

X
A-1159

1159.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ЭССР

№ 6

О. КИРРЕТ

РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТИОФЕНА И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ



ГОСИЗДАТ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

Х А 1155.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ЭССР

№ 6

О. КИРРЕТ

**РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ТИОФЕНА И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ**



ГОСИЗДАТ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“
ТАРТУ, 1946

А. Введение и постановка проблемы.

При своих работах над тиофеновым рядом Штейнкопф и его сотрудники*) наблюдали, что одинаково и одновременно плавящиеся производные тиофена даже в смеси не обнаруживали никакого понижения температуры плавления. Это наблюдение было сделано сначала на бромпроизводных обоих трихлортиофенов, но не ограничилось лишь последними. Напротив, аналогичное поведение обнаружили также и оба кетона трибромтиофена, а также оба ацетотиенона трихлортиофена, как и производные хлористой ртути и т. п. **).

Оказалось, что вообще равномерностью точки плавления отличаются смеси трех- и четырехзамещённых тиофенов, в особенности при наличии 3 атомов хлора или соответственно 2 и 3 атомов брома, чего никогда не наблюдается при наличии атомов иода.

Однообразие в поведении этих изомеров было так поразительно, что Штейнкопф вначале полагал, что имеет дело с идентичными веществами, которые, несмотря на то, что происходили из различных исходных соединений, так перестраивались во время замещений, что возникали одинаковые производные тиофена.

В виду того, что все другие методы оказались неприменимыми для характеристики этих изомеров, именно как изомеров, мы надеялись с помощью раман-эффекта разрешить вопрос о том, находятся ли замещающие атомы в α - или β -положении по отношению к S, так как уже из работ Кольрауша и его школы (3), а также из работ Бонино (4) было известно, что замещение у C атомов в α -положении значительно сильнее влияет на известные групповые колебания, чем замещения в β -положении. Проблема не потеряла своего интереса даже и тогда, когда Штейнкопфу удалось качественно различить изомеры, подобные вышеописанным, с помощью кварцево-ртутной лампы.

*) См. литературу (1).

**) Здесь следует упомянуть оба трихлортиофено-ртутные дитиенила, оба 4,5- и 3,4-дибром-2-ацетотиенона, затем 2-хлор — 3,4,5-трибромтиофен и 3-хлор-2,4,5-трибромтиофен.

Таким образом явилась необходимость подойти к вопросу о изомерии производных тиофена с помощью раман-эффекта, и была поставлена задача исследовать, насколько оба трибромпроизводные тиофена различаются в отношении раман-эффекта, чтобы на опыте установить ожидаемое различие между α - и β -замещениями.

В виду того, что проблема строения пятичленного гетерогенного кольца была рассмотрена уже Бонино, а также Кольраушем и Рейцем, наши исследования должны были внести дополнение к этой проблеме.

До сих пор были исследованы: чистый тиофен, 2-метилтиофен, 2, 5-дибромтиофен, а также 2, 3, 5-трихлортиофен. Мы сочли нужным, наряду с перечисленными веществами, включить в круг исследуемых веществ прежде всего 2-бромтиофен, а также тетра-хлортиофен.

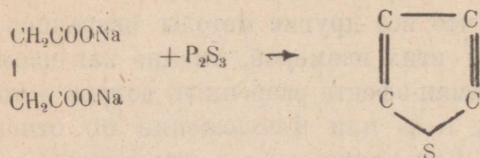
Необходимые для исследования препараты были синтезированы нами самими, причем главная трудность заключалась в том, что выход чистых продуктов был чрезвычайно мал, и к тому же сами эти вещества оказались ещё и светочувствительными. К этому мы еще возвратимся впоследствии.

В следующем отделе описаны, прежде всего, приготовление и очистка этих веществ.

Б. Экспериментальная часть.

1. Приготовление и очистка веществ для исследования.

а) Тиофен.



Для приготовления тиофена существует много методов. При моей работе я готовил тиофен по одному из американских способов (5). Исходным веществом служила янтарная кислота (purissimum фирмы Т. Шухардт в Герлице), которая нейтрализовалась аналитической $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Кальбаума); к раствору 1210 гр. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в 2 л. дистиллированной воды постепенно прибавлялось 500 гр. янтарной кислоты, причём освобождалось большое количество CO_2 . После этого этот концентрированный раствор был выпарен на водяной бане и высушен в сушильном шкафу с электрическим нагревом при 120° в течение 3 дней.

Полученный таким образом, очень твёрдый, янтарнокислый натрий был весьма тонко размолот и смешан с порошкообразным сернистым фосфором (Шухардт). Это производилось так: 620 гр. янтарнокислого натрия и 826 гр. P_2S_3 было помещено в 4-х-литровую иенскую колбу. Колба соединялась отводной трубкой с длинным холодильником (120 см.). Внутри колбы была вставлена ещё одна трубка для пропускания CO_2 во время дистилляции.

Цель пропускания CO_2 заключалась в устранении опасности взрыва. Приёмник состоял из двух присоединённых друг за другом газопромывалок, погружённых в охлаждающую смесь соли со льдом, и третьей промывалки, содержавшей 300 см³ 40% раствора NaOH.

После удаления воздуха из колбы током CO_2 , последняя осторожно нагревалась в продолжение 30 минут на пламени бунзеновской горелки. После того как прекращалось бурное выделение газов, содержимое колбы нагревалось уже на более сильном пламени в продолжение одного часа. Дистиллат, собранный в обеих газопромывалках, охлаждаемых холодильной смесью, был объединён и перегнан с водяным паром. Тиофен дистилата был отделён с помощью делительной воронки и затем высушен твёрдым едким натром и металлическим натрием. Полученный таким образом продукт был трижды фракционирован с длинным дефлегматором, пока в конце концов не получилось 72 гр. чистого тиофена, кипящего между 83,9°—84,1°/760 мм. Hg.

б) 2-бромтиофен.

2-бромтиофен возникает как побочный продукт 2, 5-дибромтиофена. При осторожной ректификации 2, 5-дибромтиофена удалось отделить очень чистый 2-бромтиофен. Температура кипения при 760 мм Hg — 151°C, температура кипения при 14 мм Hg — 49—52° (лит.).

в) 2, 5-дибромтиофен.

Для приготовления 2, 3, 5-трибромтиофена я должен был сначала в качестве промежуточного продукта приготовить 2, 5-дибромтиофен. Исходным веществом для приготовления 2, 5-дибромтиофена служил приготовленный мною тиофен. Приготовление производилось по В. Мейеру (6). Я исходил из 30 гр. тиофена. Чтобы внести в молекулу тиофена два атома брома, я взял 114 гр. элементарного брома и 4 л. воды, поместив это в 5-литровую колбу, в которую при охлаждении было медленно введено 30 гр. тиофена. Реакция проходила с равномерным выделением бромистого водорода. Полученное таким образом тяжёлое масло было промыто сначала водой и затем ещё

10%-ым раствором едкого натра. Для удаления веществ, возникающих при побочных реакциях, подобно тому как это бывает и при бромировании бензола, полученная в результате реакции жидкость после бромирования была прокипячена, в течение 5 часов, с 30%-м алкогольным раствором едкого калия, с обратным холодильником. После этого была добавлена вода, причём осело тяжёлое, с неприятным запахом, масло, которое после промывки было высушено безводным сульфатом натрия и затем ректифицировано.

При ректификации я получил сначала погон с температурой кипения ниже 100°C , который предположительно мог быть лишь тиофеном. Другая часть кипела между $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, но большая часть при температуре около 200°C . Путем многократной ректификации была вырезана фракция с т. кип. между $210,5$ и 211°C .

Выход дибромтиофена составлял 26 гр.

г) 2, 3, 5-трибромтиофен.

Приготовление 2, 3, 5-трибромтиофена производилось по И. Розенбергу (7).

26 гр. дибромтиофена было помещено в 100-см^3 трехгорлую колбу. Колба находилась в охладительной смеси из соли со льдом. К 26 гр. 2, 5-дибромтиофена было добавлено с помощью капельной воронки, при сильном размешивании, 17,2 гр. элементарного брома. Смесь была оставлена стоять до исчезновения окраски брома, затем была прокипячена с алкогольным едким калием, перегнана с водяным паром, высушена и фракционирована. Небольшой передовой погон перешёл при $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Большая же часть перегонялась при $250\text{--}262^{\circ}\text{C}$. Эта часть была ещё два раза ректифицирована при обыкновенном давлении, причём на этот раз большая часть перешла при $253\text{--}256^{\circ}$. Масло это затвердело уже при небольшом охлаждении. После этого твёрдая масса была отжата на глиняных тарелках и перекристаллизована из эфира. В результате получились белые, длинные, блестящие кристаллы.

