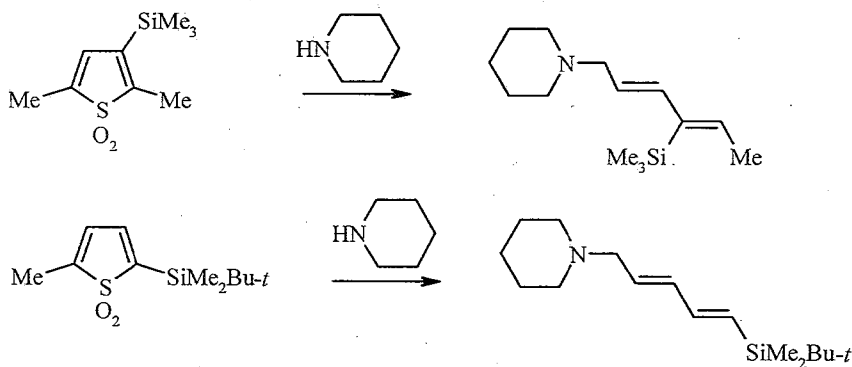
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЦЕТОНИТРИЛОКСИДА
К *трет*-БУТИЛ-, ТРИМЕТИЛСИЛИЛ- И ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-
ЗАМЕЩЕННЫМ ТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДАМ**

Обобщены и проанализированы результаты рентгеноструктурных исследований молекулярных упаковок *трет*-бутил-, триметилсилил- и триметилгермилтиофен-1,1-диоксидов, а также интерпретированы их экспериментальные и расчетные УФ спектры. С помощью квантовохимических расчетов исследованы теоретические аспекты реакции диполярного [2+3]-циклоприсоединения окиси ацетонитрилоксида к 2,5- и 2,4-дизамещенным сульфонам. Объяснены причины региоспецифичности циклоприсоединения и десилилирования.

Ключевые слова: тиофен, тиофен-1,1-диоксид, квантовохимический расчет, молекулярная упаковка, УФ спектр.

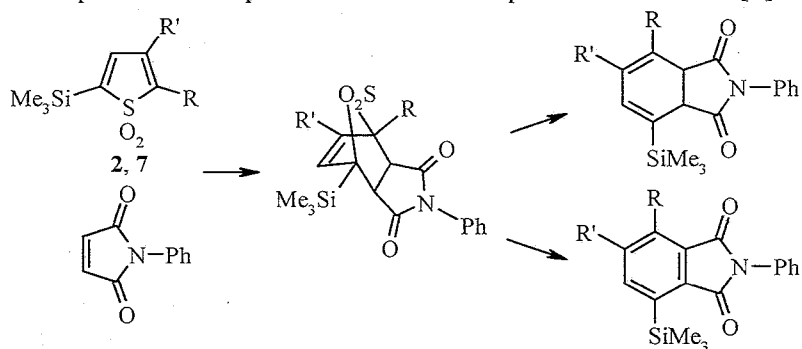
Незамещенный тиофен-1,1-диоксид [1, 2], его моно- [3] и более замещенные производные [4] — весьма интересные синтоны для получения различных типов органических соединений. Значительный интерес к тиофен-1,1-диоксидам, выступающим в качестве ненасыщенных циклических сульфонов, обусловлен их высокой реакционной способностью в различных химических процессах.

Введение силильных групп в тиофеновое кольцо значительно повышает активность атома серы к окислению. Кроме того, высокая лабильность силильных заместителей по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам служит удобным методом для дальнейшей функционализации продуктов реакции. Некоторые химические трансформации силлизамещенных тиофен-1,1-диоксидов исследованы в последние годы.

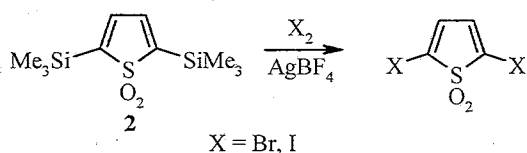


Реакцией, протекающей с деструкцией гетероцикла, является раскрытие тиофен-1,1-диоксидного кольца под действием пиперидина. Этот процесс характеризуется высокой региоселективностью и стереоспецифичностью [5].

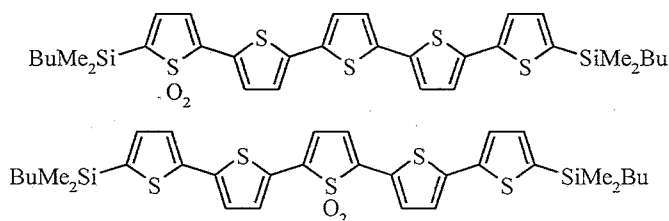
2,5-Бис(триметилсилил)тиофен-1,1-диоксид (2) и его 2,4-изомер (7) вступают в реакцию Дильса–Альдера с N-фениламидом малеиновой кислоты в кипящем толуоле с образованием циклоаддуктов, причем промежуточный сульфен выделить не удалось из-за отщепления двуокиси серы при комнатной температуре. Аналогичная реакция в ДМФА протекает с ароматизацией и образованием производных амидов фталевой кислоты [6].

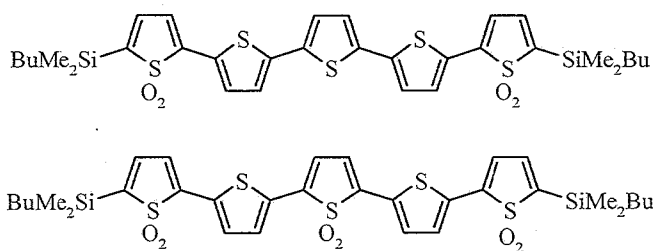


Силильные группы 2,5-бис(триметилсилил)тиофен-1,1-диоксида можно легко заместить атомами галогена при действии на сульфен бромом или иодом в хлористом метиле в присутствии AgBF₄ при 0 °C [7].

