

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

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДОВ,
ТИОФЕН-S-ОКСИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

(ОБЗОР)

Обобщены и проанализированы результаты рентгеноструктурных исследований соединений, в состав молекул которых входят тиофен-1,1-диоксидный и тиофен-1-монооксидный фрагменты. Рассмотрены данные по строению S-оксидных производных 2,3- и 2,5-дигидротиофенов.

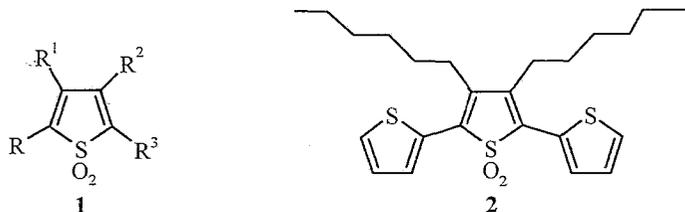
Ключевые слова: дигидротиофен-1,1-диоксид, дигидротиофен-1-оксид, тиофен-1,1-диоксид, тиофен-1-оксид, РСА.

Тиофен-1,1-диоксидные производные являются удобными интермедиатами в синтезе различных классов органических соединений, они используются в качестве диенов, диенофилов и диполярофилов в реакциях циклизации, вступают в реакции с нуклеофилами и электрофилами, подвергаются различным трансформациям, протекающим с раскрытием гетероцикла [1]. Недавно эти соединения вызвали большой интерес при получении новых полимерных и олигомерных материалов для оптики и электроники [2–4]. Введение тиофен-1,1-диоксидного фрагмента в олиго-тиофеновую цепочку позволило создать материалы с высокой фотолюминесцентной способностью в твердом состоянии [5]. Оптико-электронные свойства этих соединений в значительной степени определяются молекулярной структурой, типом упаковки молекул, характером межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим интерес представляет анализ особенностей строения соединений указанного типа.

**1. Молекулярная структура
тиофен-1,1-диоксидов и тиофен-1-оксидов**

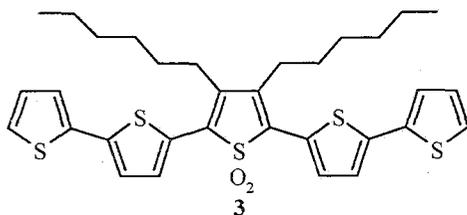
В ряду S-функциональных тиофеновых соединений молекулярная структура 1,1-диоксидных производных типа **1** исследована наиболее широко (табл. 1). Атомы пятичленного гетероцикла сульфонов **1** практически копланарны, а атомы кислорода сульфоновой группы SO_2 находятся по разные стороны этой плоскости на одинаковом расстоянии. Наибольшее отклонение от планарности отмечено для молекулы 2,3,4,5-тетрахлортиофен-1,1-диоксида, в которой атом серы выходит из плоскости углеродных атомов на 0.087 \AA (двугранный угол равен $4,1^\circ$). Длины связей C–C и C–S свидетельствуют о полной потере ароматичности гетероцикла и образовании бутадиеновой системы с локализованными двойными $\text{C}_{(2)}=\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}=\text{C}_{(5)}$ связями. Основные геометрические параметры 2,5-, 2,4-ди-, 2,3,5-три- и 2,3,4,5-тетразамещенных сульфонов **1** приведены в табл. 1.

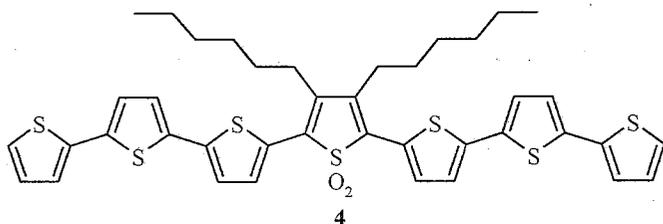
Упаковка молекул дизамещенных тиофен-1,1-диоксидов **1** в кристаллическом состоянии определяется природой заместителей и их положением в тиофеновом кольце. Замена одной триметилсилильной группы в 2,5-бис(триметилсилил)тиофен-1,1-диоксиде *трет*-бутильной приводит к изменению типа кристаллической решетки с орторомбической (*Pnmm*) на моноклинную (*C2/c*). Молекулы 2,5-дизамещенных силлил- и гермилсульфонов находятся в частных положениях, тогда как в 2,4-дизамещенных производных – в общем положении. Результаты РСА, полученные для кристаллического и порошкообразного [16] 2,5-бис(триметилсилил)тиофен-1,1-диоксида, подтверждают идентичность их строения и упаковки.



При изучении фотолуминесцентных свойств олиготиофеновых производных **2–4**, содержащих центральный тиофен-1,1-диоксидный фрагмент, установлено, что в твердом состоянии тертиофен-1',1'-диоксид **2** и квинттиофен-1'',1''-диоксид **3** обладают значительно большей эффективностью, чем гепттиофен-1''',1'''-диоксид **4** и обычные олиготиофены. С помощью РСА удалось показать насколько существенно влияют эффекты дипольного взаимодействия, слабые водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия на характер пространственной упаковки молекул, а следовательно и на люминесцентные свойства при увеличении олиготиофеновой цепи [17]. Все три соединения кристаллографически разупорядочены, одно из терминальных тиофеновых колец принимает две противоположные ориентации (*анти*- и *син*- относительно атома серы соседнего гетероцикла). Конформация соединения **2** характеризуется торсионными углами S–C–C–S -168.4° и 28.5° (или -151.6° для разупорядоченной формы), а незначительно преобладающим является *анти-анти*-конформер (51.6%).

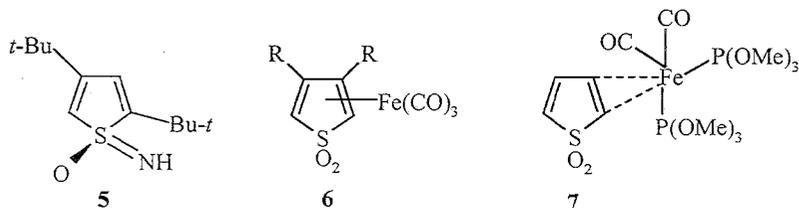
Отклонение от планарности между кольцами значительно уменьшается при увеличении олиготиофеновой цепочки в производных **3** и **4**. Торсионные углы первого соединения находятся в интервале от -165.3° до -171.9° . Полная *анти*-ориентация преобладает и в данном случае (66.2%). В соединении **4** двугранные углы между соседними циклами составляют лишь $1.4\text{--}7.3^\circ$, а максимальное отклонение атомов от планарности не превышает 0.162 \AA . Кроме того для гепттиофен-1''',1'''-диоксида **4** обнаружены конформационные отличия: оба терминальных тиофеновых кольца имеют преимущественную *син*-ориентацию.