Точка плавления продукта 29°C (лит.) т. кип. $259\text{--}260^{\circ}\text{C}/760\text{ мм}$.
Выход 18 гр.

Так как, однако, полученное вещество, несмотря на многократную перекристаллизацию, всё же не было пригодно для раман-эффекта, была произведена ещё одна очень тщательная очистка. Хотя вещество обладало резкой и постоянной точкой плавления, и кристаллы его были снежно-белы, — при плавлении получалась желтоватая жидкость, которая давала рамановский спектр с очень сильным

фоном. Поэтому вещество было растворено в петролейном эфире, обработано активным углем, профильтровано и три раза перекристаллизовано в охладительной смеси. Так как количество вещества, находившееся в моём распоряжении, было очень мало, была построена особенная аппаратура для полу-микро-дистиляции.

Вещество было ещё три раза перегнано в вакууме и тогда лишь дало пригодные спектры.

2, 3, 5-трибромтиофен кипит при 259—260° С.

2, 3, 5-трибромтиофен был перегнан в вакууме на масляной бане, причем он кипел при 128° С/15 мм. Hg.

Для того, чтобы поддерживать правильное отношение между температурой и давлением, была применена номограмма Л. Тиганика. На этой номограмме можно легко прочесть желательные температурные данные.

д) 2, 3, 4-трибромтиофен.

Вследствие чрезвычайной светочувствительности это вещество уже при коротком пребывании на свету окрашивается в коричневый цвет. Вследствие этого с полученным нами сырым 2, 3, 4-трибромтиофеном была предпринята очень тщательная очистительная операция.

Вещество, подобно 2, 3, 5-трибромтиофену, было растворено в петролейном эфире и обработано животным углем. После этого петролейный эфир был отогнан в вакууме, и вещество было трижды перегнано на масляной бане при 130° С/16 мм. Hg. В виду того, что вещество обладает довольно высокой точкой плавления, в рубашку холодильника подавалась тёплая 50—60° вода, чтобы устранить закупоривание охладительной трубки. Кристаллы 2, 3, 4-трибромтиофена снежнобелого цвета. В жидком состоянии 2, 3, 4-трибромтиофен желтоват. Точка кипения 257° С (непроверенная точка плавления, по лит. данным, 43—46° С).

е) Тетрахлортиофен.

Согласно литературным данным, точка плавления тетрахлортиофена 36° С. Полученный мною сырой тетрахлортиофен вначале обладал точкой плавления 28° С, так что степень чистоты его была недостаточно велика.

Попытка получить препарат, достаточно чистый для рамановских исследований, путём перекристаллизации из алкоголя не дала удовлетворительного результата. Вследствие этого очищение его было произведено подобно очищению 2, 3, 4-трибромтиофена. Полученный таким образом препарат оказался достаточно чистым.

2. Аппаратура и методика.

Снимки спектров производились спектрографом GH фирмы Штейнгель в Мюнхене, дисперсия которого была 20 Å/мм. в синем свете (3 призмы).

Для возбуждения служила линия е ртути = 4358,3 Å (= 22938,3 см⁻¹).

Из остальных оптических данных следует назвать:

Коллиматорный объектив: $f=650$ мм.; светосила 1:10.

Камерный объектив: $f=250$ мм.; светосила 1:3,5.

Место пластинок соответствует длине шкалы между 81° и 115,8°.

Щель: ширина 0,0750 = 30 делениям измерительного барабана.

Материал пластинок: Агфа Изохром 18°/10 ДИН.

Продолжительность проявления: 4 минуты при 18°С с помощью рентгеновского проявителя Агфа.

Копии: Agfa Lupex Extra Hart.

Освещение тиофена, 2-бромтиофена, 2, 5-дибромтиофена, 2, 3, 4-трибромтиофена, 2, 3, 5-трибромтиофена и тетрахлортиофена производилось с помощью специальной рамановской осветительной камеры Цейса (8). Ртутная лампа находилась в фокусной оси эллиптической зеркальной камеры, в другой оси которой находилась облучаемая кюветка. Осветительная камера обладала двойным водяным охлаждением, внешним и внутренним.

Как показали предварительные опыты, я имел дело с светочувствительными веществами. Чистый тиофен при 5-часовом освещении также образовал на пластинке сильный фон. Когда я повторил освещение с бромзамещёнными тиофена, уже после кратковременного освещения, примерно через час, вещества покоричневели. Чтобы устранить это затруднение, свет ртутной дуги был профильтрован иенским голубым фильтром С₁, который пропускает только одну линию возбуждения Hg, а именно 4358,3 Å и поглощает ультрафиолет. После этого можно было уже освещать тиофен 10—20 часов, причём получились снимки, на которых рамановские линии были хорошо измеримы. 2-бромтиофен, который, как и тиофен, был приготовлен очень чистым, можно было освещать в течении 10 часов, дальнейшее освещение до 20 часов было невозможно без смены вещества, так как наступало покоричневение, вызываемое фотохимическим разложением.

Так как я имел дело с редкими веществами и в небольших количествах, я не мог работать с обыкновенными кюветками. Кроме того, часть веществ была в твёрдом состоянии. Вследствие этого я должен

был заказать рамановскую микро-кюветку с рубашкой для нагрева. Сначала я проделал опыты с кюветкой объёмом в $0,5 \text{ см}^3$. Внутренняя трубка этой кюветки имела диаметр 2 мм. в свету. Но при этом встретились следующие трудности. При припаивании к трубке плоской пластинки встык, последняя приняла чечевицеобразную форму, что повело к образованию мешающих рефлексов.

При той же самой конструкции, но с несколько большей кюветкой (объёмом 2 см^3), мне удалось хорошо работать, причём внутренний диаметр трубки был 6 мм. Эта кюветка имела снаружи рубашку для нагрева. Так как в своей работе я имел дело с тремя твёрдыми веществами, мне пришлось введённые в кюветку вещества подогревать во время освещения тёплой водой, чтобы можно было их освещать в жидком состоянии. С этой целью я употреблял подогреватель для воды, с помощью которого я мог довести температуру кюветки до нужной высоты. Он состоял из латунной трубки длиной в 62 см., обложенной тонким слоем асбеста, на который была намотана хромникелевая проволока. Всё было изолировано снаружи толстым слоем асбеста и алюминиевым листом. Вода протекала сквозь трубку и затем через кюветку, находящуюся в рамановской камере. Регулируя поток воды и сопротивление обмотки подогревателя, я мог поддерживать любую желательную мне температуру воды. При освещении 2, 3, 5-трибромтиофена, точка плавления которого лежит при 29°C , через внешнюю рубашку кюветки пропускалась вода $35\text{—}40^\circ \text{C}$.

В случае тетрахлортиофена (т. плавл. 36°C) температура воды была $40\text{—}45^\circ \text{C}$, а в случае 2, 3, 4-трибромтиофена (т. плав. $43\text{—}46^\circ \text{C}$) температура воды была $50\text{—}55^\circ \text{C}$.

При освещении изомеров трибромтиофена я наблюдал, что 2, 3, 4-трибромтиофен был значительно более светочувствителен, чем 2, 3, 5-трибромтиофен. Оба вещества при введении их в кюветку были снежно-белыми. После 20-часового освещения 2, 3, 5-трибромтиофен окрасился в желтоватый свет, но дал всё же хорошо измеримые спектры, тогда как 2, 3, 4-трибромтиофен в течение того же времени сильно окрасился в коричневато-зелёный цвет, и потому пластинка оказалась с сильным фоном.

Для того чтобы получить чёткие спектры с 2, 3, 4-трибромтиофеном, я пробовал применять более короткое время освещения. Вещество было при каждом освещении обработано активным углём и трижды дистиллировано в вакууме. После 10-часового освещения оно было снова коричневато окрашено и вызвало чёрный фон. Тогда я попро-

бовал экспериментировать с веществом в эвакуированной кюветке (при 16 мм. Hg). Вакуум поддерживался с помощью водоструйного насоса.

3. Измерение пластинок.

Для измерения пластинок применялся маленький компаратор Аббе (модель А Цейса). Прежде всего измерялось положение зелёной линии d ртути (так как она была очень острой), затем положение синей линии ртути. Расстояние Hg зелёная — Hg синяя = 15,754 мм. После этого измерялось положение данной линии в мм. Из полученного таким образом числа вычиталось число, соответствующее возбуждающей линии, и с помощью соответствующей таблицы находилась длина волны рамановской линии (в Å).