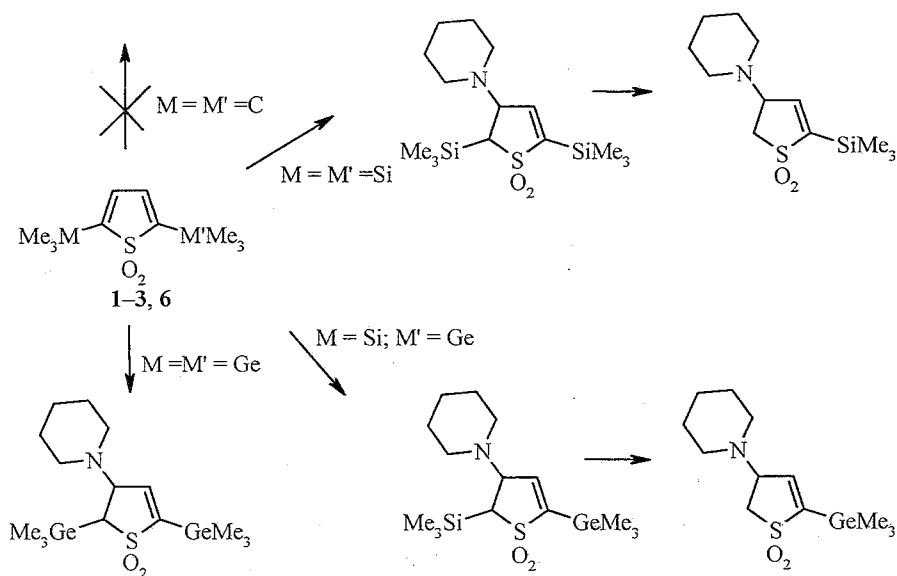


В свою очередь, бромзамещенные тиофен-1,1-диоксиды вступают в реакцию сочетания с тиенилстаннанами в присутствии палладиевых катализаторов [(Ph₃P)₄Pd и (Ph₃As)₄Pd] с образованием олиготиофен-1,1-диоксидов. Этот метод позволяет легко и селективно ввести тиофен-1,1-диоксидный фрагмент в тер-, кватер- и квинттиофеновые цепочки [8]. Например, таким образом были получены квинттиофены с терминальными и центральными сульфоновыми группами, а также пентамер с чередующимися ароматическими и диеновыми фрагментами. Деароматизация значительно повышает электронную делокализацию и позволяет регулировать потенциалы восстановления этих материалов в зависимости от количества и положения тиофен-1,1-диоксидных групп [9, 10].





Нами установлено, что *трет*-бутил-, триметилсилил- и триметилгермилзамещенные тиофен-1,1-диоксиды являются удобными модельными соединениями для изучения влияния характера заместителей Me_3M ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) на реакционную способность двойных связей $\text{C}=\text{C}$ [11–13]. Направление реакции нуклеофильного присоединения пиперидина к сульфонам в органических растворителях определяется природой заместителя. 2,5-Бис(*трет*-бутил)тиофен-1,1-диоксид (1) не реагирует с пиперидином, присоединение одной молекулы пиперидина к симметричным силил- (2) и гермилсульфонам (3) в ТГФ и бензоле приводит к соответствующим 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидам, причем в случае силильного производного при хранении наблюдается десилилирование триметилсилильной группы у sp^3 -атома углерода гетероцикла. В случае несимметричного 2-триметилгермил-5-триметилсилилтиофен-1,1-диоксида (6) реакция протекает региоселективно, лишь винилсилильный фрагмент присоединяет молекулу амина. Последующее десилилирование происходит при хроматографической очистке, приводящей к 3-пиперидино-5-триметилгермил-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксиду, строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом [11].



Исследовано влияние окисления атома серы в тиофенах на полосу поглощения в УФ спектрах. Величина λ_{max} для 2,5- и 2,4-дизамещенных тиофенов находится в интервалах 252–260 и 246–250 нм соответственно. Интересной особенностью спектров сульфонов 1–10 является то, что

окисление приводит не к гипсохромному, а к батохромному сдвигу полосы поглощения на величину 42–59 нм по сравнению с исходными тиофенами. Спектры поглощения 2,5-дизамещенных сульфонов 1–6 характеризуются двумя максимумами: с сильной длинноволновой полосой частично перекрывается существенно менее интенсивная полоса поглощения, смещенная на 72–84 нм в коротковолновую область. В спектрах 2,4-дизамещенных тиофен-1,1-диоксидов 7–10 присутствует лишь один максимум в области 292–305 нм (табл. 1).

С целью интерпретации УФ спектров сульфонов 1–10 и соответствующих тиофенов выполнены квантовохимические расчеты их молекул в основном и возбужденных состояниях. В табл. 2 для молекул изучаемых сульфонов и тиофенов приведены потенциалы ионизации, найденные по теореме Купманса [15], а также порядки связей С–С в гетероцикле для основного и первого возбужденного состояний. Конфигурации ВЗМО и НСМО для данных молекул схематически изображены на рис. 1.