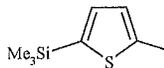
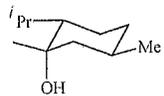
Наиболее интересной особенностью молекулярной упаковки тертиофен-1',1'-диоксида **2** является то, что в кристалле молекулы упакованы в хиральной форме и характеризуются отсутствием коротких межмолекулярных контактов. Самое короткое расстояние S...S – 4.799 Å. В соединении **3** молекулярная упаковка близка к типичной для планарных и квази-планарных олиготиофенов упаковки елочкой. В отличие от соединения **2**, в квинттиофен-1'',1''-диоксиде **3** обнаружены очень короткие ван-дер-ваальсовы взаимодействия (3.341 для C...C, 3.393 Å для C...O и 3.741 Å для S...S контактов). Упаковка гепттиофен-1''',1'''-диоксида **4** существенно отличается от таковой в соединении **3**. Его длинные и более планарные молекулы расположены перпендикулярно оси *b* кристаллической ячейки и практически параллельные слои связаны кристаллографическим центром инверсии. Основные геометрические параметры тиофен-1,1-диоксидного кольца в рассмотренных олигомерных производных аналогичны таковым в соединениях **1**.

Недавно изучено строение единственного S-моноиминного аналога **5** тиофен-1,1-диоксидов. Тетракоординированный атом серы тиофенового кольца сульфоксимида **5** хирален и с помощью ВЭЖХ на хиральной колонке удалось успешно разделить *R*- и *S*-энантимеры. Молекулярная структура *S*-изомера исследована методом РСА [18]. Гетероцикл сульфоксимида **5**, как и в тиофен-1,1-диоксидах **1**, планарен. Длины связей C₍₂₎=C₍₃₎, C₍₄₎=C₍₅₎ (1.32 Å) и C₍₃₎–C₍₄₎ (1.49 Å) свидетельствуют о локализации двойных связей и неароматичности тиофенового кольца. Расстояния S–O (1.45 Å) и S–N (1.54 Å) сравнимы с таковыми в сульфоксимидах. Сульфоксимид **5** является первым соединением с хиральным атомом серы в ряду тиофеновых производных.



Установлено, что незамещенный тиофен-1,1-диоксид, существующий лишь в растворах в течение короткого периода времени, а также его 3,4-диметил- и 3,4-дифенилзамещенные производные могут выступать в качестве η⁴-донорных лигандов и образовывать комплексы в фотохимической реакции с Fe(CO)₅. Нонакарбонилдижелезо Fe₂(CO)₉ также реагирует с тиофен-1,1-диоксидом, однако в этом случае получают не только продукты его взаимодействия с тиофен-1,1-диоксидом, но и продукт димеризации последнего. Строение соединений **6** (R = H, Me, Ph) подтверждено

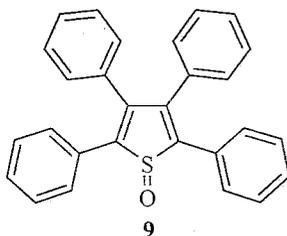
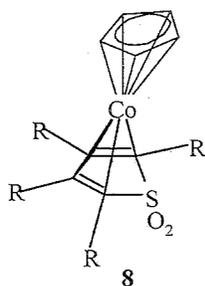
Основные геометрические параметры тиофен-1,1-диоксидов 1

| R | R ¹ | R ² | R ³ | Длина связей, Å | | | | | Угол C-S-C, град. | R | Лит. |
|---------------------|----------------|--------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------|------|
| | | | | C ₍₂₎ =C ₍₃₎ | C ₍₄₎ =C ₍₅₎ | C ₍₃₎ -C ₍₄₎ | C ₍₂₎ -S | C ₍₅₎ -S | | | |
| <i>t</i> -Bu | H | H | <i>t</i> -Bu | 1.38(2) | | 1.47(2) | 1.75(2) | | 98.0(15) | 0.203 | [6] |
| <i>t</i> -Bu | H | H | Me ₃ Si | 1.319(5) | | 1.496(6) | 1.773(3) | | 96.2(2) | 0.0708 | [7] |
| Me ₃ Si* | H | H | Me ₃ Si | 1.269(8) | | 1.462(12) | 1.775(5) | | 95.8(3) | 0.0515 | [8] |
| | | | | 1.299(7) | | 1.472(11) | 1.765(5) | | 96.2(3) | | |
| Me ₃ Si | H | H | Me ₃ Si | 1.323 | | 1.480 | 1.761 | | 96.1 | | [9] |
| Me ₃ Si* | H | H | Me ₃ Ge | 1.329(9) | | 1.478(12) | 1.777(6) | | 95.6(4) | 0.0534 | [7] |
| | | | | 1.303(9) | | 1.472(12) | 1.778(6) | | 96.9(4) | | |
| Me ₃ Ge* | H | H | Me ₃ Ge | 1.326(17) | | 1.480(2) | 1.769(12) | | 96.2(7) | 0.0688 | [7] |
| | | | | 1.352(16) | | 1.470(2) | 1.757(11) | | 97.5(7) | | |
| Me ₃ Si* | H | H |  | 1.323(7) | 1.321(2) | 1.444(7) | 1.796(5) | 1.770(5) | 94.9(3) | 0.0629 | [10] |
| | | | | 1.349(8) | 1.336(8) | 1.428(8) | 1.756(6) | 1.737(6) | 94.7(3) | | |
| Ph | H | H | Ph | 1.324(9) | 1.316(8) | 1.497(9) | 1.780(6) | 1.770(6) | 94.2(3) | 0.058 | [11] |
| Me ₃ Si | H | Me ₃ Si | H | 1.331(5) | 1.301(6) | 1.488(5) | 1.765(4) | 1.772(4) | 93.9(2) | 0.0646 | [10] |
| Me ₃ Si | H | Me ₃ Ge | H | 1.340(7) | 1.320(7) | 1.486(7) | 1.762(5) | 1.767(5) | 93.7(3) | 0.0476 | [10] |
| Me ₃ Ge | H | Me ₃ Si | H | 1.314(8) | 1.294(9) | 1.486(7) | 1.757(6) | 1.773(7) | 93.6(3) | 0.0621 | [10] |
| Me ₃ Ge | H | Me ₃ Ge | H | 1.325(7) | 1.320(7) | 1.489(7) | 1.754(4) | 1.761(6) | 94.0(3) | 0.0473 | [10] |
| Br | Br | H | Br | 1.30(2) | 1.25(2) | 1.48(2) | 1.752(12) | 1.773(12) | 91.3(5) | | [12] |
| Cl | Cl | Cl | Cl | 1.326(3) | 1.334(4) | 1.476(3) | 1.771(2) | 1.775(2) | 92.1(1) | 0.043 | [13] |
| Cl | Cl | Cl |  | 1.332 | 1.304 | 1.479 | 1.759 | 1.773 | 92.4 | 0.066 | [14] |
| <i>t</i> -Bu | <i>t</i> -Bu | <i>t</i> -Bu | <i>t</i> -Bu | 1.359 | 1.364 | 1.536 | 1.807 | 1.818 | 93.98 | 0.045 | [15] |