В основу этой таблицы были положены спектры железа и ртути. Полученная таким образом длина волны с помощью кайзеровской таблицы (15) пересчитывалась на волновое число (см^{-1}). После этого волновое число рамановской линии вычиталось из волнового числа возбуждающей линии. Эта разность давала тогда $\Delta\nu$ — значение рамановской линии. Если некоторые линии были очень малой интенсивности или были трудно измеримы вследствие сильного фона, то для их измерения применялся спектропроектор А. Симона и Ф. Фехера (9).

Значения, полученные сначала компаратором, а затем спектропроектором, различались между собой на 2—6 см^{-1} , соответственно 0,1—0,5%.

Значения $\Delta\nu$ (см^{-1}) представлены в следующей таблице. Числа, стоящие в скобках, обозначают собой интенсивность линий, причём 5 соответствует самой интенсивной и 0 самой слабой линии.

Д — диффузная линия.

Ш Д — широкая диффузная линия.

Рамановские линии следующих веществ:

Тиофен.

453 ($1\frac{1}{2}$), 482 ($1\frac{1}{2}$), 607 ($3\frac{1}{2}$), 658 ($1\frac{1}{2}$), 698 ($1\frac{1}{2}$), 750 (2), 833 (5), 841 ($1\frac{1}{2}$), 1033 (5), 1081 (5), 1358 (5), 1405 (5), 2992 ($1\frac{1}{2}$), 3073 (д. $2\frac{1}{2}$), 3107 (ш. д. 3).

2-Бромтиофен.

199 (д. $1\frac{1}{2}$), 212 (д. 2), 333 (4), 633 (4), 741 (2), 842 ($2\frac{1}{2}$), 1045 (2), 1085 (2), 1221 (2), 1342 (3), 1401 (5), 3092 (д. 2).

2, 5-Бромтиофен.

241 (1), 648 (4), 724 (1), 1056 (1), 1204 ($1\frac{1}{2}$), 1306 (2), 1394 (д. $1\frac{1}{2}$), 1408 (д. 5), 3105 (ш. д. $1\frac{1}{2}$).

2, 3, 4-Трибромтиофен.

226 (3^{1/2}), 299 (3), 362 (5), 834 (1), 880 (1^{1/2}), 966 (1), 1005 (1^{1/2}), 1128 (1^{1/2}), 1307 (1^{1/2}), 1400 (4), 1508 (1^{1/2}), 1584 (0).

2, 3, 5-Трибромтиофен.

229 (4), 336 (3), 488 (1), 538 (1^{1/2}), 670 (3^{1/2}), 818 (1), 992 (1), 1130 (1^{1/2}), 1207 (1^{1/2}), 1248 (1^{1/2}), 1285 (1^{1/2}), 1405 (5), 1512(1), 1608(0).

Тетрахлортиофен.

166 (д. 5), 354 (д. 4), 394 (2), 442 (4), 498 (1), 557 (1), 643 (1^{1/2}), 798 (1), 1008 (1), 1123 (1^{1/2}), 1245 (1), 1309 (4), 1374 (д. 1), 1422 (д. 3), 1439 (д. 4.), 1512 (1^{1/2}).

Тиофен

А. Рейца (10).

375 (0), 453 (3), 565 (1), 604 (6), 686 (2), 748 (4), 832 (7), 866 (1) 898 (1^{1/2}), 1032 (10), 1079 (9), 1358 (9), 1404 (12), 2996 (1), 3078 (ш. 8), 3108 (10).

Тиофен

• • Г. Боино, Р. Мансони-Ансидей (11).

452 (1), 502 (1^{1/2}), 566 (0), 606 (4), 692 (0), 749 (2), 832 (10), 867 (1^{1/2}) 898 (0), 1031 (8), 1079 (8), 1131 (0), 1357 (8), 1405 (8), 1436 (0), 1495 (00) 2920 (д. 0), 3003 (1^{1/2}), 3085 (4), 3113 (8).

2-Метилтиофен

Г. Боино (12).

237 (д. 3), 301 (д. 2^{1/2}), 546 (2^{1/2}), 556 (1^{1/2}) 661 (4), 739 (3^{1/2}), 847 (3) 969 (2^{1/2}), 1033 (10), 1075 (3^{1/2}), 1153 (0), 1240 (1^{1/2}), 1350 (2), 1377 (2) 1439 (6^{1/2}), 1540 (1^{1/2}), 2862 (1), 2922 (3), 3086 (1^{1/2}), 3115 (2^{1/2}).

2, 5-Дибромтиофен

Г. Боино (13).

132 (3), 238 (3^{1/2}), 257 (1), 654 (4), 704 (1^{1/2}), 992 (1), 1047 (1), 1190 (1^{1/2}), 1305 (3), 1409 (6^{1/2}), 3104 (1^{1/2}).

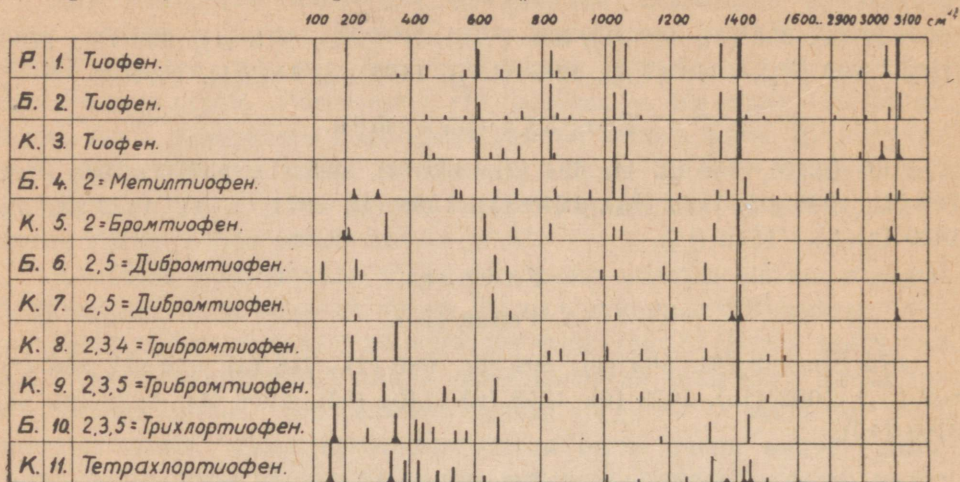
2, 3, 5-Трихлортиофен

Г. Боино (14).

172 (д. 5), 278 (1^{1/2}), 358 (д. 4), 412 (3^{1/2}), 444 (3), 475 (1^{1/2}), 546 (1) 576 (1), 683 (4^{1/2}), 1191 (1), 1303 (3^{1/2}), 1427 (5^{1/2}).

В. Обсуждение полученных результатов.

Исследования, относящиеся к соответствующим бромпроизводным, дают нам материал для решения намеченного в предисловии вопроса о том, возможно ли при помощи раман-эффекта различить изомеры 2, 3, 4-и 2, 3, 5-тригаллоидтиофенов.



P = Рейц, B = Бонино, K = Куррет.

Рис. 1.

На рисунке 1 схематически изображены все спектры, полученные до сих пор как нами, так и другими исследователями. На основании спектров 8 и 9 можем заключить, что они различны. Так, 2, 3, 4-трибромтиофен в области до 600 см^{-1} дает 3 сильные линии, тогда как его изомер 2, 3, 5-трибромтиофен в области тех же частот дает 5 линий, из них 2 сильных. Сильная линия, наблюдающаяся почти у всех исследованных производных тиофена между 600 и 700 см^{-1} , у 2, 3, 4-трибромтиофена (№ 8) (также как у тетрахлортиофена) — отсутствует, и, наоборот, имеется у 2, 3, 5-трибромтиофена. Если не считать изменений в частотах слабых линий между 800 и 1400 см^{-1} , нельзя установить никаких других заметных различий. Но в общем спектры обоих этих изомеров всё же настолько различны, что не может быть сомнения в том, что мы имеем дело с двумя различными веществами. Таким образом раман-эффект отмечает те различия, которые получаются в зависимости от того, находится ли третий галлоид в α - или β -положении.

Далее, в согласии с результатом, полученным для пиррола (16) и фурана (17), можно установить, что все C — H-связи у тиофена

ароматической природы, так как все они лежат около или выше чем 3000 см^{-1} *).