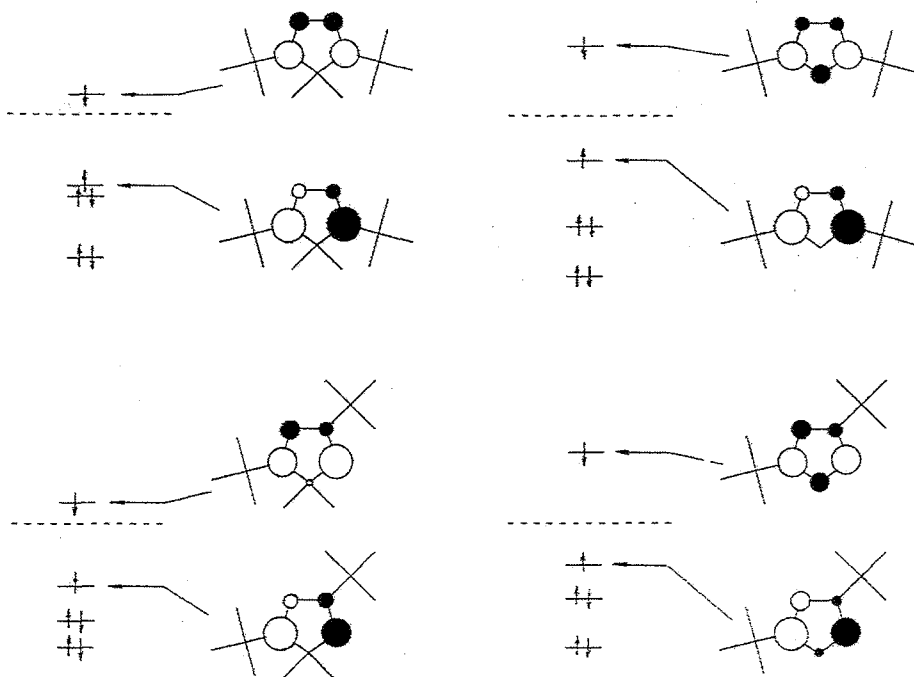
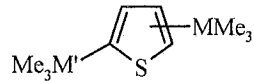
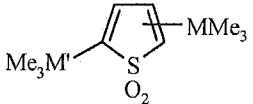


Рис. 1. Конфигурации первых возбужденных электронных состояний S_1 сульфонов 1–10 и соответствующих тиофенов

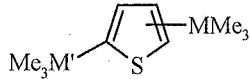
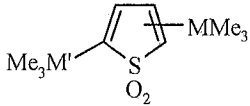
Как для тиофенов, так и для сульфонов первый интенсивный электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ типу. Как уже было отмечено, двойные связи в гетероцикле сульфонов практически изолированы; на это указывают также порядки связей в основном электронном состоянии (см. табл. 2). Первое возбужденное состояние молекул сульфонов характеризуется выравниванием порядков связей С–С в гетероцикле, что ведет к понижению энергии состояния, а следовательно, и электронного перехода. В связи с этим для соединений 1–10 полоса поглощения в электронном спектре смещается в длинноволновую область. В табл. 1 наряду с

УФ спектры тиофенов и соответствующих тиофен-1,1-диоксидов 1–10
(положения длинноволновых полос поглощения в этиловом спирте
и соответствующие им энергии электронных переходов)

Me ₃ M	Me ₃ M'					
		λ _{max} , нм	ΔE, эВ *	соединение	λ _{max} , нм	ΔE, эВ *
5–Me ₃ C	Me ₃ C	252	4.92 (4.63)	1	222, 294	5.58 (4.70), 4.42 (4.31)
5–Me ₃ Si	Me ₃ Si	256	4.84 (4.72)	2	228, 312	5.44 (4.73), 3.97 (4.16)
5–Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	255	4.86 (4.88)	3	228, 312	5.44 (4.76), 3.97 (4.22)
5–Me ₃ C	Me ₃ Si	254	4.88 (4.70)	4	222, 304	5.58 (4.67), 4.08 (4.10)
5–Me ₃ C	Me ₃ Ge	260	4.77 (4.77)	5	222, 307	5.58 (4.69), 4.04 (4.11)
5–Me ₃ Si	Me ₃ Ge	260	4.77 (4.81)	6	228, 312	5.44 (4.79), 3.97 (4.15)
4–Me ₃ Si	Me ₃ Si	246	5.04 (5.08)	7	305	4.07 (4.19)
4–Me ₃ Si	Me ₃ Ge	248	5.00 (5.11)	8	292	4.25 (4.28)
4–Me ₃ Ge	Me ₃ Si	248	5.00 (5.09)	9	292	4.25 (4.19)
4–Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	250	4.96 (5.12)	10	304	4.08 (4.21)

* В скобках приведены расчетные значения.

Первые потенциалы ионизации и порядки связей С-С в гетероциклах тиофен-1,1-диоксидов 1-10 и соответствующих тиофенов

$I_{(1)}$, эВ				Соединение	$I_{(1)}$, эВ			
	порядок связи*					порядок связи*		
	$C_{(2)}-C_{(3)}$	$C_{(3)}-C_{(4)}$	$C_{(4)}-C_{(5)}$			$C_{(2)}-C_{(3)}$	$C_{(3)}-C_{(4)}$	$C_{(4)}-C_{(5)}$
9.20	1.680 (1.118)	1.173 (1.593)	1.680 (1.118)	1	10.55	1.865 (1.240)	1.030 (1.404)	1.865 (1.240)
9.50	1.682 (1.127)	1.179 (1.593)	1.682 (1.127)	2	10.84	1.896 (1.205)	1.012 (1.433)	1.896 (1.205)
9.47	1.686 (1.208)	1.176 (1.423)	1.686 (1.208)	3	10.83	1.900 (1.205)	1.009 (1.430)	1.900 (1.205)
9.35	1.685 (1.130)	1.178 (1.595)	1.672 (1.115)	4	10.71	1.872 (1.237)	1.022 (1.442)	1.884 (1.152)
9.33	1.688 (1.140)	1.176 (1.592)	1.674 (1.107)	5	10.71	1.873 (1.243)	1.019 (1.440)	1.890 (1.148)
9.48	1.686 (1.089)	1.175 (1.579)	1.685 (1.182)	6	10.83	1.894 (1.186)	1.011 (1.431)	1.899 (1.222)
9.51	1.696 (1.064)	1.171 (1.544)	1.684 (1.233)	7	10.84	1.892 (1.196)	1.012 (1.423)	1.913 (1.219)
9.48	1.698 (1.070)	1.169 (1.545)	1.686 (1.225)	8	10.84	1.895 (1.203)	1.011 (1.421)	1.913 (1.212)
9.48	1.697 (1.062)	1.169 (1.540)	1.688 (1.242)	9	10.80	1.893 (1.184)	1.011 (1.420)	1.917 (1.234)
9.46	1.698 (1.061)	1.168 (1.537)	1.689 (1.245)	10	10.79	1.894 (1.193)	1.013 (1.423)	1.914 (1.222)

