

Посвящается профессору Сало Гроновицу
в связи с его 75-летием

Л. И. Беленький, И. А. Суслов^a, Н. Д. Чувылкин

СУБСТРАТНАЯ И ПОЗИЦИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛА, ФУРАНА, ТИОФЕНА И СЕЛЕНОФЕНА

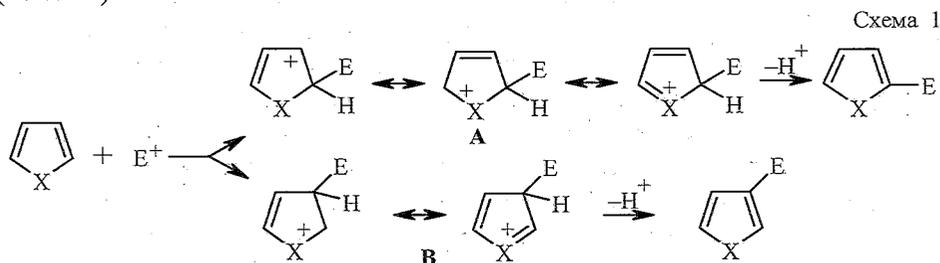
Относительная реакционная способность (субстратная селективность) пятичленных гетероциклов при электрофильном замещении (пиррол \gg фуран $>$ селенофен $>$ тиофен) и их позиционная селективность (фуран $>$ селенофен \geq тиофен $>$ пиррол) не согласуются между собой. Указанные различия позиционных селективностей (α : β -соотношений) родоначальных гетероциклов существенно сказываются на ориентации при реакциях электрофильного замещения для их производных и соответствующих бензаннелированных систем. Показано, что позиционная селективность понижается в последовательности, соответствующей изменению относительной стабильности ониевого состояния элементов ($O^+ < Se^+ \leq S^+ < N^+$) и отражает преобладающую роль гетероатомов в стабилизации σ -комплексов, образующихся при β -замещении, в которых положительный заряд распределен между гетероатомом и одним α -углеродным атомом (в α -изомерах в делокализации заряда участвуют четыре атома цикла). Данная интерпретация подтверждена квантово-химическими расчетами, выполненными методами *ab initio* RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(d)//RHF(6)-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Ключевые слова: бензо[*b*]селенофен, бензо[*b*]тиофен, бензо[*b*]фуран, индол, катионные σ -комплексы, пиррол, селенофен, тиофен, фуран, квантово-химические расчеты, методы MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d), относительная стабильность ониевого состояния халькогенов, позиционная селективность, субстратная селективность, электрофильное замещение.

Электрофильное замещение является важнейшим типом реакций пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом и позволяет получать соединения с разнообразными заместителями. Настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию некоторых особенностей субстратной и позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения производных пиррола, фурана, тиофена и селенофена, а также соответствующих бензаннелированных систем*, которые до недавнего времени не находили объяснения.

* Предварительные сообщения см. [1–3].

Хорошо известно, что эффект гетероатома проявляется в повышенной реакционной способности α -положений, что обычно интерпретируется как результат более высокой стабильности соответствующего σ -комплекса (A) благодаря лучшим условиям делокализации заряда по сравнению с его изомером (B), образующимся при атаке β -положения (схема 1).



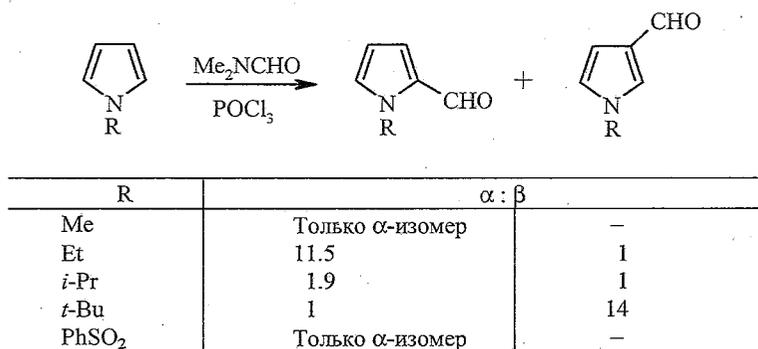
Реакционная способность и позиционная селективность пиррола, фурана и тиофена в реакциях электрофильного замещения количественно изучена около 30 лет назад [4, 5]. Наблюдаются огромные различия в реакционной способности, которая в ряду пиррол \gg фуран $>$ тиофен падает примерно на 10 порядков, что можно объяснить разными условиями делокализации электронной плотности по атомам цикла, в ходе которой имеет место перекрывание π -орбиталей атомов C с n -орбиталями гетероатомов, принадлежащих к разным группам и периодам Периодической системы элементов. Различия в позиционной селективности не столь велики. Например, при ацетилировании разница в α : β -соотношении (соотношение продуктов α - и β -замещения) между наиболее селективным фураном и наименее селективным пирролом составляют "только" 3 порядка. Важно подчеркнуть, что это соотношение изменяется в последовательности фуран $>$ тиофен $>$ пиррол, которая не коррелирует с приведенным выше рядом реакционной способности (субстратной селективности) [4, 5].