Это согласуется со свойствами тиофена, относительно которого Виктор Мейер (18) писал в 1888 г.: „Я не сомневаюсь в том, что тиофен следует рассматривать, как ароматическое ядро, и его производные, которые почти не отличаются от производных бензола, как ароматические соединения.“ Если заместить один водород в α -положении метиловой группой, то наблюдаются опять алифатические колебания $\text{C} - \text{H} - 2862$ и 2922 см^{-1} (Бонино 19). (См. спектр № 4). Напротив, галоидное замещение (№ 5) позволяет наблюдать снова одни только ароматические частоты. Если заместить галоидами два водородных атома, то можно показать на примере Бонино, а также исследованного нами 2, 5-дибромтиофена (№ 6 и 7), что колебания $\nu (\text{C} - \text{H})$ слабеют на 2 (соответственно 3) линии. Но больше всего поражает полное отсутствие колебаний $\text{C} - \text{H}$ в трехгалоидных тиофенах, что мы установили у 2, 3, 4-и 2, 3, 5-трибромтиофенов (№ 8 и 9), так же как и Бонино у 2, 3, 5-трихлортиофена (№ 10). Наиболее вероятное объяснение этому заключается в допущении, что вследствие замещения галоидом связь $\text{C} - \text{H}$ становится более полярной, и что в трехгалоидном продукте одна из связей $\text{C} - \text{H}$ теряет свой гомеоплярный характер и становится настолько ионогенной, что раман-эффект не осуществляется**). Это означало бы, что последний водород получил бы кислотные свойства, что ни в какой степени не согласуется с результатами химических исследований.

Из исследований Т. Ферстера (20) и Е. Гюкеля (21) известно, что иногда, если связь, стоящая после соседней связи, двойная, происходит понижение энергии диссоциации $\text{C} - \text{H}$ -связи, а именно в том случае когда один из возникающих радикалов стабилизируется вследствие квант-механического резонанса. Вблизи от положения равновесия недиссоциированной молекулы это явление ещё не проявляется, т. е. не отражается в молекулярных колебаниях. Точно также на основании спектров нельзя установить и ту тенденцию к отщеплению гомеоплярно связанных атомов водорода в виде ионов, которая имеется у водородных атомов ацетиленов. Но у трехгалоидозамещённых тиофена наблюдаются совсем обратные отношения. Здесь, согласно спектру,

*) Известно на основании исследований, с одной стороны, бензола и его производных и, с другой стороны, — алифатических $\text{C} - \text{H} -$ соединений, что колебания $\text{C} - \text{H}$ у ароматических соединений лежат около 3000 см^{-1} и выше, тогда как у алифатических соединений они — около 2800 , — самое большее 3000 см^{-1} .

***) Ионогенные связи не дают раман-эффекта.

одна из ещё имеющих $C - H$ -связей становится, повидимому, настолько полярной, что почти не отражается на раман-эффекте. Это должно, однако, отразиться на её химических свойствах. И, действительно, Штейнкопф (22) наблюдал, что атомы хлора, находящиеся в α -положении, ослабляют связи у атомов иода, находящиеся в β -положении, так что становится возможным карбонизация в 2, 5-дихлор-3, 4-тиофендикарбоновую кислоту.

Однако, зависит ли это ослабление от того, что атомы иода в β -положении становятся полярнее, т.е. подвижнее, нельзя непосредственно заключить. Во всяком случае, влияние галоидного атома на внешние связи соседнего углеродного атома этим экспериментально доказывается. Точно также вышеуказанный замечательный факт не может быть объяснён и той электрической неэквивалентностью α - и β -углеродных атомов, о которой мы будем говорить ниже. Можно было бы ожидать, что положительные альфа-углеродные атомы должны были бы вести себя в отношении полярности $C - H$ -связи иначе, чем отрицательные β -углеродные атомы. Связь могла бы быть только в одном из возможных случаев настолько гетерополярной, что $C - H$ -колебания были бы ослаблены. Но в действительности колебания $C - H$ -отсутствуют, как у 2, 3, 4-, так и у 2, 3, 5-трибромтиофена*).

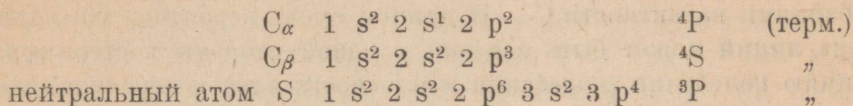
В настоящий момент, на основании имеющегося экспериментального материала, невозможно ещё дать удовлетворительное объяснение этому явлению. Тот факт, что для тиофена можно наблюдать по крайней мере две частоты, соответствующие $C - H$ (2 сильных 3073 и 3106 cm^{-1} и одна слабая 2992 cm^{-1}), можно объяснить по аналогии с бензолом, фураном и пирролом тем, что здесь возможны для $C - H$ -связи 2 рода колебаний, а именно, одно в плоскости тиофенового кольца и другое в направлении ему перпендикулярном.

Как известно (23), линия 3080 cm^{-1} вполне деполаризована, и поэтому она не может отвечать никакому симметрическому колебанию (24). У линии 3110 cm^{-1} степень деполаризации значительно меньше, чем $6:7$, следовательно она отвечает одному симметрическому колебанию водородного ядра. Согласно исследованиям Рейца (25), очень вероятно, что тиофен обладает симметрией C_{2v} , т.е. имеет одну плоскость симметрии, проходящую через гетероатом, и одну двузначную

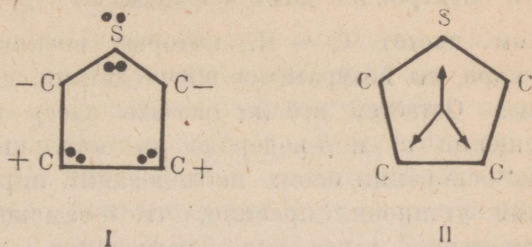
*) Конечно, не исключена возможность, что колебания $C - H$ в трехгалоидном тиофене настолько ослаблены, что не обладают интенсивностью, достаточной для возникновения линии.

ось. Но и этот результат приводит к мысли о различии в α - и β -водородных атомах.

Известно, что химическая разница между α - и β -положениями у тиофена очень велика. Так, например, бромистый циан (26) очень легко реагирует с тиофеном, образуя исключительно α - и α' -бромозамещённые, т. е. дибромтиофен. Если ту же реакцию провести с тиофенами, этилированными в α - и α' -положении, то хотя и получаются β - и β' -галогидозамещённые тиофены, однако с трудом и с минимальным выходом. Отсюда можно заключить, что водородные атомы у тиофена в α -положении "гораздо более способны к реакциям, чем в β -положении". Бонино (27) принимает, что углеродные атомы у тиофена в β -положении не эквивалентны в электрическом отношении атомам в α -положении, полагая, что стоящие в α -положении заряжены положительно, а в β -положении — отрицательно. Согласно этому соответствующие электронные конфигурации были бы таковы:



Итак, если двойные точки электронных пар выразить антипараллельным спином, то для тиофенового ядра получилось бы следующее строение:



Бонино принимает, что здесь, как у пиррола, существует взаимодействие между β -углеродными атомами и гетероатомом. При этом, на основании квант-механических вычислений возможность взаимодействия существует как раз для s -электронов с антипараллельным спином. Это изображено здесь, как обычно, с помощью стрелок в виде сил, направленных от ядра.

В виду того, что энергия этой связи значительно меньше, чем у трёх обыкновенных $C-C$ -связей, можно предположить резонанс между формами I и II, чем объяснялся бы ароматический харак-

тер тиофена. Этому-то взаимодействию между S и β -углеродными атомами и приписывает Бонино возникновение линии 1400 см^{-1} .

Тогда становится понятным, что различная архитектура электронов у α - и β -углеродных атомов приводила бы к разнородным колебаниям C—H-связи, что и подтверждается экспериментом.

В этом случае связь C—H в α -положении была бы образована 2 s электронами углерода и была бы линейной комбинацией собственных функций s и p электронов, тогда как связь углеродного атома в положении β с водородом должна была бы быть чистой электронной функцией — p, что удовлетворительно объясняло бы различие в поведении α - и β -водородных атомов. В виду того, что 2 электрона атома серы связаны с ядром, становится понятным, как отсутствие сульфонов тиофена, так и уменьшение рефракции серы.

Таким образом не остаётся сомнений относительно происхождения линий с частотой большей чем 2800 см^{-1} . Они вызываются колебаниями валентности C—H, причём очень вероятно, что наличие многих линий может быть сведено с одной стороны к стерическому различию колебаний (колебания в плоскости ядра и перпендикулярно к нему), а с другой стороны, к электронному различию в α - и β -углеродных атомах, так как одни только стерические дифференцирования позволяли бы ожидать лишь 2 частоты для C—H, тогда как стерическое и электронное дают 4 колебания C—H*).

К изменениям частот C—H, которые возникают благодаря замещениям вне ядра, мы возвратимся впоследствии, в связи с напряжением в кольце. Остаётся всё же сказать здесь несколько слов о влиянии замещения α - и β -водорода на остальные частоты тиофена. Бонино на основании своих исследований пиррола и его продуктов замещения установил правило, что α -замещение не влияет на кольцевые частоты, тогда как β -замещение влечёт за собой изменение в этих частотах. Действительно, колебание 1460 см^{-1} , признанное Бонино за циклическую частоту пиррола, остаётся без изменения также и в α -метилпирроле и, в N-ацетилпирроле.