* В скобках приведены значения порядков связей в первом возбужденном состоянии.

экспериментальными величинами ΔE даны рассчитанные значения энергии "вертикальных" (Франк-Кондоновских) электронных переходов в дипольном приближении.

Учитывая приближенный характер теоретических расчетов, а также то, что спектры регистрировались для этанольных растворов, а расчеты проводились для изолированных молекул, соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями можно считать вполне удовлетворительным.

В основном состоянии молекул сульфонов **1–10** близкую к ВЗМО энергию имеет еще одна занятая МО, относящаяся к типу b_2 либо a' . Эта орбиталь более чем на 60% локализована на атомах кислорода. Таким образом, верхний заполненный энергетический электронный уровень молекул **1–10** практически вырожден. Это приводит к появлению в длинноволновой области спектра еще одного максимума поглощения. Вычисленные значения энергий для синглет-синглетных переходов в сульфонах **1–6** находятся в интервале 4.67–4.79 эВ. И хотя такой электронный переход запрещен по симметрии, он разрешен по спине; с другой стороны, полосы поглощения таких переходов значительно менее интенсивны, что проявляется в спектрах веществ **1–6**. Для сульфонов **7–10** данные переходы лежат в энергетическом интервале 4.92–5.03 эВ, т. е. соответствующие полосы поглощения находятся в более коротковолновой области, поэтому в длинноволновой части спектра зарегистрированы не были.

По данным рентгеноструктурного анализа [13–15], 5-членный гетероцикл сульфонов **2–4**, **6**, **7–10** планарен, атомы кислорода фрагмента SO_2 находятся по разные стороны от этой плоскости примерно на одинаковом расстоянии. Из-за потери ароматичности в результате окисления атома серы фрагмент $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ в цикле тиофен-1,1-диоксида представляет собой типичную *цис*-бутадиеновую систему с двумя практически изолированными двойными связями. Характер заместителей и их положение в гетероцикле оказывают наиболее существенное влияние на упаковку молекул в кристалле. Кристаллы 2,5-бис(триметилсилил)- (**2**), 2-триметилгермил-5-триметилсилил- (**6**) и 2,5-бис(триметилгермил)тиофен-1,1-диоксида (**3**) изоморфны (ромбическая сингония) [13, 14]. Две кристаллографически независимые молекулы этих соединений лежат во взаимно перпендикулярных зеркальных плоскостях m (рис. 2). 2,5-Бис(триметилсилил)-тиофен-1,1-диоксид обладает высокой эффективностью (30%) эмиссии голубой флуоресценции ($\lambda_{\text{PL}} = 381$ нм). Продолжительность эмиссии заметно удлинена (более 10 нс). Аналогичными свойствами обладает и 2,5-бис(триметилгермил)тиофен-1,1-диоксид [14]. Данная упаковка способствует экситон-фононному взаимодействию в кристаллической решетке, что должно обуславливать флуоресценцию кристаллов **2**, **3** и 2-триметилгермил-5-триметилсилилтиофен-1,1-диоксида **6**.

Замена одной триметилсилильной группы в сульфоне **2** *трет*-бутильной приводит к изменению типа кристаллической решетки (рис. 3). Кристаллы 2-*трет*-бутил-5-триметилсилилтиофен-1,1-диоксида **4** являются моноклинными [15]. Молекулы 2,5-дизамещенных сульфонов **2–4**, **6** находятся в частных положениях, тогда как в 2,4-дизамещенных производных **7–10** – в общем положении (рис. 4) [16].