Около 20 лет назад одним из нас была выдвинута гипотеза, объясняющая причину обсуждаемого несоответствия рядов субстратной и позиционной селективности реакций электрофильного замещения пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом [6, 7]. Суть ее сводилась к тому, что образование β -замещенных соединений, протекающее через σ -комплексы типа B, в которых в делокализации заряда участвуют только гетероатом и один из α -углеродных атомов, должно больше зависеть от способности элементов X к существованию в ониевом состоянии, чем образование α -замещенных, поскольку в последнем случае в делокализации заряда катиона A участвуют все атомы цикла кроме геминального атома C. Действительно, понижение стабильности ониевых состояний в ряду $N^+ > S^+ > O^+$ хорошо коррелирует с экспериментальными данными о способности пиррола, тиофена и фурана к образованию β -замещенных продуктов.

Отмеченные особенности четко проявляются и в реакциях замещенных пятичленных гетероциклов. Рассмотрение таких соединений целесообразно начать с N-замещенных пирролов, которые дают уникальную

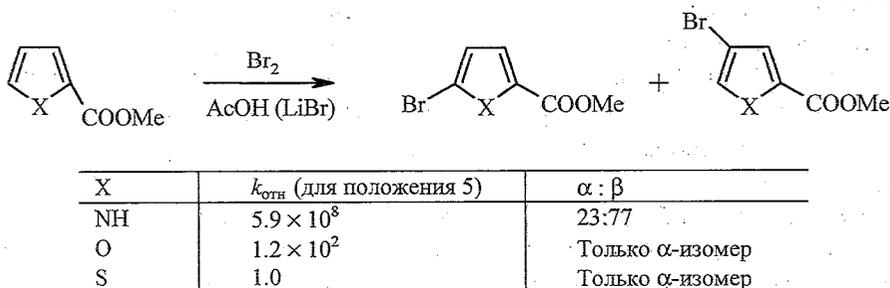
возможность изменять природу гетероатома и характер его ориентирующего эффекта (схема 2). В случае N-алкилпирролов образование β -альдегидов при формилировании по Вильсмайеру растет от N-метил- к N-(*трет*-бутил)пирролу [8], что можно было бы объяснить ростом стерического экранирования α -положений N-алкильной группой. Однако, в случае N-(фенилсульфонил)пиррола, который также содержит объемный заместитель при атоме N, образуется исключительно α -альдегид [9]. Приведенные данные позволяют предположить, что направление реакции в рассмотренных случаях определяется не стерическими, а полярными факторами: увеличение электронодонорной способности N-алкильной группы при переходе от метила к *трет*-бутилу проявляется в повышении стабилизации ониевого состояния гетероатома, которое способствует β -замещению (енаминовый тип электрофильного замещения), а электроноакцепторная группа PhSO₂ при атоме N дестабилизирует ониевоое состояние и приводит к образованию только α -замещенных, как это наблюдается для производных тиафена и фурана.

Схема 2



Для соединений, несущих в положении 2 электроноакцепторные группы, существует возможность конкуренции между α -ориентирующим эффектом гетероатома и "*мета*"-ориентирующим эффектом заместителя. Результаты этой конкуренции весьма различны для производных пиррола, тиафена и фурана. Характер этих различий можно иллюстрировать данными о бромировании метиловых эфиров соответствующих 2-карбоновых кислот [10] (схема 3), при котором из тиафенового и фуранового эфиров образуются только 5-бромзамещенные, а из эфира пиррол-2-карбоновой кислоты — смесь, в которой преобладает 4-бромзамещенный эфир.