*) Во всяком случае, один только Бонино находит 4 C—H-линии в тиофене, тогда как Рейц и мы могли наблюдать лишь 3 из них. Так как линия 3075 см^{-1} была найдена вполне деполаризованной, она не соответствует симметрическому колебанию (Phil. Mag. 15 (1933) 274); напротив, линия 3115 см^{-1} показывает степень деполаризации, меньшую чем 6 : 7, т.е. отвечает симметрическому колебанию водородного ядра. J. Cabannes, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. 30 (1932) 265.

Напротив, у исследованного им в качестве β -замещённого опсопиррола* (28) (β -метил — β' -этилпиррол), линия 1460 см^{-1} сдвинута до 1530 см^{-1} . У тиофена эти отношения несколько иные. Здесь частота, соответствующая 1400 см^{-1} , вследствие подобного же положения в тетрахлортиофене относится к кольцу**.

Вследствие замещения одного водородного атома в α -положении метиловой группой, возникает повышение этой частоты до 1440 см^{-1} или расщепление её, тогда как α -замещение бромом во всяком случае мало влияет на линию 1400 см^{-1} , понижая однако частоту 1360 см^{-1} до 1340 , а в $\alpha\alpha'$ -дибромтиофене до 1310 см^{-1} .

Итак мы видим, что и α -замещение у тиофена оказывает влияние на известные линии***). Мало вероятно, чтобы это происходило вследствие различия в массах заместителей, так как понижение частоты см^{-1} 1360 одинаково как у хлоро-, так и у бромозамещённых. Остаётся предположить, что возмущения в связях C—S и C—C обуславливаются галоидом.

Далее, поразительно, что в рамановском спектре тиофена отсутствует частота 1600 см^{-1} , принадлежащая C—C-связи. Это приводит к заключению, что тиофен не имеет двойных связей. Мы упоминали выше, что тиофен обладает чисто ароматическим характером. Нам известно относительно бензола, что у этого ароматического соединения чисто олефинная — C=C-сопряженная****) связь не может быть локализована резонансом.

Чисто ароматическая форма резонанса позволяла бы и здесь предусмотреть отсутствие олефинных двойных связей и объяснить то обстоятельство, что в раман-эффекте отсутствуют частоты, соответствующие 1600 см^{-1} . Это согласуется с результатами, недавно полученными Штерном и Клебсом (29) с помощью термохимического исследования пиррола, показывающими, что полученные значения согласуются только с простой связью C—C. Это заключение подтверж-

*) Г. Б. Боино, Р. Мансони-Ансидей и П. Пратези (Z. Phys. Chem. B. 22, 1933, 31) исследовали кроме того ещё β -C₂H₅ — пиррол и β -C₃H₇ — пиррол и пришли к тому же результату.

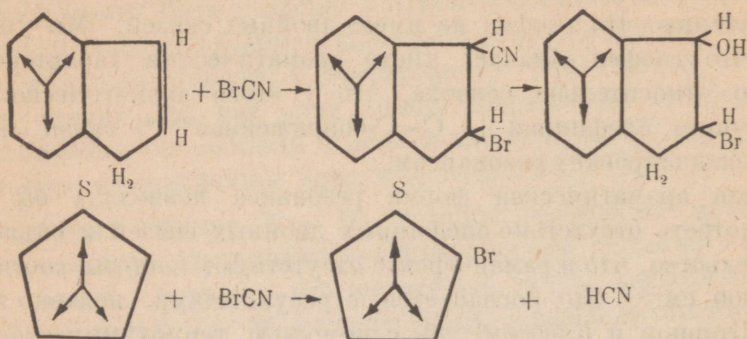
**) Судя по зоне частоты, в которой расположена эта линия, она может быть обязана своим возникновением деформационному колебанию водородного атома. Но так как она, как показывают наши измерения, относящиеся к тетрахлортиофену, возникает снова и в лишённом водорода четырехгалойдном тиофене, то она не может быть δ (CH) колебанием.

***) Так, частота, соответствующая 1350 см^{-1} , у 2, 3, 4-трибромтиофена (2 β -замещения) меньше снижена, чем в 2, 3, 5-трибромтиофене (2 α -замещения).

****) Dollbindung.

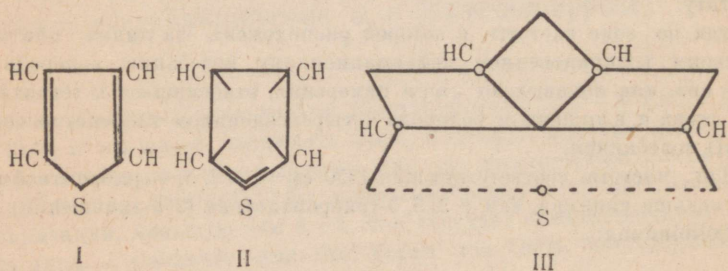
дается далее исследованиями Бархевица и Гараха (30) над тиофеном, которые на основании изучения инфракрасного спектра поглощения в области $0,6-1 \mu$, вследствие отсутствия полосы при $0,97 \mu$, приходят к выводу, что в тиофене имеется этиленовая двойная связь. Далее, из измерений этих авторов следует, что замещения в α - и β -положении сильно различаются в энергетическом отношении. Замещение α -ослабляет интенсивность коротковолновых полос, которые даже вовсе исчезают при замещении в $\alpha\alpha'$ -положении, тогда как замещение в β -ослабляет длинноволновые полосы, интенсивность которых становится равной 0 при замещении в положении $\beta\beta'$.

Можно привести здесь также и химические доказательства отсутствия двойных связей. Так, например, тиофенокарбоновая кислота в щелочной среде не обесцвечивает сразу $KMnO_4$ (как это имеет место в случае ненасыщенных кислот) (31). Далее, бромистый циан вступает с тиофеном в реакцию замещения (α -бромтиофен), напротив, в случае индена, где рамановский спектр указывает на двойную связь, происходит присоединение. Схематически это можно представить следующими формулами.:

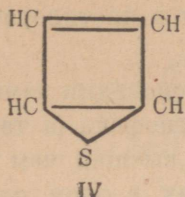


Итак, на основании изучения раман-спектра, термических измерений у пиррола и инфракрасной абсорбции у тиофена, следует признать прежние формулы, принимающие двойную связь, мало вероятными.

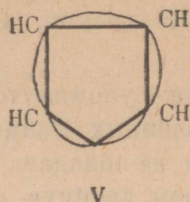
Кекуле Бамбергер (33) Чиамичиан-Ангели (34)



Казай (35)



Штейнкопф (36)



Таким образом остаётся разобрать лишь формулы Штейнкопфа и Бамбергера. Штейнкопф рассматривает тиофен не как ненасыщенный циклический сульфид (согласно I), а как вещество, насыщенное подобно бензолу. Его формула означала бы, выражаясь современным языком, полный резонанс простых и двойных связей, воззрение, которое несомненно ближе всего к действительности, что мы ещё детально обсудим впоследствии при рассмотрении кольцевого напряжения. Во всяком случае, работа Штейнкопфа не оставляет сомнения в том, что этот автор не хочет выразить своей формулой (V) отсутствие двойных связей, так как он сводит большую реактивность α -водородных атомов к тому, что „недействительная двойная связь“ между углеродом и серой менее прочна, чем между углеродом и углеродом. Но его формула, как и формула Бамбергера, выражает разницу между циклическим ароматическим сульфидом и тиофеном. И в самом деле, у тиофена отсутствуют такие свойства алифатического сульфида, как, например, запах (37), способность присоединения этилгалогидов и образование сульфоокислов и сульфонов, так как результаты опытов Ланфри (38) опровергнуты как Штейнкопфом (39), так и Гинсбергом (40).

Эта невозможность получения сульфонов из тиофена согласуется с предположением, что по крайней мере две валентности у S каким-то образом связаны с ядром, что выражается только формулой Бамбергера (41*). Но формула Бамбергера, как это уже было указано выше, не объясняет той большой химической разницы, которая существует в тиофене между α - и β -положениями. Затруднения устраняются, если принять, как это сделал Бонино, что α -углеродные атомы не эквивалентны в электрическом отношении β -углеродным атомам, однако, существует взаимодействие между β -углеродными атомами и гетероатомом, соответственно формуле:

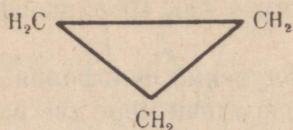


Это согласно со всеми химическими свойствами, но, по новейшим исследованиям Кольрауша (42), находится в противоречии с рамановским спектром.