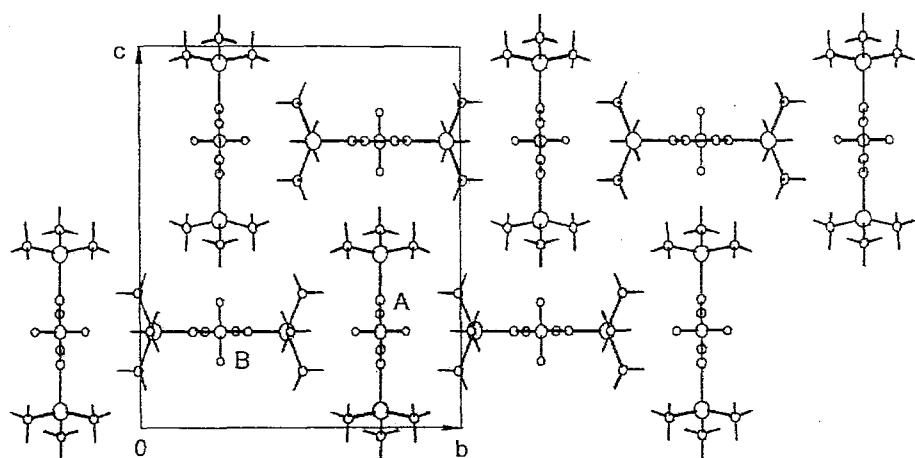


Рис. 2. Молекулярная упаковка тиофен-1,1-диоксидов 2, 3, 6

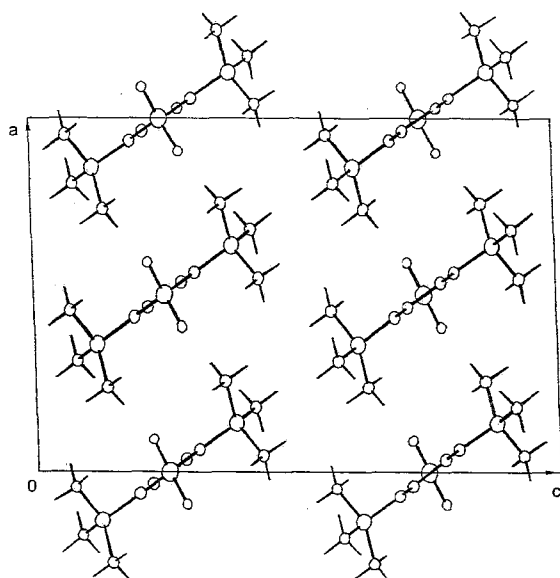


Рис. 3. Молекулярная упаковка тиофен-1,1-диоксида 4

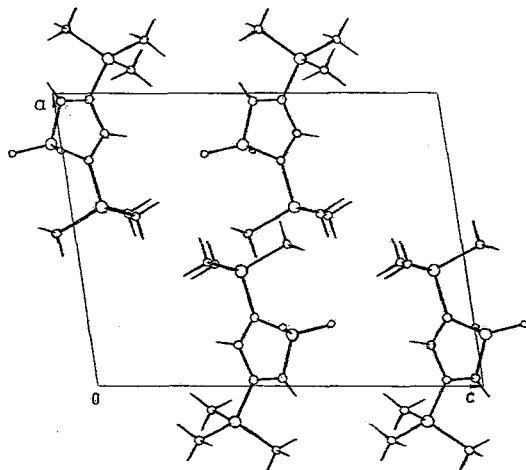
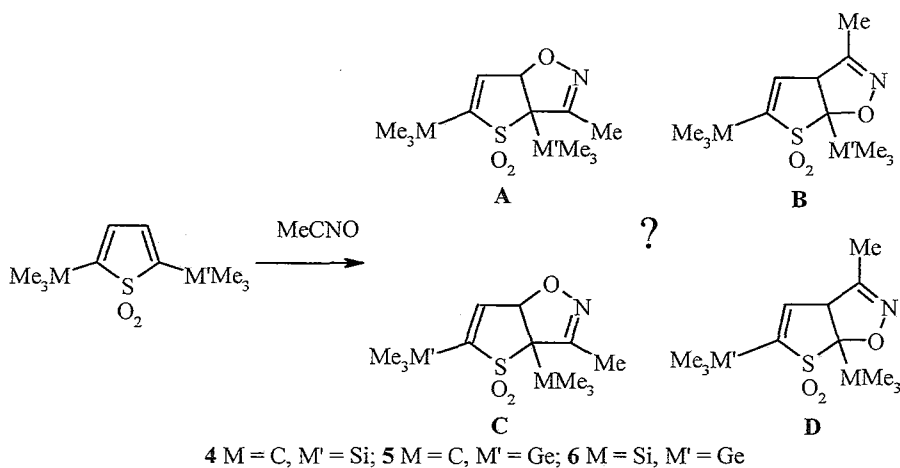
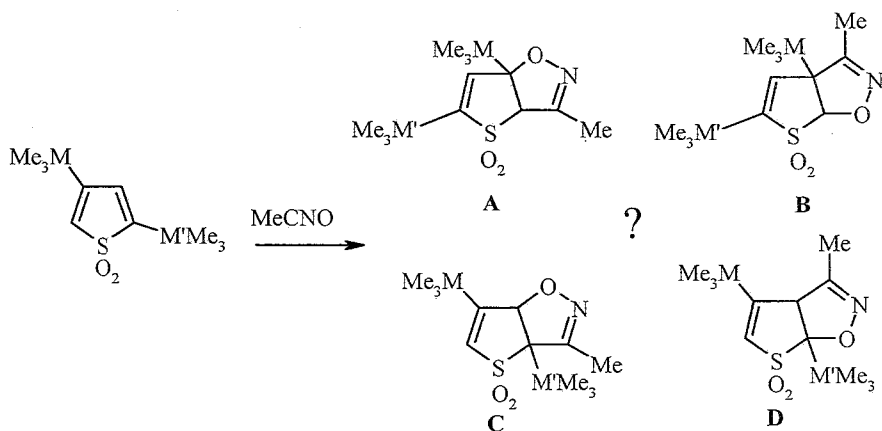