Схема 3



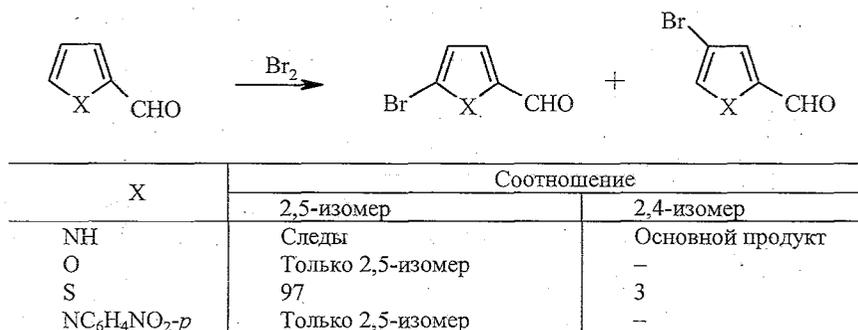
Полные энергии пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом (E_{tot}), разности энергий катионных σ -комплексов, образующихся при их протонировании, и нейтральных молекул для α - (ΔE_{α} , ккал/моль) и β -положений (ΔE_{β} , ккал/моль), а также величины $\Delta E_{\alpha-\beta}$, ккал/моль = $\Delta E_{\alpha} - \Delta E_{\beta}$

Молекула (катион)	RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)				MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)				B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)			
	$E_{0tot.}$, а. е.*	ΔE_{α}	ΔE_{β}	$\Delta E_{\alpha-\beta}$	$E_{tot.}$, а. е.*	ΔE_{α}	ΔE_{β}	$\Delta E_{\alpha-\beta}$	$E_{0tot.}$, а. е.*	ΔE_{α}	ΔE_{β}	$\Delta E_{\alpha-\beta}$
Пиррол	-208.7286	-222.00	-214.54	-7.6	-209.3985	-209.01	-204.02	-5.0	-210.0865	-214.74	-209.12	-5.6
Фуран	-228.5576	-206.96	-193.83	-13.1	-229.2399	-193.24	-181.42	-11.8	-229.9531	-200.75	-188.46	-12.3
Тиофен	-551.2260	-202.56	-191.14	-11.4	-551.8585	-194.02	-185.50	-8.5	-552.9383	-201.08	-190.82	-10.3
Селенофен	-2551.2847	-205.29	-192.57	-12.7	-2551.9056	-196.69	-187.01	-9.7	-2554.1219	-205.13	-193.53	-11.6
Индол	-361.3434	-218.28	-222.69	4.4	-362.5152	-202.90	-212.99	10.1	-363.6918	-213.31	-218.00	4.7
Бензо[<i>b</i>]фуран	-381.1753	-218.06	-201.23	-16.8	-382.3574	-202.43	-190.72	-11.7	-383.5603	-204.95	-197.61	-7.3
Бензо[<i>b</i>]тиофен	-703.8418	-206.31	-198.90	-7.4	-704.9763	-192.82	-192.08	-0.7	-706.5437	-205.31	-199.79	-5.5
Бензо[<i>b</i>]селенофен	-2703.9041	-208.68	-198.86	-9.8	-2705.0273	-196.84	-186.34	-10.5	-2707.7308	-208.54	-202.43	-6.1

* Приведены энергии с поправкой ZPE (zero-point energy correction) на разницу энергий в минимуме поверхности потенциальной энергии и первого колебательного уровня, получаемые по ф-ле: $E_0 = E_{роч} + k \cdot ZPE$. Значения ZPE найдены при расчете соответствующих колебательных спектров. Использованы нормировочные факторы k , равные 0.8929 (RHF/6-31G, MP2/6-31G) и 0.9613 (B3LYP/6-31G) [45].

Что касается альдегидов, которые имеют более сильную электроноакцепторную группу, то из них лишь фурфурол при бромировании в отсутствие катализатора дает 5-бромзамещенное в качестве единственного продукта [11]. Уже в случае 2-тиофенальдегида наряду с 5-бром-2-тиофенальдегидом обнаруживается небольшое количество 4-изомера [12], а из 2-пирролальдегида, напротив, 4-изомер образуется в качестве почти единственного продукта и удается обнаружить лишь следы 5-бромзамещенного [13]. Вместе с тем следует подчеркнуть, что N-(*p*-нитрофенил)-2-пирролальдегид бромруется только в положение 5 и это очевидно результат упомянутого выше электроноакцепторного эффекта N-заместителя [14] (схема 4).