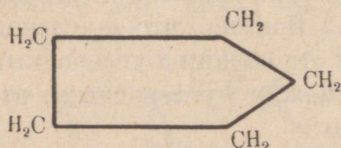
Как было уже упомянуто выше, на основании измерений поляризации, произведённых Рейцом (43) для тиофена (а также пиррола и фурана), тиофен не обладает симметрией, высшей чем C_{2v} . Это допускало бы в общем двойную связь, так как в этом случае возможна вертикальная плоскость симметрии, а также двухзначная ось. Против этой двойной связи раньше говорило отсутствие частоты 1600 см^{-1} , характерной для этиленовой связи. Но Кольрауш и Сека (44) своими исследованиями над напряжёнными и ненапряжёнными кольцевыми системами показали, что кольцевые напряжения понижают частоту $C=C$.

Существенное содержание теории напряжений, которая ставит содержание энергии кольцевых систем, смотря по обстоятельствам, в зависимость от угла тетраэдра, формулировано В. Гюкелем следующим образом: „Из числа различных возможных положений соседних углеродных атомов самым устойчивым, предпочтительным в энергетическом отношении является регулярное положение с тетраэдрической симметрией; отклонение от этого положения обуславливает повышенное содержание энергии.“

В наибольшем согласии с этим положением находятся, например, следующие данные опыта: Теплота сгорания напряженного циклопропана,

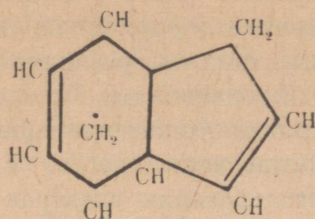


рассчитанная на равное число метиленовых групп, выше чем у ненапряжённого циклопентана.



*) Этот результат подтверждается также вышеприведёнными данными об уменьшении рефракции серы (см. к этому Назини и Каррара) (41).

Далее, известно, что из двух $\text{CH}=\text{CH}$ -групп дициклопентадиена,



та, которая находится в более напряжённой кольцевой системе молекулы (кольцо бициклопентена), обладает меньшей теплотой гидрирования (45), и таким образом эта система отличается большим содержанием энергии. Каким образом эти различные энергетические отношения отражаются на рамановском — колебательном спектре, видно из следующего рисунка, приведённого у Кольрауша и Сека (46).

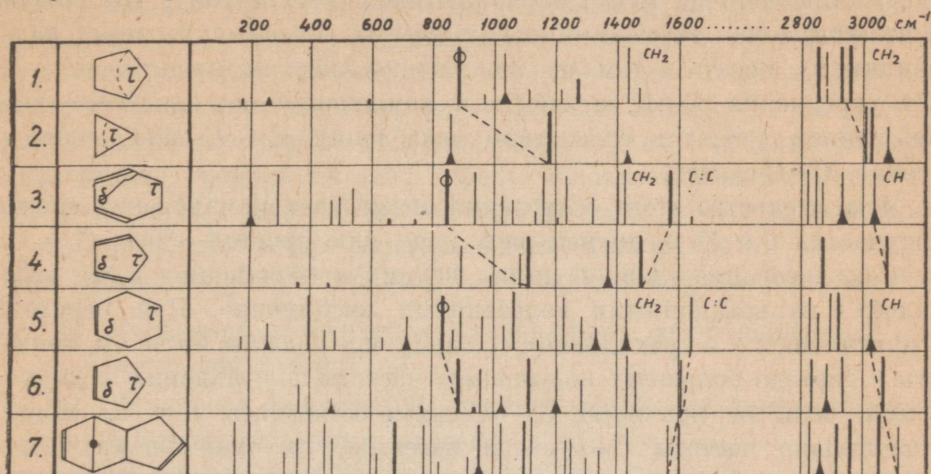


Рис. 2.

В нижеследующей таблице дан угол между обеими простыми связями $\text{C} - \text{C}$ и, соответственно, между простой и двойной связью:

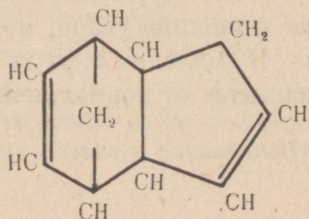
$$\begin{array}{cccccc} \tau_0 = 109^{\circ}26' & \tau = 108^{\circ} & 60^{\circ} & \tau_0 & 104^{\circ} & \tau_0 & 106^{\circ} \\ \delta_0 = 125^{\circ}16' & \delta = - & - & \delta_0 & 109^{\circ} & \delta_0 & 111^{\circ} \end{array}$$

причём τ_0 и δ_0 обозначают нормальные величины. Соответственно данным, приведённым в таблице углов, модели № 1, 3 и 5 почти или вовсе не напряжены. В модели 2 угол τ , а в модели 4 и 6 в особенности угол δ отклоняются от нормальной величины. Это отражается

*) См. лит (44) стр. 730.

в спектре следующим образом: у тех С — Н-связей, у которых углеродный атом был бы затронут деформацией, необходимой для образования кольца, валентные частоты, расположенные около 3000 см^{-1} , сдвигаются к более высоким значениям. Таковы все валентные частоты в № 2; в № 4 и № 6 только те, которые принадлежат к этиленовой связи С — Н-групп. Согласование частот с этими С — Н-колебаниями, на основании исследования спектров многочисленных ненасыщенных молекул, вполне обеспечено. По всем данным связь между валентными колебаниями С — Н и молекулярным остатком мала. Поэтому изменение в частотах нельзя сводить к изменению в молекулярной конфигурации. Остаётся, следовательно, предположить только укрепление С — Н-связи, так как волновые числа прямо пропорциональны энергии. Однако укрепление связи означает уменьшение содержания энергии, т. е. как раз противоположное тому, что следует из известных нам термохимических данных. Объяснение этому надо, повидимому, искать в том, что понижение энергии, происходящее за счёт укрепления С — Н, с избытком компенсируется одновременным повышением энергии вследствие ослабления С — С- или, соответственно, С = С-связей.

Доказательство этого ослабления связи дает рамановский спектр в случае № 1 и № 2, по меньшей мере для простой связи С — С. Здесь согласование главной линии 900 см^{-1} (обозначенное в № 1 звёздочкой) с пульсационными колебаниями несомненно. При переходе от пятичленного к трехчленному кольцу они должны были бы приводить к гораздо большему повышению частоты по сравнению с наблюдаемой, если бы прочность С — С-связи оставалась той же самой. Относительно частоты С = С-связи известно, что она, при аналогичных формах колебаний, зависит преимущественно от прочности связи и лишь относительно слабо зависит от конфигурации молекулы. Таким образом в этом случае понижение частоты при переходе от 3 к 4-му или от 5 к 6-му может быть отнесено за счёт ослабления частоты С = С, что согласно модели происходит параллельно изменению напряжений. Кольрауш исследовал целый ряд ненасыщенных циклических систем, содержащих одинаковое число членов в цикле, но различно напряжённых. Например, дидициклопентадиен по Альдеру и Штейну (47) имеет следующее строение:



с двойной связью как в слабо напряжённом циклопентеновом, так и в сильно напряжённом бициклогептеновом кольце. Поэтому, согласно вышеизложенному, в спектре колебаний должны были бы присутствовать две различных частоты для обеих $C=C$ -связей, и низшая частота при этом должна была бы соответствовать более напряжённой циклической системе, которая обладает по Альдеру и Штейну большим содержанием энергии.

На то обстоятельство, что имеются две различные частоты $C=C$, указывает № 7, где на месте простой линии 1600 см^{-1} , имеющейся в предыдущем спектре, возникают теперь две линии при одновременном расщеплении частоты CH . Что низшая частота $C=C$ -связи принадлежит более напряжённому кольцу, Кольрауш мог показать вычислением на соответствующей модели. Не касаясь подробностей, в особенности в отношении конститутивной чувствительности частоты $C=C$ —, мы приведём здесь только установленные Кольраушем правила, а в отношении теоретического, квант-механического рассмотрения вопроса — укажем на работу Ферстера (48). Добавим лишь, что вычисленное изменение общей энергии при переходе, например, от циклопентана к циклобутану, равное 6,4 кал., хорошо совпадает с калориметрически измеренным 7,1 кал. Подобное же согласие в отношении $C=C$ -частот существует и для циклоолефинов. Таким образом нижеследующим правилам следует приписать высокую степень вероятности:

- 1) Кольцевое напряжение обуславливает собой понижение прочности связи в кольце.
- 2) Кольцевое напряжение влечёт за собой повышение прочности внешних (побочных) связей.
- 3) Конститутивная чувствительность, направленная наружу, такова же, как при увеличении „ненасыщенности“, так напр., в изоциклических кетонах (тип $\diamond = O$) частота CO оказывается тем больше повышенной, чем больше напряжено кольцо, т. е. чем они ненасыщеннее (49).