* Для двух независимых молекул.

РСА [19, 20]. В этих комплексах фрагмент $\text{Fe}(\text{CO})_3$ связан с бутadiеновой системой гетероцикла, расстояния $\text{Fe}-\text{C}$ лежат в интервале 2.044–2.129 Å. Пятичленный гетероцикл непланарен, а атом серы отклоняется от плоскости бутadiеновой системы на 38.7 ($\text{R} = \text{H}$), 26.9 ($\text{R} = \text{Me}$) и 39° ($\text{R} = \text{Ph}$; среднее значение для двух независимых молекул) в сторону, противоположную атому железа. В дифенильном производном **6** одно фенильное кольцо является копланарным фрагменту C_4 гетероцикла, а второе образует угол 64.3°.

В комплексе **7** [19] атом железа связан лишь с одной двойной связью тиофен-1,1-диоксида по типу η^2 (длина $\text{Fe}-\text{C}_{(2)}$ и $\text{Fe}-\text{C}_{(3)}$ связей, соответственно, 2.022 и 2.079 Å). Атом железа тригонально-бипирамидален с тремя различными лигандами [CO , $(\text{MeO})_3\text{P}$ и двойная $\text{C}=\text{C}$ связь тиофен-1,1-диоксида] в экваториальных положениях. Гетероцикл в данном комплексе практически планарен.



Комплексы кобальта **8** ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) [21] имеют сэндвичево строение. Как и в производных железа **6**, тиофен-1,1-диоксидный цикл непланарен, плоскость CSC образует с бутadiеновой системой угол 34.8° ($\text{R} = \text{H}$). При переходе к тетрафенилтиофен-1,1-диоксидному комплексу ($\text{R} = \text{Ph}$) угол увеличивается до 37.2°. Основные геометрические параметры тиофен-1,1-диоксидного кольца металлоорганических соединений **6–8** даны в табл. 2. Как следует из приведенных длин $\text{C}-\text{C}$ связей для гетероцикла, наблюдается их выравнивание в тех комплексах, где атом металла образует с тиофен-1,1-диоксидным лигандом связь η^4 -типа (комплексы **6** и **8**).

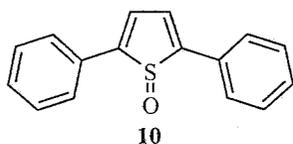
Таблица 2

Основные геометрические параметры комплексов **6–8**

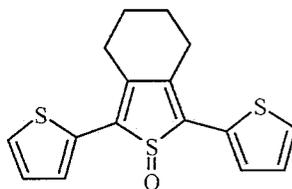
| Соединение | R | Длины связей, Å | | | Угол $\text{C}-\text{S}-\text{C}$, град. | R | Лит. |
|------------|-----------|---------------------|--|---------------------------------|---|-------|------|
| | | $\text{C}-\text{S}$ | $\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$ $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(5)}$ | $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(4)}$ | | | |
| 6 | H | 1.754(4) | 1.417(6) | 1.404(6) | 86.4(2) | 0.045 | [19] |
| | Me | 1.757(5) | 1.421(6) | 1.417(6) | 86.4(2) | 0.026 | [20] |
| | | 1.760(4) | 1.434(6) | | | | |
| Ph | 1.777(11) | 1.457(13) | 1.451(15) | 85.8(5) | 0.071 | [19] | |
| | 1.772(9) | 1.469(14) | | | | | |
| 7 | 1.760(8) | 1.426(11) | 1.478(12) | 94.9(4) | 0.044 | [19] | |
| | 1.734(9) | 1.321(14) | | | | | |
| 8 | H | 1.752(5) | 1.413(7) | 1.402(8) | 86.8(2) | 0.037 | [21] |
| | | 1.746(5) | 1.416(8) | | | | |
| | Ph | 1.769(3) | 1.440(3) | 1.441(4) | 87.6(1) | 0.043 | [21] |
| 1.771(2) | | 1.441(4) | | | | | |

Из-за сложностей в получении тиофен-1-оксидов их структурные особенности исследованы в значительно меньшей степени. Первым структурно охарактеризованным 1-оксидом является 2,3,4,5-тетрафенилтиофен-1-оксид (**9**) [22]. Однако точно определить конформацию кольца и длины связей S—O и S—C в этом соединении не удалось из-за структурной разупорядоченности.

Атом серы в 2,5-дифенилтиофен-1-оксиде (**10**) [23] пирамидализован и выходит на 0.276 Å из плоскости, образованной остальными углеродными атомами гетероцикла. Атом кислорода также лежит вне этой плоскости, но по другую сторону на расстоянии 0.746 Å. Эти данные, наряду с длинами связей C₍₂₎=C₍₃₎ (1.334), C₍₃₎—C₍₄₎ (1.433), S—C (1.781) и S—O (1.484 Å), соответствуют теоретическим расчетам, проведенными для молекулы незамещенного тиофен-1-оксида методом *ab initio* [24, 25]. Сравнивая длины связей в гетероцикле 2,5-дифенилтиофен-1,1-диоксида (табл. 1) [11] и соединений **10**, можно отметить, что в сульфоне расстояния C₍₂₎=C₍₃₎ и C₍₄₎=C₍₅₎ короче, а C₍₃₎—C₍₄₎ длиннее, чем в аналогичном монооксиде. Этот факт в определенной мере можно рассматривать как результат увеличения ароматичности при переходе от 1,1-диоксида **1** (R = R³ = Ph, R¹ = R² = H) к 1-оксиду **10**, несмотря на непланарность гетероцикла в последнем соединении.