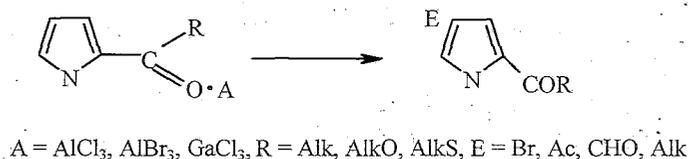
Схема 4



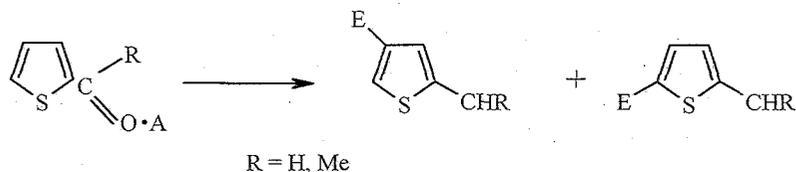
Ориентацию при электрофильном замещении производных пиррола, тιοфена и фурана, несущих в положении 2 заместители-ориентанты II рода, можно изменить, усилив электроноакцепторную способность таких заместителей за счет образования комплексов с протонными и льюисовскими кислотами.

С учетом отмеченной выше способности пирролов к образованию β-замещенных не вызывает удивления тот факт, что образование комплексов сильных кислот Льюиса с практически любыми 2-RCO-замещенными соединениями ряда пиррола приводит исключительно к продуктам электрофильного замещения в положение 4 [15–23] (схема 5).

Схема 5



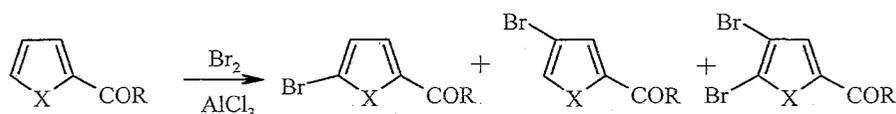
Модификация заместителей путем образования комплексов с хлоридом алюминия [24–29] или протонирования [30–32] позволяет достичь высокой позиционной селективности в реакциях 2-ацилтиофенов: в образующейся смеси 2,4- и 2,5-замещенных содержание последних не превышает нескольких процентов (схема 6).



A	E	2,4- : 2,5-изомер
AlCl ₃	Br, CH ₂ Cl, Ac, ClCH ₂ CO	99.5 : 0.5 – 94 : 6
HCl-SbCl ₅	Br, CH ₂ Cl, NO ₂	98 : 2 – 89 : 11
H ₂ SO ₄	Br, CH ₂ Cl, NO ₂	90 : 10 – 67 : 33

В то же время синтез 4-замещенных продуктов из 2-ацилфуранов и 2-ацилселенофенов является весьма трудной задачей. Преимущественное образование таких соединений наблюдалось при бромировании комплексов хлорида алюминия с фурфуролом и в меньшей степени – с 2-ацетилфураном [26]. Позднее в нашей совместной работе с С. Гроновицем было показано, что бромирование комплексов селенофен-2-карбальдегида и 2-ацетилселенофена с AlCl₃ приводит к 4-бромзамещенным как главным продуктам (содержание в смеси свыше 70%) [33]. Во всех случаях получалось значительное количество 4,5-дибромзамещенных (схема 7). В работе [33] методом конкурирующих реакций установлено, что комплекс селенофен-2-карбальдегида с хлоридом алюминия бромится быстрее, чем его тиофеновый аналог.

Схема 7

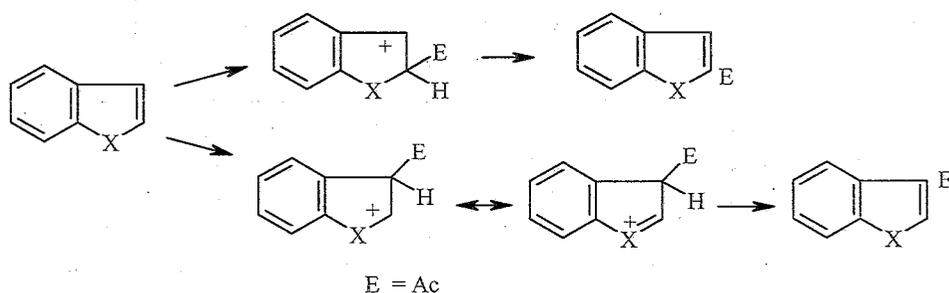


X	R	Соотношение 5-Br- : 4-Br- : 4,5-Br ₂ -замещенных
O	Me	30 : 30 : 40
O	H	20 : 65 : 15
Se	Me	8 : 73 : 19
Se	H	4 : 86 : 10