Как на пример уменьшения прочности кольцевой связи укажем здесь на понижение частоты двойной связи $C=C$ от 1600 см^{-1} у циклопентена до 1500 см^{-1} у циклопентадиена, 1480 см^{-1} у фурана, 1460 см^{-1} у пиррола и, наконец, до 1400 см^{-1} у тиюфена, что представлено на рисунке 3-м*).

*) Кольрауш, том дополнительный, стр. 158.

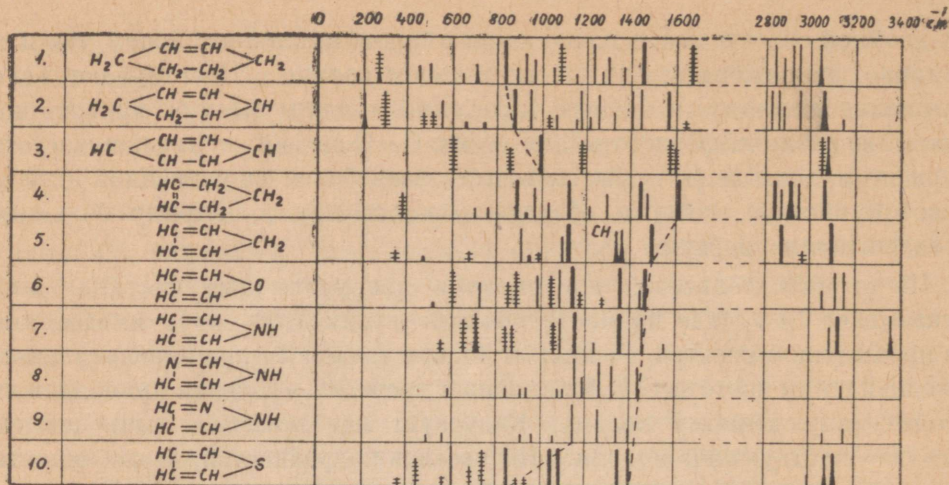


Рис. 3.

Усиление внешних связей, т.е. С-Н-частот, параллельное повышению напряжения в кольце, показано на рис. 4 (Т. Ферстер (48) стр. 60)

Если применить эти выводы к молекуле тиофена, то следует признать, что кольцевая связь здесь ослаблена, так как вместо нормальной частоты 1600 см^{-1} мы находим для двойной связи $\text{C}=\text{C}$ — 1400 см^{-1} , как напр. у свободного от напряжений циклогексадиена. Если это ослабление обуславливается кольцевым напряжением, то внешние связи должны быть усилены. И, действительно, это так, так как частоты —

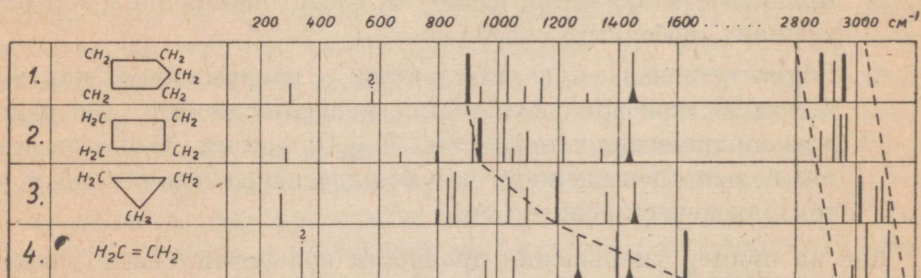
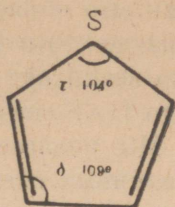


Рис. 4.

СН, по сравнению с циклогексадиеном, который принят нами как нормальный случай ненапряжённого кольца, повышены ($3050: 3100 \text{ см}^{-1}$). Можно считать, что у тиофена, подобно циклопентадиену, с которым он в первую очередь может быть сравниваем, угол δ деформирован

и равен 109° вместо 125° , тогда как τ , равный 104° , обнаруживает лишь незначительную деформацию.



Но так как угол δ примыкает к двойной связи, то следует ожидать сильного понижения частоты $C=C$, соответствующей двойной связи. В этом случае остаётся сомнительным, относится ли частота 1400 см^{-1} к $C=C$ -связи, тем более что у обоих изомеров трибромтиофена мы наблюдали частоты около 1600 см^{-1} , хотя и очень слабые*). Впрочем известно, что в случае фурана, у которого отсутствует линия 1600 см^{-1} , соответствующая нормальной этиленовой связи, эта линия становится видимой у его производных. В общем на основании имеющегося экспериментального материала нельзя решить безошибочно, отсутствует ли в спектре тиофена частота $C=C$, т.е. отсутствует ли у него двойная связь, или же частота, лежащая около 1400 см^{-1} , соответствует двойной связи $C=C$, частота которой понижена более чем на 200 см^{-1} , вследствие кольцевых напряжений. Полную ясность в этот вопрос мог бы внести спектр дейтерийного тиофена, так как в этом случае частота 1400 см^{-1} нашла бы себе однозначное толкование.

Не будучи знакома с заснятыми нами спектрами трёх- и четырёх-галлоидозамещённых тиофена, школа Кольрауша относила линию 1400 см^{-1} к колебаниям δ ($C=C$), а линию 1360 см^{-1} к колебаниям ν ($C=C$). Это было в общем возможно на основании наблюдений над изменением частоты в связи с кольцевыми напряжениями. Но расщепление (см. рис. 4 № 7) вышеуказанной линии 1410 см^{-1} , характеризованной как δ ($C-H$) у дибромтиофена, на две частоты и появление интенсивной частоты при 1400 см^{-1} у трёх-галлоидозамещённых, при отсутствии у них ν ($C-H$), делает это объяснение очень сомнительным, тем более что у тетрахлортиофена между 1400 и 1440 см^{-1} появляются две сильные частоты, которые, конечно, ни в каком случае не могут быть колебаниями δ ($C-H$). Можно было бы их понять, как частоты, соответствующие $C-Cl$, и частоту при 1300 см^{-1} отне-

*) Они могут быть также вызваны некоторой таутомерной формой.

сти к двойной связи $C=C$, опираясь на наблюдение Штейнкопфа, что атом галоида (в α -положении) делает атомы, находящиеся в β -положении, более подвижными, что объясняло бы понижение частоты 1360 см^{-1} в спектре тиофена до 1310^{-1} в спектре трихлортиофена. Однако, при этом немедленно возникает вопрос, не соответствуют ли частоты при 1300 см^{-1} просто $C-S$ -связи, частоты которой обычно появляются в этой области. Мы полагаем, что здесь ещё слишком широко открыта дверь для различных спекуляций, и поэтому вынуждены отказаться от попыток объяснения остальных линий, ибо согласование простой связи $C-C$ с линией при 800 см^{-1} , на основании снимков 2, 5-дибромтиофена, 2, 3, 4-и 2, 3, 5-трибромтиофена, а также тетрахлортиофена, кажется нам далеко небезупречным, поскольку эта линия у данных галоидопроизводных или отсутствует вовсе или обладает очень малой интенсивностью.

В конце концов, на основании имеющихся в настоящий момент спектров, мы можем сказать только, что тиофен является настоящим ароматическим соединением, двойные связи которого являются, вероятно, лишь формами резонанса, т. е. обладают текучестью. Повидимому, они, так же как и у бензола, не локализуемы, т. е. не представляют собой настоящих этиленовых связей.

Г. Выводы.

1. Засняты рамановские спектры тиофена, α -бромтиофена, α, α' -дибромтиофена, α, β, β' -трибромтиофена, α, β, α' -трибромтиофена, причём спектры α -бромтиофена, α, β, β' -трибромтиофена и тетрахлортиофена до сих пор были неизвестны.
2. Показано, что рамановские спектры обоих изомерных тригалоидопроизводных тиофена различны, так что можно отличить α -замещённые от β -замещённых.
3. Показано на CN -колебаниях, что тиофен является чисто ароматическим соединением, так как CN -колебания, имеющиеся у него, выше 3000 см^{-1} .
4. Выяснено, что для отсутствия валентных колебаний CN в тригалоидопроизводных тиофена не может быть дано никакого удовлетворительного объяснения. Отсутствие данной частоты делает маловероятным согласование частоты 1400 см^{-1} с колебаниями δ (CN), принимаемое Кольраушем и его школой. На основании спектра тетрахлортиофена выяснено, что линия 1400 см^{-1} не соответствует колебаниям δ (CN).