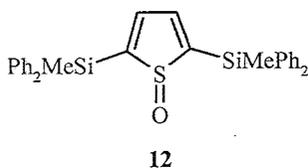
10



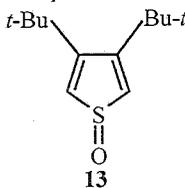
11

В тертиофен-1'-оксиде **11** [26], как и в дифенильном аналоге **10**, центральный фрагмент представляет диеновую систему, расстояния C₍₂₎=C₍₃₎, C₍₄₎=C₍₅₎ и C₍₃₎—C₍₄₎ составляют, соответственно, 1.357, 1.358 и 1.460 Å. Окисленный атом серы находится в вершине пирамиды и выходит на 0.23 Å из плоскости четырех атомов углерода, образующей двугранные углы с соседними тиофеновыми кольцами, равные 11.24° и 26.31°.

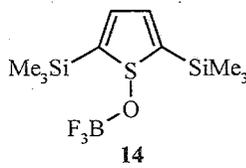
Недавно удалось получить ряд 2,5-бисилилзамещенных тиофен-1-оксидов, используя окисление соответствующих тиофенов *m*-хлорпербензойной кислотой в присутствии эфира трехфтористого бора, и исследовать молекулярную структуру 2,5-бис(метилдифенилсилил)тиофен-1-оксида (**12**) [27] и 3,4-ди(*tert*-бутил)тиофен-1-оксида **13** [28]. Строение соединений **12** (C₍₂₎=C₍₃₎ 1.341, C₍₄₎=C₍₅₎ 1.346, C₍₃₎—C₍₄₎ 1.446 Å) и **13** (C₍₂₎=C₍₃₎ 1.340, C₍₄₎=C₍₅₎ 1.344, C₍₃₎—C₍₄₎ 1.527 Å) аналогично строению рассмотренных ранее производных **10** и **11**. Следует отметить удлинение связи C₍₃₎—C₍₄₎ в соединении **13**, что скорее всего связано со стерическим эффектом *tert*-бутильных групп в β-положениях гетероцикла.



12

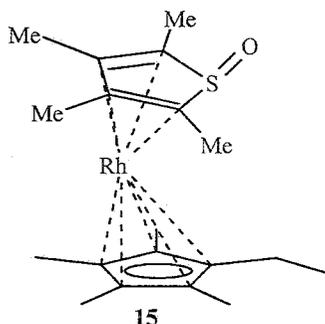


13



14

Взаимодействие 2,5-бис(триметилсилил)тиофен-1-оксида с эфиром трифтористого бора в среде хлороформа приводит к образованию комплекса **14** с количественным выходом [29], в котором группа BF_3 связана с сульфинильным атомом кислорода. Из-за этого $\text{S}-\text{O}$ связь в комплексе **14** (1.522 Å) длиннее чем, в тиофен-1-оксидах (в соединении **12** длина связи $\text{S}-\text{O}$ 1.471 Å), однако характер связей в гетероцикле существенно не меняется.



В родиевом комплексе тетраметилтиофен-1-оксида **15** [30] центральный атом родия координирован с циклопентадиенильным кольцом и атомами углерода гетероцикла. Тетраметилтиофен-1-оксидный лиганд непланарен, атом серы отклонен в сторону противоположную атому родия на угол 30.6° . Как и в случае тиофен-1,1-диоксидных комплексов с железом **6** и кобальтом **8**, в соединении **15** наблюдается выравнивание двойных $\text{C}=\text{C}$ (1.430 и 1.432 Å) и одинарной $\text{C}-\text{C}$ (1.422 Å) связей гетероцикла.

2. Молекулярная структура конденсированных тиофен-1,1-диоксидов и 1-оксидов

Метод РСА использовался для установления структуры некоторых бензо[*b*]тиофен-1,1-диоксидов (соединения **16** $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Br}$, $\text{R}'=\text{H}$ и **17**) [31–35]. Конденсированная система соединений **16** практически копланарна, двугранный угол между ароматическим кольцом и гетероциклом не превышает 1.6° (в 3-метилпроизводном **16**). Некоторые геометрические параметры бензо[*b*]тиофен-1,1-диоксидов приведены в табл. 3.

Кристаллы сульфона **17** построены из молекулярных ионов: бензосульфидного аниона и β -оксиэтиламмониевого катиона. Бензотиофеновый фрагмент в пределах ± 0.04 Å плоский, однако анион в целом непланарен, так как бензольное кольцо образует с конденсированным бициклом угол 106.8° . Молекулярные ионы в кристалле **17** связаны между собой шестью водородными связями, вносящими значительный вклад в стабилизацию структуры [34, 35].

Бензотиофен-1,1-диоксид образует комплекс железа **18** [36], в котором атом металла связан лишь с одной двойной связью тиофен-1,1-диоксидного кольца (расстояния $\text{Fe}-\text{C}_{(2)}$ и $\text{Fe}-\text{C}_{(3)}$ равны 2.078 и 2.112 Å). Гетероцикл в соединении непланарен, а атом серы выходит из плоскости, определяемой четырьмя атомами углерода, на 0.15 Å, образуя угол 6.63° .

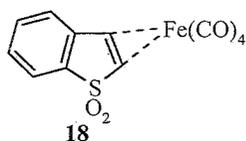
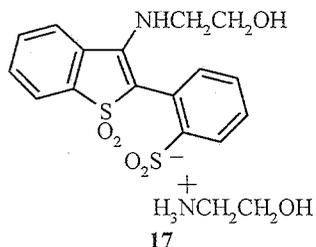
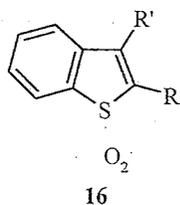
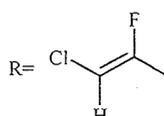
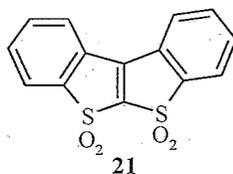
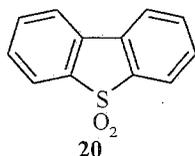
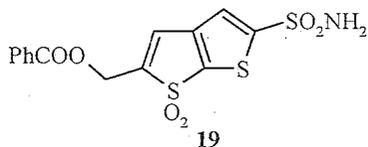