Рис. 4. Молекулярная упаковка тиофен-1,1-диоксидов 7-10

Наличие практически изолированных двойных связей в молекулах 1–10 благоприятствует реакциям циклоприсоединения. В случае [2+3]-дипольного присоединения ацетонитрилоксида к симметричным 2,5-дизамещенным тиофен-1,1-диоксидам 1–3 ($M = M' = C, Si, Ge$) возможно образование двух региоизомерных продуктов. В реакциях несимметричных 2,5- и 2,4-дизамещенных сульфонов 4–10 количество возможных изомеров возрастает до четырех (без учета продуктов деме­таллирования). С одной стороны, строение продуктов определяется тем, к какой из двух двойных связей происходит циклоприсоединение, а с другой – каким образом ориентирован ацетонитрилоксид относительно молекулы сульфона. Результаты экспериментальных исследований [15, 16] показали, что циклоприсоединение ацетонитрилоксида к тиофен-1,1-диоксидам 2–10 протекает региоселективно с образованием лишь одного продукта присоединения. В реакциях несимметричных сульфонов 5 ($M = C, M' = Ge$) и 6 ($M = Si, M' = Ge$) с ацетонитрилоксидом изомер А является единственным продуктом, что свидетельствует о большей реакционной способности триметилгермилвинильного фрагмента по сравнению с *трет*-бутилвинильным и триметилсилилвинильным. В случае 2-*трет*-бутил-5-триметилсилилтиофен-1,1-диоксида 4 Me_3CNO присоединяется по винилсилильной части молекулы, однако образуется не изомер 4А, а продукт его десилилирования. Эти данные, наряду с безуспешными попытками присоединить ацетонитрилоксид к тиофен-1,1-диоксиду 1 ($M = M' = C$), подтверждают дезактивацию винильной связи *трет*-бутильной группой в реакциях дипольного присоединения.



Присоединение ко всем 2,4-дизамещенным сульфонам 7–10 протекает по двойной связи $C_{(4)}=C_{(5)}$, в результате чего образуется региоизомер А и ни в одном случае деме­таллирование не наблюдалось.



7 M = M' = Si; 8 M = Si, M' = Ge; 9 M = Ge, M' = Si; 10 M = M' = Ge

Для выяснения причин высокой региоселективности проведено квантовохимическое исследование реакции циклоприсоединения ацетонитрилоксида с сульфонами **1–10**. В табл. 3 представлены рассчитанные теплоты образования всех возможных региоизомерных продуктов (**A–D**).

Таблица 3

Рассчитанные теплоты образования изоксазолинов

Соединение	Теплота образования, кДж·моль ⁻¹			
	A	B	C	D
1	382.2	358.7	—	—
2	-43.6	-61.9	—	—
3	161.6	147.5	—	—
4	154.7	136.4	182.8	155.3
5	254.4	240.1	287.2	261.3
6	53.3	45.4	61.8	57.2
7	-42.9	-54.1	-30.6	-29.5
8	66.9	100.8	70.8	75.9
9	63.3	48.9	77.6	73.6
10	171.4	154.5	177.6	178.9

Анализ полученных данных показал, что лишь в одном случае (соединение **8A**, M = Si, M' = Ge) минимальная теплота образования соответствует полученному продукту **A**. Таким образом, если пренебречь энтропийным вкладом, то для всех сульфонов (кроме **8**) в реакции с ацетонитрилоксидом предпочтительным продуктом является изомер **B**. Следовательно, термодинамический фактор не является определяющим в направлении реакции.

Качественно кинетику процесса циклоприсоединения удобно рассмотреть с позиций квантовохимической теории возмущения молекулярных орбиталей [17]. Схема конфигураций граничных орбиталей ацетонитрилоксида и расположение их энергетических уровней даны на рис. 5. В табл. 4 приведены коэффициенты c_i базисных p_z -орбиталей для ВЗМО и НСМО, а также эффективные заряды атомов C в молекулах сульфонов **1–10**. Как уже было отмечено, возбужденное состояние молекул **1–10** характеризуется уменьшением энергии, т. е. уровни вакантных орбиталей расположены

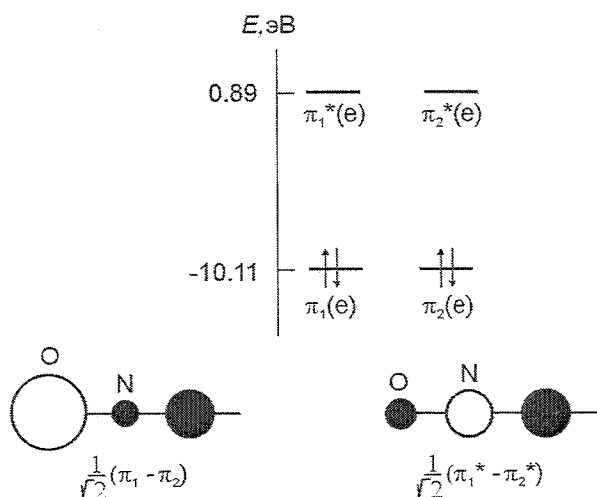


Рис. 5. Схема конфигураций граничных орбиталей ацетонитрилоксида и расположение их энергетических уровней

низко; в то же время потенциалы ионизации для **1–10** (см. табл. 2) и ацетонитрилоксида близки (10.11 эВ). В этой связи взаимодействие ВЗМО ацетонитрилоксида и НСМО сульфонов **1–10** является предпочтительным. Кроме того, коэффициенты c_i разложения НСМО по АО имеют максимальную величину при $C_{(5)}$ (табл. 4). Таким образом, для 2,4-замещенных сульфонов наиболее вероятным является циклоприсоединение по связи $C_{(4)}=C_{(5)}$. По этой причине исключается образование изомеров **С** и **Д** для **7–10**.

Приближение изолированной молекулы не дает количественных характеристик кинетики реакций, поэтому для сульфона **7** и $MeCNO$ был предпринят расчет координаты реакции. Реакция циклоприсоединения рассматривалась как синхронный концертный процесс. В данном случае реакция идет как супра-супрапроцесс с образованием циклического переходного состояния с топологией Хьюккеля. Энергия переходного состояния в случае образования молекулы **А** (продукт **7А**) составляет 102.7 кДж/моль, тогда как для случая образования изомера **В** она равна 147.5 кДж/моль. На рис. 6 изображена схема энергетического профиля данной реакции.