Рассмотренные данные подтверждают известную для первых членов ряда пятичленных гетероциклов последовательность изменения относительной реакционной способности (субстратной селективности) при электрофильном замещении (пиррол >> фуран > селенофен > тиофен [4, 5]) и показывают, что позиционная селективность уменьшается в ряду: фуран > селенофен ≥ тиофен > пиррол, который соответствует таковому для относительной стабильности ониевых состояний элементов (O⁺ < Se⁺ ≤ S⁺ < N⁺) в согласии с гипотезой, предложенной ранее [6, 7] (однако для ряда, не включавшего селенофен и его производные). Хотя количественные данные, полученные с помощью кинетических измерений или методом конкурирующих реакций, известны лишь для бензотиофена и

бензофурана [4, 5], можно полагать, что для бензаннелированных пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом сохраняется аналогичная приведенной выше последовательность изменения относительной реакционной способности при электрофильном замещении (индол \gg бензо[*b*]-фуран $>$ бензо[*b*]тиофен), причем о положении бензо[*b*]селенофена относительно бензофурана и бензотиофена судить трудно. Позиционная селективность уменьшается в ряду: бензо[*b*]фуран \geq бензо[*b*]селенофен $>$ бензо[*b*]тиофен $>$ индол, о чем свидетельствуют данные об α : β -соотношениях при ацетилировании [34–36], которые согласуются с представлением о том, что в возникающих σ -комплексах делокализация положительного заряда (без участия бензольного кольца и, следовательно, потери его ароматичности) тем предпочтительнее для атаки β -положения, чем стабильнее ониевое состояние гетероатома цикла (схема 8).

Схема 8



X	α : β
NH [34]	0:100
S [35]	1:6
Se [36]	7.0:1
O [35]	7.2:1

Поскольку количественные данные о стабильности ониевых состояний элементов в литературе отсутствуют (см., например, [37]), а приведенная выше последовательность $O^+ < Se^+ \leq S^+ < N^+$ базируется на чисто качественных оценках [38–40], восходящих к пионерской работе Меервейна [41], мы предприняли квантово-химическое исследование протонирования моноциклических и соответствующих бензаннелированных пятичленных гетероароматических систем с одним гетероатомом. Первые расчеты, проведенные около 20 лет назад полуэмпирическим методом CNDO/2 [42], дали значения разностей энергии катионов, образующихся при протонировании α - и β -положений ($\Delta E_{\alpha-\beta}$), которые соответствовали имевшимся экспериментальным данным о порядке изменения позиционной селективности: фуран $>$ тиофен $>$ пиррол, однако предсказанное этими расчетами место селенофена в указанном ряду между тиофеном и пирролом противоречило полученным позднее результатам [33]. Данные расчетов полуэмпирическими методами MNDO и PM3 также не были адекватны эксперименту. Возможно, это связано с особенностями параметризации в указанных методах.

В настоящей работе оценка величин $\Delta E_{\alpha-\beta}$ была проведена с использованием неэмпирических квантово-химических методов (пакет программ Gaussian 94 [43]). Расчеты выполнены в базе 6-31G(d) (RHF/6-31G(d))

методами MP2/6-31G (учет корреляции электронов по теории возмущения второго порядка) с геометрией, предварительно рассчитанной методом RHF/6-31D(d) и B3LYP/6-31G с использованием гибридного функционала и с полной оптимизацией геометрии. Основные результаты представлены в табл. 1. Значения $\Delta E_{\alpha-\beta}$, полученные всеми тремя методами, качественно верно отражают наблюдаемые экспериментально зависимости позиционной селективности при электрофильном замещении от структуры гетероароматического соединения: фуран > селенофен > тиофен > пиррол и бензо[*b*]фуран > бензо[*b*]селенофен > бензо[*b*]тиофен > индол. Особо следует обратить внимание на изменение знака величины $\Delta E_{\alpha-\beta}$ в случае индола, что отражает более высокую активность его β -положения по сравнению с α -положением (в реакциях индола с электрофилами α -замещенные продукты практически не обнаруживаются).