Таблица 3

Основные геометрические параметры бензотиофен-1,1-диоксидов

| Соединение | Длина связи, Å | | | Угол, град., C-S-C | R | Лит. |
|--|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------|-------------|
| | C-S | C ₂ -C ₃ | C ₃ -C ₄ | | | |
| 16 R = R' = H | 1.757(2) 1.579(2) | 1.323(3) | 1.379(3) | 93.0(1) | 0.051 | [31] |
| 16 R = Me, R' = H | 1.771(2) 1.751(2) | 1.319(3) | 1.376(3) | 92.7(1) | 0.038 | [32] |
| 16 R = H, R' = Me | 1.746(3) 1.765(3) | 1.321(3) | 1.379(4) | 93.1(1) | 0.029 | [32] |
| 16 R = R' = Me | 1.776(3) 1.757(2) | 1.335(4) | 1.385(4) | 94.1(1) | 0.057 | [31] |
| 16 R = Br, R' = H | 1.770(5) 1.770(5) | 1.320(8) | 1.392(7) | 92.2(2) | 0.048 | [31] |
| 16 R =  R' = NMe ₂ | | | | | 0.088 | [33] |
| 17 | 1.763(5) 1.730(5) | 1.375(6) | 1.497(7) | 94.6(2) | 0.048 | [34, 35] |

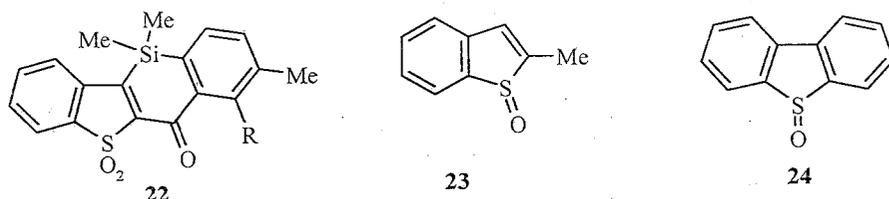
Окисление 2-гидроксиметил-5-сульфамино[2,3-*b*]тиенотиофена [37] пероксимоносульфатом калия происходит селективно лишь по атому серы гетероцикла, содержащего гидроксиметильную группу во 2-положении. Это подтверждено методом РСА соединения **19**, полученного при взаимодействии продукта окисления с бензоилхлоридом. Сульфамид **19** в кристаллическом состоянии характеризуется необычным типом C—H...O водородного взаимодействия. Атомы водорода в положениях 3 и 4 конденсированной гетероциклической системы образуют водородную связь с одним из атомов кислорода группы SO₂ кольца соседней молекулы.



Молекулярная структура дибензотиофен-5,5-диоксида **20** [38] исследована методом РСА в 1968 г. и полученные геометрические параметры молекулы имеют значительную погрешность.

В целом молекула дисульфона **21** [39] непланарна, наблюдается перегиб двух ее планарных частей по центральной связи С-С (двугранный угол составляет примерно 5°). Средняя длина связи в ароматических кольцах – 1.385 Å. Длины связей в гетероциклах [$r(\text{C-S})$ 1.750 – 1.755, центральная С-С связь 1.385 и $r(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C})$ 1.473 – 1.479 Å] соответствуют потере ароматичности в результате окисления атома серы.

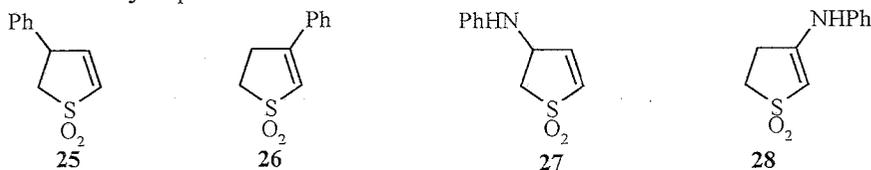
Конденсированные молекулы бензо[*b*]дигидросиланафто[2,3-*d*]тиофен-5,5-диоксидов (**22**) (R = H, NH₂) [40] в целом планарны, что способствует максимальной передаче электронных эффектов.



С помощью метода РСА установлено, что сульфоксидный хиральный центр 2-ме-тилбензотиофен-1-оксида **23** имеет (*R*)-конфигурацию [41]. В дибензо-тиофен-5-оксиде **24** [24] отклонение атома серы от среднеквадратичной плоскости четырех углеродных атомов гетероцикла незначительно, а кислородный атом расположен так, что образует с указанной плоскостью угол 68.2°.

3. Молекулярная структура 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидов и -1-оксидов

Методом РСА исследовано строение ряда моно- [42–48], ди- [49, 50] и тетразамещенных [51] 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидов, в том числе различных конденсированных производных. Проведено сравнение структурных особенностей изомерных 3- и 4-фенил-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидов (**25** [42, 43] и **26** [43, 44]). Гетероцикл в молекуле сульфона **25** находится в конформации слегка искаженного конверта с атомом С₍₂₎ в уголке конверта. Остальные четыре атома цикла лежат в одной плоскости с точностью до 0.006 Å и образуют с плоскостью бензольного кольца угол 59.8°. В соединении **26** пятичленный гетероцикл имеет аналогичную конформацию, а плоскости С₍₃₎С₍₄₎С₍₅₎S и бензольного кольца почти копланарны (двугранный угол составляет 1.4°). Наблюдаемые структурные различия скорее всего связаны с сопряжением фенильной группы и двойной связи в сульфоне **26**.



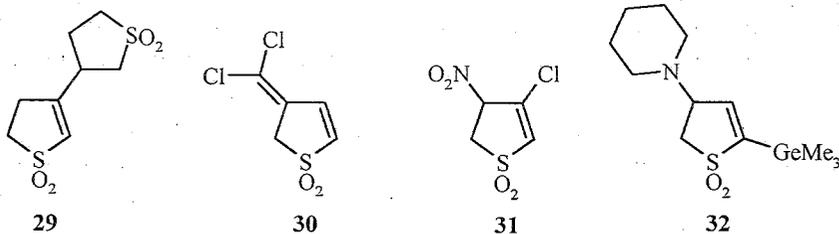
Геометрические параметры 2,3-дигидрофен-1,1-диоксидного кольца в соединениях 24–32