5. Рассмотрены в связи с рамановским спектром структурные формулы, возможные для тиофена, и на основании теоретических предпосылок обсуждены связи между гетероатомом и обоими углеродными атомами, находящимися в β -положении. Найдено, что эти внутриядерные связи согласуются с химическими свойствами. Истинные отношения лучше всего выражаются формулами Штейнкопфа и Бамбергера.
6. Подробно обсуждено на основании кольцевых напряжений отсутствие частоты 1600 см^{-1} , соответствующей двойной связи $\text{C}=\text{C}$, и показано, что нельзя дать единого объяснения линии при 1400 см^{-1} . Это заключение сделано на основании спектров три- и тетрагалоидозамещённых тиофена.
7. Показано, что α - и β -замещения, хотя и не одинаково, действуют изменяющим образом на остальные частоты.
8. На основании полученных спектров можно установить, что частоты C-H несколько укреплены, что говорит в пользу двойных связей. Присутствие частоты 1600 см^{-1} в тригалоидопроизводных тиофена сводится к таутомерной форме. Отсутствие её в остальных спектрах обосновано кольцевым напряжением.
9. Выведено заключение, что молекула тиофена имеет по всей вероятности текучую двойную связь, т. е. между отдельными формами существует резонанс.

Д. Литература.

1. W. Steinkopf und W. Köhler, Lieb. Ann. **532** (1937), 250.
2. " " " " " " " "
3. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Verlag J. Springer, Berlin 1931; Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband 1931—1937, Verlag J. Springer, Berlin 1938, S. 158 u. 169.
4. G. Bonino, Z. phys. Chem. B. **22**, 21 u. f.

Прочая литература о тиофене:

- S. Bhagavantam, Ind. J. Phys. **7** (1932) 79.
E. Bloch u. L. Bloch, C. R. **196** (1933) 1787.
G. B. Bonino, IX International Congress Pure and Applied Chemistry, Madrid 3 (1935).
G. B. Bonino, Atti Accad. Lincei **24** (1936) 288; **24** (1936) 374.
G. B. Bonino, Ricerca Sci **7** (II) (1936) 227.
G. B. Bonino, Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 327.
G. B. Bonino, Atti Accad. Lincei **24** (1936) 207.
G. B. Bonino, Ricerca Sci. **7** (I) (1936) 315; **6** (I) (1935) 505.
G. B. Bonino u. P. Pratesi, Z. phys. Chem. B. **22** (1933) 21.
Desreux, Bul. Soc. chim. (5) **3** (1936) 1689.
A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **33** (1936) 179.
A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **38** (1937) 275.
S. Venkateswaran, Ind J. Phys. **5** (1930) 145.
S. Venkateswaran, Phil. Mag. **15** (1933) 263.
S. Venkateswaran u. S. Bhagavantam, Ind. J. Phys. **7** (1933) 585.
G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 327.
A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **33** (1936) 179.
G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Ricerca Sci. VII/2; Linc. Rend **24** (1936) 368; **25** (1936) 489.
Dupont Deulou, Bul. Soc. Chim. Fr. **3** (1936) 1639.
G. B. Bonino, Ricerca Sci. VII/2 (1936); Linc. Rend. 29 (1936) 288, 374.
A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **38** (1937) 275.
James H. Hibben, The Raman-Effect and its chemical Applications, Reinhold Publishing Corporation 1939, S. 287. u. ff.- 5. Organic Synthesis, Vol. XII, 72 (1932).
- 6. V. Meyer, Ber. **16** (1883) 1469.
- 7. J. Rosenberg, Ber. **18** (1885) 1773.
- 8. J. Damaschun, Z. phys. Chem. B. **16** (1932) 81.
- 9. A. Simon u. F. Fehér Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 308.
- 10. A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **33** (1936) 189.
- 11. G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Ricerca Sci. IIa, VII 1, 7/8 (1936).
- 12. G. B. Bonino, Z. phys. Chem. B. **25** (1936) 328.
- 13. C. B. Bonino, Z. phys. Chem. B. **25** (1936) 328.
- 14. G. B. Bonino, Z. phys. Chem. B. **25** (1936) 328.

15. H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1925.
16. G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei u. P. Pratesi, Z. phys. Chem. B. **22** 1933 21; für die weitere Literatur über Pyrrol anführen z. B. Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 348.
17. G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 341.
18. Victor Meyer, Die Thiophengruppe S. 276, Braunschweig 1888; siehe dazu auch W. Steinkopf, Lieb. Ann. **424** (1921) 61; **430** (1923) 78.
19. G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 328.
20. Th. Förster, Z. Elektrochemie **43** (1937) 667.
21. E. Hüchel, Z. Elektrochemie **43** (1937) 841.
22. W. Steinkopf u. W. Köhler, Lieb. Ann. **532** (1937) 250.
23. S. Venkateswaran, Phil. Mag. **15** (1933) 274.
24. J. Cabannes, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30** (1932) 265.
25. A. W. Reitz, Z. phys. Chem. B. **38** (1937) 291.
26. W. Steinkopf, Lieb. Ann. **429** (1922) 81.
27. G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Z. phys. Chem. B. **25** (1934) 335.
28. G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei z. P. Pratesi, Z. phys. Chem. B. **22** (1933) 31.
29. A. Stern u. G. Klebs, Lieb. Ann. **500** (1932) 91.
30. P. Barchewitz u. J. Garach, Comt. rend. **208** (1939) 2071 über Zentralblatt 1939 II 3554.
31. A. v. Baeyer, Lieb. Ann. **245** (1888) 149.
32. W. Steinkopf, H. Angestad-Jensen u. H. Donat, Lieb. Ann. **430** (1922) 78—112.
33. Bamberger, Lieb. Ann. **273** (1893) 373.
34. Ciamician-Angeli, Ber. **24** (1891) 1347.
35. Kazay Pharm. Post **41** (1908) 933.
36. W. Steinkopf, Lieb. Ann. **424** (1921) 66.
37. W. Steinkopf, Lieb. Ann. **424** (1924) 65.
38. Lanfry, Comt. rend. **153** (1911) 79.
39. W. Steinkopf, Lieb. Ann. **430** (1922) 96.
40. Hinsberg, Ber. **48** (1915) 611.
41. Nasini u. Carrara, Gazz. **24** (1894) 256.
42. K. W. F. Kohlrausch, (siehe 44)
43. A. W. Reitz, Z. phys. Chem. **33** (1936) 179, 368; **35** (1937) 363; **38** (1937) 275.
44. K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, Ber. **69** (1936) 729;
K. W. F. Kohlrausch u. R. Skrabal, Z. Elektrochemie **43** (1937) 282;
L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Z. Elektrochemie **43** (1937) 285;
L. Kahovec u. S. Mardaschew, Z. Elektrochemie **43** (1937) 288;
G. Förster, R. Skrabal u. J. Wagner, Z. Elektrochemie **43** (1937) 290.
45. K. Alder u. G. Stein, Ber. **67** (1934) 613.
G. Becker u. W. A. Roth, Ber. **67** (1934) 627.
46. K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, Ber. **69** (1936) 729.
47. K. Alder u. G. Stein, Lieb. Ann. **485** (1931) 223.
48. Th. Förster, Z. phys. Chem. B. **43** (1939) 58.
49. K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsband S. 168 u. 169.
Th. Förster, Naturw. **25** (1937) 366.
L. Kahovec u. S. Mardaschew, Z. Elektrochemie **43** (1937) 288.

Содержание.

	Стр.
А. Введение и постановка проблемы	3
Б. Экспериментальная часть	4
1) Приготовление и очистка исследуемых веществ	4
а) Тиофен	
б) 2-бромтиофен	
в) 2, 5-дибромтиофен	
г) 2, 3, 5-трибромтиофен	
д) 2, 3, 4-трибромтиофен	
е) Тетрахлортиофен	
2) Аппаратура и методика	8
3) Измерение пластинок	10
В. Обсуждение полученных результатов	12
Г. Выводы	26
Д. Литература	28

Vastutav toimetaja

D. Palgi.

Tehniline toimetaja

H. Kohu.

Ladumisele antud 25. III 46.
Trükkimisele antud 21. V 46.
Paberikaust 67 × 95. 1/16. Trüki-
poognaid 2. Autoripoognaid 1,55.
Arvestuspoognaid 1,74. MB 01936.
Laotihedus trgp. 40 900. Tiraaž
1200. Trükikoja tellimus nr. 613.
Trükkikoda „Hans Heidemann“,
Tartu, Vallikraavi t. 4.

Hind rbl. 7.—

Rbl. 7.—

X

A - 1159

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01033727 9