Рассчитанные методом RHF/6-31G геометрические характеристики (табл. 2 и 3) изученных систем хорошо совпадают с экспериментальными данными для нейтральных молекул, которые суммированы в книге Катрицкого и Пожарского [44] и приведены в табл. 2 в скобках для пиррола, фурана, тиофена и селенофена. При переходе от нейтральной молекулы к катиону в случае 2Н-гетарениевых ионов связи $X_{(1)}-C_{(2)}$, $C_{(2)}-C_{(3)}$, $C_{(4)}-C_{(5)}$ в моноциклических и $X_{(1)}-C_{(2)}$, $C_{(2)}-C_{(3)}$, $C_{(3a)}-C_{(4)}$, $C_{(5)}-C_{(6)}$ и $C_{(3a)}-C_{(7a)}$ в бициклических ионах удлиняются, а связи $X_{(1)}-C_{(5)}$, $C_{(3)}-C_{(4)}$ в моно- и $X_{(1)}-C_{(7a)}$, $C_{(3)}-C_{(3a)}$ в бициклических ионах, напротив, укорачиваются. В случае 3Н-гетарениевых ионов связи $X_{(1)}-C_{(2)}$, $C_{(4)}-C_{(5)}$ в моноциклических и $X_{(1)}-C_{(2)}$ в бициклических ионах укорачиваются, а связи $X_{(1)}-C_{(5)}$, $C_{(2)}-C_{(3)}$, $C_{(3)}-C_{(4)}$ в моно- и $X_{(1)}-C_{(7a)}$, $C_{(2)}-C_{(3)}$, $C_{(3)}-C_{(3a)}$ в бициклических ионах удлиняются, что четко отражает изменения их кратности при переходе от нейтральной молекулы к σ -комплексу. Интересно отметить, что в отличие от бициклических 2Н-гетарениевых ионов в их 3Н-изомерах длины связей C—C в бензольных кольцах гораздо меньше изменяются по сравнению с соответствующими величинами в нейтральных молекулах и мало различаются между собой: все значения укладываются в интервал 1.37–1.39 Å, характерный для соединений ряда бензола. Указанная особенность, на наш взгляд, свидетельствует о том, что в случае бициклических 3Н-гетарениевых ионов бензольное кольцо практически не участвует в делокализации положительного заряда, которая достаточно эффективно осуществляется в пятичленном цикле с участием гетероатома и атома $C_{(2)}$ (см. схему 8).

Заряды на атомах, рассчитанные по Малликену (табл. 4 и 5), не дают наглядного отображения изменений электронной плотности при переходе от нейтральной молекулы к катиону, которые затрагивают прежде всего π -систему. В частности, заряды на гетероатомах зависят, по-видимому, в основном от электроотрицательности соответствующих элементов, хотя характер изменения зарядов при переходе от нейтральной молекулы к катиону соответствует ожидаемому с химической точки зрения. Для выяснения закономерностей указанных изменений мы намерены в дальнейшем провести квантово-химическое исследование неароматических моделей как включающих, так и не включающих двойные связи C=X.

Геометрия (RHF/6-31G(d)) молекул пиррола, фурана, тиофена, селенофена (в скобках – экспериментальные данные [44])
и образуемых ими 2Н- и 3Н-гетарениевых ионов

Молекула (катион)	d, Å								ω, град.					
	X ₍₁₎ -C ₍₂₎	X ₍₁₎ -C ₍₅₎	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	C ₍₃₎ - C ₍₄₎	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	C _(sp3) -H	C _(sp2) -H	N-H	C ₍₂₎ X ₍₁₎ C ₍₅₎	X ₍₁₎ C ₍₂₎ C ₍₃₎	C ₍₂₎ C ₍₃₎ C ₍₄₎	C ₍₃₎ C ₍₄₎ C ₍₅₎	C ₍₄₎ C ₍₅₎ X ₍₁₎	HC _(sp3) H
Пиррол	1.36 (1.37)	1.36 (1.37)	1.36 (1.38)	1.43 (1.42)	1.36 (1.38)	—	1.07 (1.08)	1.07	109.5 (109.8)	108.2 (107.7)	107.1 (107.4)	107.1 (107.4)	108.2 (107.7)	—
Фуран	1.34 (1.36)	1.34 (1.36)	1.34 (1.36)	1.44 (1.43)	1.34 (1.36)	—	1.07 (1.08)	—	107.1 (106.5)	110.8 (110.7)	105.6 (106.1)	105.6 (106.1)	110.8 (110.7)	—
Тиофен	1.73 (1.71)	1.73 (1.71)	1.35 (1.37)	1.44 (1.43)	1.35 (1.37)	—	1.07 (1.08)	—	91.3 (92.2)	111.8 (111.5)	112.5 (112.5)	112.5 (112.5)	111.8 (111.5)	—
Селенофен	1.86 (1.86)	1.86 (1.86)	1.34 (1.37)	1.44 (1.43)	1.34 (1.37)	—	1.07 (1.07-1.08)	—	87.3 (87.8)	111.7 (111.6)	114.7 (114.6)	114.7 (114.6)	111.7 (111.6)	—
2Н-Пирролий	1.46	1.29	1.49	1.34	1.44	1.084	1.070- 1.074	1.00	111.1	101.2	110.3	106.5	110.8	109.0
2Н-Фуракий	1.44	1.26	1.49	1.34	1.42	1.082	1.070- 1.075	—	109.3	102.7	109.3	105.1	113.7	110.1
2Н-Тиофений	1.81	1.66	1.48	1.35	1.42	1.086	1.072- 1.076	—	91.6	106.0	115.2	111.2	115.9	107.9
2Н-Селенофений	1.94	1.79	1.48	1.35	1.41	1.085	1.072- 1.075	—	87.7	105.9	117.3	113.2	115.9	108.7
3Н-Пирролий	1.27	1.44	1.49	1.50	1.32	1.088	1.069- 1.073	1.00	111.8	109.3	101.7	109.1	108.0	106.9
3Н-Фуракий	1.24	1.43	1.48	1.50	1.31	1.089	1.067- 1.076	—	109.8	112.2	100.2	108.6	109.2	106.9
3Н-Тиофений	1.62	1.77	1.48	1.50	1.32	1.091	1.071- 1.075	—	93.3	114.1	106.6	114.4	111.6	105.8
3Н-Селенофений	1.75	1.91	1.48	1.50	1.32	1.091	1.071- 1.075	—	89.3	114.3	108.6	116.6	111.3	105.5