| Соединение | Длина связи, Å | | | | | R | Литература |
|------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------|------------|
| | S-C ₍₂₎ | C ₍₂₎ -C ₍₃₎ | C ₍₃₎ -C ₍₄₎ | C ₍₄₎ =C ₍₅₎ | S-C ₍₅₎ | | |
| 24 | 1.766(7) | 1.533(6) | 1.510(8) | 1.321(8) | 1.733(6) | 0.054 | [41] |
| 25 | 1.780(2) | 1.517(4) | 1.519(3) | 1.325(3) | 1.739(2) | 0.03 | [43] |
| 26 | 1.778(3) | 1.535(5) | 1.508(4) | 1.313(4) | 1.736(3) | 0.042 | [44] |
| 27 | 1.756(7) | 1.522(8) | 1.502(7) | 1.342(6) | 1.713(5) | 0.052 | [45] |
| 28 | 1.783(3) | 1.493(6) | 1.486(5) | 1.335(4) | 1.746(3) | 0.042 | [46] |
| 29 | 1.800(7) | 1.499(7) | 1.457(10) | 1.325(9) | 1.738(5) | 0.045 | [47] |
| 30 | 1.819(10) | 1.530(12) | 1.490(11) | 1.338(13) | 1.755(9) | 0.048 | [48] |
| 31 | 1.760 | 1.554 | 1.527 | 1.350 | 1.758 | 0.0947 | [49] |
| 32 | 1.794(5) | 1.566(7) | 1.509(7) | 1.316(7) | 1.758(5) | 0.040 | [50] |

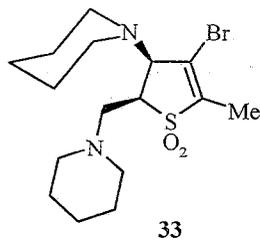
2,3-Дигидротиофен-1,1-диоксидный цикл 3-фениламино-2,3-дигидротиофен-1,1-диооксида (27) [45] и 4-фениламино-2,3-дигидротиофен-1,1-диооксида (28) [46] имеет форму конверта, главное различие состоит в том, что в соединении 27 конверт уплощен и выход атома $C_{(2)}$ из плоскости $C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}S$ составляет всего 0.04 Å. Гетероцикл в молекуле 28 менее плоский и выход атома $C_{(2)}$ почти на порядок выше (0.335 Å). Атом азота копланарен плоской части гетероцикла в соединении 28, которая образует с фенильным кольцом сравнительно небольшой двугранный угол 26.0° (в сульфоне 27 этот угол составляет 78.9°).

В соединении 29 [47] сульфолановый и тиолоновый фрагменты смещены относительно друг друга на угол 56° по связи $C_{(4)}-C_{(3)}$, связывающей эти гетероциклы. 2,3-Дигидротиофен-1,1-диоксидное кольцо почти планарно с отклонением атомов $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ на ± 0.05 Å.

Серосодержащий гетероцикл 3-нитро-4-хлор-2,3-дигидротиофен-1,1-диооксида (31) [49] и 3-пиперидино-5-триметилгермил-2,3-дигидротиофен-1,1-диооксида (32) [50] практически плоский. В соединении 31 атом хлора лежит в плоскости гетероцикла, а средние плоскости сульфонильной и нитрогрупп образуют с пятичленным гетероциклом двугранные углы, равные 89.20 и 88.89° соответственно.

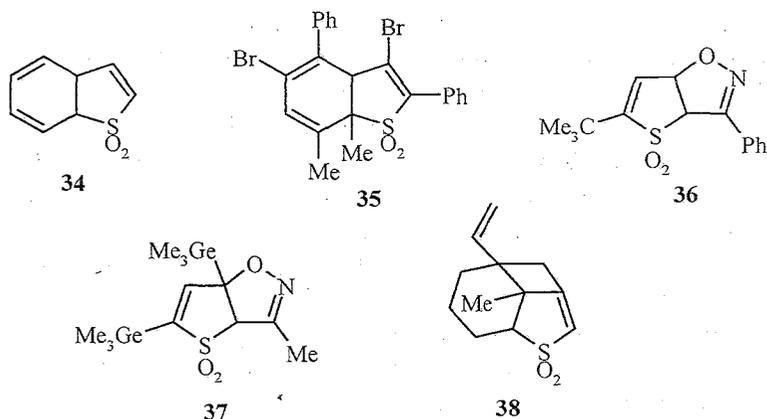


С помощью РСА установлено, что в тетразамещенном 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксиде 33 [51] пиперидиновая и пиперидинометильная группы находятся в *cis*-положении относительно друг друга. Пиперидиновый фрагмент в положении 3 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидного цикла имеет конформацию кресла, а второй пиперидиновый заместитель разупорядочен. Центральный пятичленный гетероцикл в целом непланарен и максимальное отклонение от планарности составляет 0.11 Å. Геометрические параметры 2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидного кольца соединений 25–33 приведены в табл. 4.



Если конденсированная система бензо[*b*]тиофен-1,1-диооксида и его производных 16 и 17 планарна, то в его 3а,7а-дигидрированном аналоге (34) [19], образующемся в результате димеризации незамещенного тиофен-1,1-диооксида, пяти- и шестичленное кольца образуют двугранный

угол 60.5° . При нагревании 3-бromo-5-метил-2-фенилтиофен-1,1-диоксида в декалине также протекает димеризация сульфона. Последующий отрыв SO_2 приводит к 3,5-дибromo-7,7a-диметил-2,4-дифенил-*цис*-3a,7a-[*b*]тиофен-1,1-диоксиду (35) [52], строение которого подтверждено РСА.



Для установления региоселективности реакции [2+3]-диполярного циклоприсоединения ацето- и бензонитрилоксидов к двойным связям $\text{C}=\text{C}$ 2,5- и 2,4-дизамещенных тиофен-1,1-диоксидов исследовано строение продуктов реакции – 4,4-диоксодигидротиено[2,3-*d*]изоксазолинов 36 [7] и 37 [10]. Дигидротиофеновые и изоксазолиновые гетероциклы этих производных плоские, однако в целом конденсированные системы непланарны, а двугранные углы между 5-членными кольцами составляют соответственно 63.2 и 65.3° .

При исследовании строения 2-тиатрицикло[4.3.1.0^{4,10}]дец-3-ена (38) [53] получены в основном стандартные структурные данные, авторами отмечается лишь удлинение связей $\text{C}-\text{C}$ циклобутанового фрагмента до $1.580-1.590 \text{ \AA}$.

3. Молекулярная структура 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидов и -1-оксидов

Для исследования ряда производных (39–46), содержащих 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидный фрагмент, также применялся РСА. Основные геометрические параметры этих соединений приведены в табл. 5.