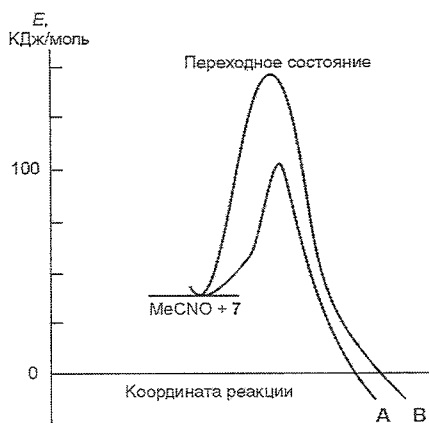


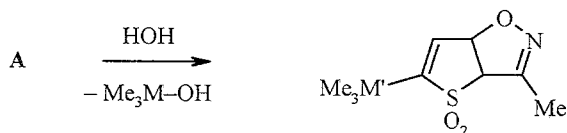
Рис. 6. Схема энергетического профиля реакции циклоприсоединения окиси ацетонитрила к сульфону **7**

Эффективные заряды q_i и коэффициенты c_i разложения ВЗМО и НСМО по базисным p_z -орбиталям для атомов С в тиофен-1,1-диоксидах 1–10

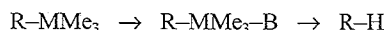
Соединение	Атом C ₍₂₎			Атом C ₍₃₎			Атом C ₍₄₎			Атом C ₍₅₎		
	q_i	c_i		q_i	c_i		q_i	c_i		q_i	c_i	
		ВЗМО	НСМО		ВЗМО	НСМО		ВЗМО	НСМО		ВЗМО	НСМО
1	-0.293	0.528	0.533	-0.017	0.391	-0.439	-0.017	-0.391	-0.439	-0.293	-0.528	0.533
2	-0.628	0.499	0.525	+0.020	0.355	-0.455	+0.020	-0.355	-0.455	-0.628	-0.499	0.525
3	-0.670	0.509	0.524	+0.021	0.360	-0.454	+0.021	-0.360	-0.454	-0.670	-0.509	0.524
4	-0.288	0.513	0.522	-0.034	0.329	-0.475	+0.039	-0.422	-0.418	-0.642	-0.525	0.534
5	-0.287	0.516	0.522	-0.031	0.330	-0.470	+0.036	-0.428	-0.422	-0.680	-0.531	0.534
6	-0.627	0.512	0.527	+0.022	0.368	-0.461	+0.018	-0.347	-0.448	-0.672	-0.499	0.529
7	-0.656	0.536	0.499	+0.061	0.384	-0.453	-0.354	-0.350	-0.440	-0.259	-0.491	0.561
8	-0.698	0.540	0.499	+0.057	0.379	-0.450	-0.353	-0.361	-0.441	-0.260	-0.501	0.562
9	-0.653	0.539	0.503	+0.061	0.388	-0.457	-0.405	-0.345	-0.438	-0.257	-0.486	0.556
10	-0.697	0.546	0.502	+0.063	0.386	-0.453	-0.402	-0.357	-0.439	-0.261	-0.498	0.559

При образовании молекулы **B** существенный вклад в энергию переходного состояния дают невалентные взаимодействия между метильной группой ацетонитрилоксида и триметилсилильной группой в сульфоне **7**. Возрастание энергетического барьера при образовании изоксазолина **B** препятствует течению реакции в этом направлении.

Образовавшиеся в результате циклоприсоединения изоксазолины **A** могут превращаться в продукты деметаллирования. Например, присутствие в реакционной смеси воды может вызвать следующую реакцию:



В предположении, что реакция идет по механизму нуклеофильного замещения, в ней можно выделить две стадии – образование комплекса и превращение в продукт деметаллирования:



В конкретном случае способность к образованию комплекса $\text{R-MMe}_3\text{-B}$ можно охарактеризовать энергией присоединения гидроксиланиона к изоксазолинам, т. е. так называемым сродством к гидроксилу. Эти величины даны в табл. 5. Как и следовало ожидать, именно продукты с триметилсилильной группой обладают наибольшей способностью к присоединению гидроксил-аниона. Дальнейшее превращение комплекса с гидроксил-анионом в продукт деметаллирования зависит от скорости (а значит, и от энергии активации) второго процесса по схеме:

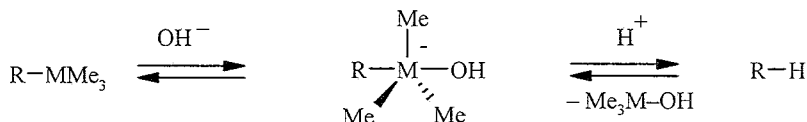


Таблица 5

Сродство к гидроксилу изоксазолинов 1А–6А и теплоты образования соответствующих комплексов с гидроксил-анионом

Соединение	M'	M	Сродство к гидроксилу, кДж·моль ⁻¹	Теплота образования комплекса, кДж·моль ⁻¹
1	C	C	31.1	327.9
2	Si	Si	488.6	-556.3
3	Ge	Ge	430.8	-293.3
4	C	Si	491.4	-360.8
5	C	Ge	432.7	-202.4
6	Si	Ge	435.5	-403.3

При сопоставлении серии родственных соединений для качественной оценки энергии активации широко применяется принцип Бэлла-Эванса-Поляни (БЭП) [17], из которого следует правило линейности свободных энергий. На рис. 7 показана диаграмма БЭП для процесса:

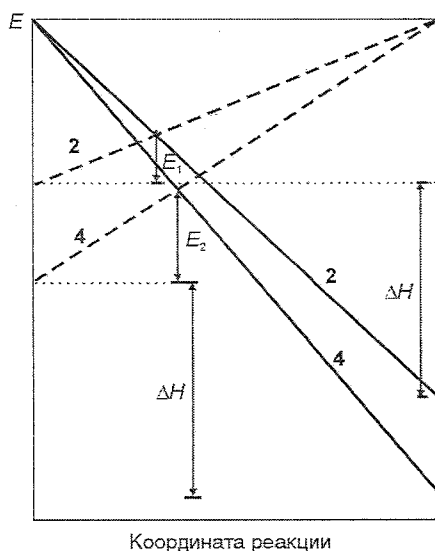
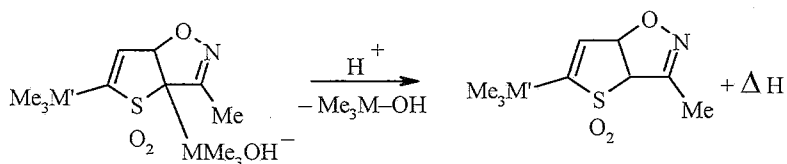


Рис. 7. Диаграмма БЭП для реакции циклоприсоединения окиси ацетонитрила к сульфонам 2 и 4

В табл. 6 приведены вычисленные энтальпии реакции ΔH . Легко видеть, что реакция быстрее протекает в случае изоксазолина 4А. По этой причине удастся выделить только продукт десилилирования, а не само вещество.

Таблица 6

Расчетные энтальпии реакции демегаллирования

Соединение	М	М'	ΔH , кДж·моль ⁻¹
2	Si	Si	-1115.1
3	Ge	Ge	-848.3
4	C	Si	-1113.5
6	Si	Ge	-1008.7

Для остальных продуктов энергия активации процесса выше, чем и объясняется их относительная устойчивость к деме­таллированию. Это тем более касается соединений 7A–10A – продуктов циклоприсоединения к 2,4-дизамещенным сульфонам. Энергия молекул 7A–10A, как и их комплексов с гидроксиланионом, существенно ниже (например, для комплекса 7A теплота образования -776.9 кДж·моль⁻¹), чем соответствующих продуктов присоединения к 2,5-дизамещенным тиофен-1,1-диоксидам, где заметный вклад в энергию дают стерические эффекты. В соответствии с принципом БЭП уменьшение энергии реагента ведет к возрастанию энергии активации. По этой же причине не наблюдается деме­таллирования в положении 2 соединений А, ибо в этом случае продукты реакции уже должны будут иметь высокую энергию, что также ведет к росту энергии активации процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрафиолетовый спектр тиофенов и тиофен-1,1-диоксидов снят на спектрометре Hitachi UV U 3200.

Квантовохимические расчеты электронной структуры изучаемых систем проводили по методу молекулярных орбиталей в рамках теории самосогласованного поля в приближении МПДП [18]. Применение подхода Халгрена–Липскомба [19] для автоматической локализации переходного состояния оказалось затруднительным, поэтому использовалась процедура Мак-Ивера–Коморницкого [20]. При поиске переходного состояния геометрия оптимизировалась в предположении, что все атомы С, О и N, образующие изоксазолиновый цикл, лежат в одной плоскости; зафиксированы длины связей, валентные углы в метильной и триметилсилильных группах, а также торсионные углы тиофенового цикла. Для расчета возбужденных состояний использовали метод конфигурационного взаимодействия (КВ). При учете ограниченного КВ использовали только однократно возбужденные конфигурации. Все расчеты выполнялись с помощью программного комплекса МОРАС [21] и модифицированной программы [22]. Процедура оптимизации и методика остальных вычислений аналогична работам [23, 24].

Авторы выражают благодарность Латвийскому совету по науке (грант No. 187) и фонду Taiho Latvia (проект No. T-99-P) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Nakayama, H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9077 (1997).
2. H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1919 (1999).
3. J. Nakayama, H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, *Heterocycles*, **52**, 365 (2000).
4. H. Nagasawa, Y. Sugihara, *Top. Curr. Chem.*, **205**, 131 (1999).
5. S. Gronowitz, A.-B. Hörmfeldt, E. Lukevics, O. Pudova, *Synthesis*, 40 (1994).
6. A. R. M. O'Donovan, M. K. Shepherd, *Tetrah. Lett.*, **35**, 4425 (1994).
7. N. Furukawa, H. Hoshiai, T. Shibusani, M. Higaki, F. Iwasaki, H. Fujihara, *Heterocycles*, **34**, 1085 (1992).
8. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, **63**, 5497 (1998).
9. G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.*, **10**, 551 (1998).

10. G. Barbarella, O. Pudova, C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, **63**, 1742 (1998).
11. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Eur. J. Org. Chem.*, 3139 (2000).
12. T. Koopmans, *Phys.*, **1**, 104 (1934).
13. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Tetrah. Lett.*, **42**, 2039 (2001).
14. E. Tedesco, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. L. Johnston, O. Pudova, G. Barbarella, E. A. Marseglia, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Solid State Chem.*, in press (2001).
15. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Organometallics*, **18**, 3187 (1999).
16. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Organometallics*, **20**, 2487 (2001).
17. M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1975.
18. M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4899 (1977).
19. T. A. Halgren, W. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 225 (1977).
20. J. W. McIver, A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1977).
21. J. J. P. Stewart, *Program package MOPAC. Version 6.00*, US Air Force Academy, Colorado, 1990.
22. W. Thiel, *Molecular Orbitals by the SCF-MNDO Method. QCPE-353*, Indiana University, Bloomington, 1987.
23. A. Levina, S. Belyakov, *Oxidation Commun.*, **16**, 205 (1993).
24. S. Belyakov, L. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **577**, 205 (1999).

Латвийский институт органического
синтеза, Пуза LV-1006
e-mail: olga@osi.lv,
serg@osi.lv

Поступило в редакцию 25.05.2001