Таблица 3

Геометрия (RHF/6-31G(d)) молекул индола, бензо[*b*]фурана, бензо[*b*]тиофена, бензо[*b*]селенофена и образуемых ими 2Н- и 3Н-гетарениевых ионов

Молекула (катион)	<i>d</i> , Å												
	X ₍₁₎ -C ₍₂₎	X ₍₁₎ -C _(7a)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	C ₍₃₎ -C _(3a)	C _(3a) -C ₍₄₎	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	C ₍₆₎ -C ₍₇₎	C ₍₇₎ -C _(7a)	C _(3a) -C _(7a)	C _(sp3) -H	C _(sp2) -H	N-H
Индол	1.37	1.37	1.35	1.44	1.40	1.37	1.40	1.37	1.39	1.40	—	1.07	0.99
Бензо[<i>b</i>]фуран	1.35	1.35	1.33	1.45	1.39	1.38	1.40	1.38	1.38	1.39	—	1.07	—
Бензо[<i>b</i>]тиофен	1.74	1.75	1.33	1.45	1.40	1.37	1.40	1.38	1.39	1.40	—	1.07 – 1.08	—
Бензо[<i>b</i>]селенофен	1.87	1.88	1.33	1.45	1.40	1.38	1.40	1.38	1.39	1.40	—	1.07 – 1.08	—
2Н-Индолий	1.45	1.31	1.49	1.34	1.45	1.34	1.45	1.35	1.42	1.45	1.085	1.07	1.00
2Н-Бензо[<i>b</i>]фураций	1.42	1.29	1.49	1.35	1.44	1.34	1.44	1.37	1.40	1.44	1.083	1.075	—
2Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	1.81	1.72	1.48	1.35	1.44	1.35	1.43	1.37	1.39	1.44	1.086	1.075	—
2Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	1.95	1.85	1.48	1.36	1.44	1.35	1.43	1.38	1.39	1.44	1.084	1.075	—
3Н-Индолий	1.27	1.43	1.50	1.51	1.38	1.39	1.39	1.39	1.37	1.38	1.087	1.074	1.00
3Н-Бензо[<i>b</i>]фураций	1.24	1.43	1.49	1.51	1.38	1.39	1.39	1.39	1.37	1.37	1.089	1.075	—
3Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	1.62	1.77	1.49	1.50	1.38	1.39	1.39	1.38	1.38	1.39	1.090	1.075	—
3Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	1.75	1.90	1.47	1.50	1.38	1.39	1.39	1.38	1.38	1.39	1.090	1.075	—