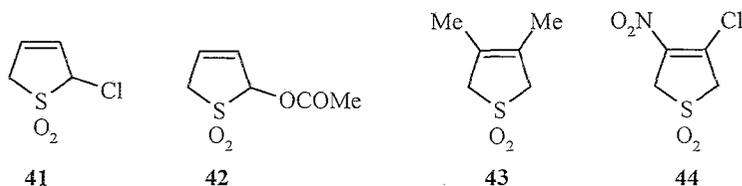


Геометрические параметры гетероцикла в соединениях 39–47

| Соединение | Длина связи, Å | | | | | Лит. |
|------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | S-C ₍₂₎ | C ₍₂₎ -C ₍₃₎ | C ₍₃₎ =C ₍₄₎ | C ₍₄₎ -C ₍₅₎ | S-C ₍₅₎ | |
| 39 | 1.75 | 1.47 | 1.37 | 1.47 | 1.74 | [54] |
| 40 | 1.790(2) | 1.511(3) | 1.345(3) | 1.496(5) | 1.790(2) | [55] |
| 41 | 1.781 | 1.484 | 1.309 | 1.490 | 1.825 | [56 ₁] |
| 41* | 1.844 | 1.492 | 1.344 | 1.499 | 1.810 | [56] |
| 42 | 1.786 | 1.488 | 1.308 | 1.480 | 1.825 | [56] |
| 42* | 1.856 | 1.499 | 1.345 | 1.500 | 1.814 | [56] |
| 43 | 1.79(2) | 1.51(2) | 1.34(2) | 1.51(2) | 1.79(2) | [57] |
| 44 | 1.793(5) | 1.488(6) | 1.329(5) | 1.487(7) | 1.796(6) | [58] |
| 45 | 1.761(3) | 1.440(5) | 1.340(5) | 1.438(6) | 1.767(4) | [59] |
| 46 | 1.796(4) | 1.413(8) | 1.330(7) | 1.524(8) | 1.765(5) | [60] |
| 47 | 1.811 | | 1.327 | | | [61] |

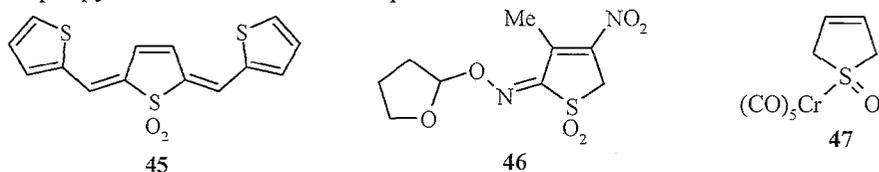
* Расчетные данные.

Пятичленное кольцо 3-фенил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (**40**) [55], как и в его изомерах **25** и **26**, характеризуется конформацией конверта, однако в данном случае не атом C₍₂₎, а атом серы выходит из плоскости, образованной остальными четырьмя атомами гетероцикла. Эта плоскость практически копланарна с плоскостью фенильного кольца.



Структурные данные, полученные на основании РСА 2-хлор- (**41**) и 2-ацетокси-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксидов (**42**), достаточно хорошо согласуются с расчетными [56].

При переходе от 3-нитро-4-хлор-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксида (**31**) к изомерному 3-нитро-4-хлор-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиду (**44**) [58] наблюдается изменение конформация пятичленного цикла. Если в соединении **31** он практически плоский, то в изомере (**44**) приобретает форму конверта с отгибом "уголка", образуемого атомами C₍₂₎SC₍₅₎, на 20.8°. Атомы хлора и азота лежат в плоскости C₍₂₎C₍₃₎C₍₄₎C₍₅₎, а разворот нитрогруппы к этой плоскости равен 17.9°.



Три пятичленных гетероцикла в соединении **45** [59] почти копланарны. Терминальные тиофеновые кольца по отношению к двойным связям имеют *E*-геометрию. Длины связей С-С свидетельствуют о высокой степени сопряжения всей молекулы.

Конформацию серосодержащего гетероцикла в 2-(О- α -тетрагидрофурилоксимино)-3-метил-4-нитро-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиде (46) [60] можно охарактеризовать как промежуточную между твист-формой и конвертом с незначительным смещением в сторону конверта. Атомы серы и углерода CH_2 -группы выходят в разные стороны относительно плоскости, образуемой атомами $\text{C}_{(3)}\text{C}_{(4)}\text{C}_{(5)}$ на 0.08 и 0.06 Å.

Пентакарбонилхромовый комплекс 47 [61] образуется при облучении смеси $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и 2,5-дигидротиофен-1-оксида в бензоле. Для установления характера и типа связи проведен его РСА. Показано, что атом хрома координирован с атомом серы (длина связи Cr-S составляет 2.331 Å), а не с сульфоксидной группой. Дигидротиофеновое кольцо принимает конформацию конверта, угол которого образует атом серы. Двугранный угол составляет 22.5°.

Авторы выражают искреннюю благодарность Латвийскому совету по науке (грант № 187) за финансовую помощь и РФФИ за поддержку лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (КБСД).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Nakayama, Y. Sugihara, *Top. Curr. Chem.*, **205**, 131 (1999).
2. G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Masragostino, *Adv. Mater.* (Weinheim. Ger.), **10**, 551 (1998).
3. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, V. Fattory, M. Cocchi, F. Cacialli, G. Gigli, R. Cingolani, *Adv. Mater.* (Weinheim. Ger.), **11**, 1375 (1999).
4. T. Yamamoto, I. Nurulla, H. Hayashi, H. Koinuma, *Synth. Met.*, **107**, 137 (1999).
5. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, A. Bongini, C. Arbizzani, M. Masragostino, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11971 (2000).
6. Л. Г. Воронцова, *Журн. структ. хим.*, **7**, 240 (1966).
7. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Organometallics*, **18**, 3187 (1999).
8. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2039 (2001).
9. N. Furukawa, H. Hoshiai, T. Shibutani, M. Higaki, F. Iwasaki, H. Fujihara, *Heterocycles*, **34**, 1085 (1992).
10. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Organometallics*, **20**, 2487 (2001).
11. P. Pouzet, I. Erdelmeier, D. Ginderow, J.-P. Mornon, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 1567 (1997).
12. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, **63**, 5497 (1998).
13. G. Douglas, C. S. Frampton, K. W. Muir, *Acta crystallogr.*, **49**, 1197 (1993).
14. J. L. M. Dillen, O. Meth-Cohn, C. Moore, P. H. van Rooyen, *Tetrahedron*, **44**, 3127 (1988).
15. W. Krebs, E. Franken, M. Müller, H. Colberg, W. Cholcha, J. Wilken, J. Ohrenberg, R. Albrecht, E. Weiss, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5947 (1992).
16. 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.*, **161**, 121 (2001).
17. L. Antolini, E. Tedesco, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, D. Casarini, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9006 (2000).
18. J. Nakayama, Y. Sano, Y. Sugihara, A. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3785 (1999).
19. R. Albrecht, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **399**, 163 (1990).
20. K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **128**, 389 (1977).
21. R. Albrecht, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **413**, 355 (1991).
22. F. Meier-Brocks, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **453**, 33 (1993).
23. P. Pouzet, I. Erdelmeier, D. Ginderow, J.-P. Mornon, P. Dansette, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 473 (1995).

24. J. A. Hashmall, V. Horak, L. E. Khoo, C. O. Quicksall, M. K. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 289 (1981).
25. I. Rozas, *J. Phys. Org. Chem.*, **5**, 74 (1992).
26. B. Jiang, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9744 (1999).
27. N. Furukawa, S.-Z. Zhang, E. Horn, O. Takahashi, S. Sato, *Heterocycles*, **47**, 793 (1998).
28. J. Nakayama, T. Yu, Y. Sugihara, A. Ishii, *Chem. Lett.*, 499 (1997).
29. S.-Z. Zhang, S. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Heterocycles*, **48**, 227 (1998).
30. E. Skaugset, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2432 (1990).
31. M. S. El Amoudi El Faghi, P. Geneste, J. L. Olivé, A. Dubourg, J. Rambaud, J.-P. Declercq, *Acta crystallogr.*, **C43**, 2421 (1987).
32. M. S. El Amoudi El Faghi, P. Geneste, J. L. Olivé, J. Rambaud, J.-P. Declercq, *Acta crystallogr.*, **C44**, 498 (1988).
33. R. P. Gajewski, J. L. Jackson, N. D. Jones, J. K. Swartzendruber, J. B. Deeter, *J. Org. Chem.*, **54**, 3311 (1989).
34. В. Э. Удре, Э. Я. Лукевиц, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, *ХГС*, 320 (1980).
35. А. А. Кемме, М. Ф. Бундуле, Я. Я. Блейделис, В. Э. Удре, Э. Лукевиц, *Журн. структ. хим.*, **21**, № 6, 123 (1980).
36. R. Guillard, Y. Dusausoy, *J. Organomet. Chem.*, **77**, 393 (1974).
37. H.-H. Chen, J. A. May, V. M. Lynch, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 249 (1999).
38. L. R. Kronfeld, R. L. Sass, *Acta crystallogr.*, **B24**, 981 (1968).
39. I. Goldberg, U. Shmueli, *Acta crystallogr.*, **B27**, 2173 (1971).
40. В. М. Полосин, А. А. Астахов, И. А. Тафеенко, А. В. Иващенко, *ЖОХ*, **62**, 367 (1992).
41. D. R. Boyd, N. D. Sharma, S. A. Haughey, J. F. Malone, B. T. McMurray, G. N. Sheldrake, C. C. R. Allen, H. Dalton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2363 (1996).
42. Г. Г. Родэ, Т. Э. Безменова, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, И. А. Литвинов, А. И. Яновский, Г. В. Климушева, *Журн. структ. хим.*, **25**, № 4, 160 (1984).
43. G. V. Klimusheva, T. E. Bezmenova, G. M. Soroka, G. G. Rode, *Tetrahedron*, **36**, 1667 (1980).
44. Г. Г. Родэ, Т. Э. Безменова, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Г. В. Климушева, *Журн. структ. хим.*, **25**, 158 (1984).
45. Г. Г. Родэ, Д. С. Юфиг, Т. Э. Безменова, Г. В. Климушева, *Укр. хим. журн.*, **53**, 751 (1987).
46. Г. Г. Родэ, Д. С. Юфиг, Ю. Т. Стручков, А. Н. Черного, Т. Э. Безменова, Г. В. Климушева, *Укр. хим. журн.*, **53**, 1309 (1987).
47. H. J. Kuhn, R. Defoin, K. Gollnick, C. Krüger, Y.-H. Tsay, L.-K. Liu, P. Betz, *Tetrahedron*, **45**, 1667 (1989).
48. V. R. Dent, G. J. Geinsford, *Aust. J. Chem.*, **42**, 1307 (1989).
49. В. М. Берестовицкая, М. Ф. Бундуле, Я. Я. Блейделис, И. Е. Ефремова, *ЖОХ*, **54**, 1182 (1984).
50. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Eur. J. Org. Chem.*, 3139 (2000).
51. S. Gronowitz, G. Nikitidis, A. Hallberg, C. Stålhandske, *Acta Chem. Scand.*, **B41**, 297 (1987).
52. S. Gronowitz, G. Nikitidis, A. Hallberg, C. Stålhandske, *Acta Chem. Scand.*, **45**, 636 (1991).
53. S.-K. Yeo, M. Shiro, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.*, **59**, 1621 (1994).
54. G. A. Jefferey, *Acta crystallogr.*, **4**, 58 (1951).
55. Г. Г. Родэ, Т. Э. Безменова, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Г. В. Климушева, А. П. Полищук, *Журн. структ. хим.*, **25** № 4, 159 (1984).
56. T. Fernández, D. Suárez, J. A. Sordo, F. Monnat, E. Roversi, A. E. de Castro, K. Schenk, P. Vogel, *J. Org. Chem.*, **63**, 9490 (1998).
57. A. Laila, N. S. Isaacs, *Monatsh. Chem.*, **116**, 933 (1985).
58. В. М. Берестовицкая, М. Ф. Бундуле, Я. Я. Блейделис, И. Е. Ефремова, *ЖОХ*, **56**, 375 (1986).
59. G. Hieber, M. Hanack, K. Wurst, J. Strähle, *Chem. Ber.*, **124**, 1597 (1991).
60. В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян, В. М. Берестовицкая, И. Е. Ефремова, *Журн. структ. хим.*, **33** № 5, 103 (1992).
61. J. H. Eekhof, H. Hogeveen, R. M. Kellogg, *J. Organomet. Chem.*, **161**, 361 (1978).

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: olga@osi.lv,
pavel.arsenyan@lycos.com

Поступило в редакцию 26.11.2001