Молекула (катион)	ω, град.					
	C ₍₂₎ X ₍₁₎ C _(7a)	X ₍₁₎ C ₍₂₎ C ₍₃₎	C ₍₂₎ C ₍₃₎ C _(3a)	C ₍₃₎ C _(3a) C _(7a)	C _(3a) C _(7a) X ₍₁₎	HC _(sp3) H
Индол	109.0	110.0	106.7	106.7	107.5	—
Бензо[<i>b</i>]фуран	106.5	112.6	105.5	104.9	110.4	—
Бензо[<i>b</i>]тиофен	90.8	113.4	112.8	111.8	111.2	—
Бензо[<i>b</i>]селенофен	87.0	113.0	115.1	113.8	111.09	—
2Н-Индолий	111.4	102.1	109.9	107.2	109.4	108.5
2Н-Бензо[<i>b</i>]фураций	109.2	104.0	108.7	105.8	112.2	109.4
2Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	91.8	106.9	115.6	112.2	113.5	107.7
2Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	88.0	106.8	117.7	114.2	113.3	108.5
3Н-Индолий	112.2	110.8	101.4	108.5	107.1	107.2
3Н-Бензо[<i>b</i>]фураций	109.9	113.8	100.0	107.6	108.7	107.0
3Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	93.8	115.5	106.5	113.3	110.9	106.2
3Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	89.9	115.5	108.5	115.4	110.7	106.0

Заряды на атомах по Малликену, рассчитанные методом MP2/6-31G(d) для молекул пиррола, фурана, тиофена, селенофена и образуемых ими 2Н- и 3Н-гетарениевых ионов

Молекула (катион)	X ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	H ₍₁₎	H ₍₂₎	H ₍₃₎	H ₍₄₎	H ₍₅₎
Пиррол	-0.535	-0.086	-0.322	-0.322	-0.086	0.427	0.227	0.237	0.237	0.227
Фуран	-0.437	0.087	-0.335	-0.335	0.087	-	0.222	0.245	0.245	0.222
Тиофен	0.455	-0.446	-0.281	-0.281	-0.446	-	0.255	0.244	0.244	0.255
Селенофен	0.525	-0.482	-0.280	-0.280	-0.482	-	0.256	0.244	0.244	0.256
2Н-Пирролий	-0.439	-0.325	-0.105	-0.274	0.183	0.476	0.313	0.285	0.293	0.280
2Н-Фуралий	-0.346	-0.173	-0.071	-0.307	0.400	-	0.312	0.294	0.304	0.275
2Н-Тиофений	0.730	-0.686	-0.058	-0.253	-0.298	-	0.337	0.288	0.300	0.305
2Н-Селенофений	0.862	-0.730	-0.063	-0.252	-0.372	-	0.334	0.285	0.299	0.303
3Н-Пирролий	-0.421	0.226	-0.580	-0.158	-0.063	0.478	0.279	0.334	0.289	0.281
3Н-Фуралий	-0.312	0.486	-0.618	-0.200	0.090	-	0.273	0.347	0.302	0.284
3Н-Тиофений	0.834	-0.288	-0.581	-0.138	-0.417	-	0.306	0.345	0.293	0.301
3Н-Селенофений	0.983	-0.373	-0.581	-0.147	-0.461	-	0.303	0.342	0.292	0.300

Заряды на атомах по Малликену, рассчитанные методом MP2/6-31G(d) для молекул индола, бензо[*b*]фурана, бензо[*b*]тиофена, бензо[*b*]селенофена и образуемых ими 2Н- и 3Н-гетарениевых ионов

Молекула (катион)	X ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C _(3a)	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	C ₍₇₎	C _(7a)	H ₍₁₎	H ₍₂₎	H ₍₃₎	H ₍₄₎	H ₍₅₎	H ₍₆₎	H ₍₇₎
Индол	-0.695	0.021	-0.236	0.021	-0.201	-0.181	-0.196	-0.182	0.261	0.166	0.176	0.367	0.184	0.168	0.163	0.163
Бензо[<i>b</i>]фуран	-0.469	0.066	-0.235	0.017	-0.199	-0.180	-0.188	-0.204	0.289	-	0.197	0.194	0.176	0.171	0.173	0.190
Бензо[<i>b</i>]тиофен	0.695	-0.382	-0.137	0.060	-0.179	-0.184	-0.167	-0.181	-0.189	-	0.201	0.186	0.175	0.173	0.174	0.184
Бензо[<i>b</i>]селенофен	0.073	-0.281	-0.142	0.045	-0.183	-0.181	-0.170	-0.187	0.045	-	0.203	0.184	0.176	0.174	0.175	0.183
2Н-Индолий	-0.481	-0.316	-0.061	-0.100	-0.185	-0.198	-0.125	-0.260	0.287	0.463	0.307	0.277	0.269	0.272	0.269	0.273
2Н-Бензо[<i>b</i>]фуралий	-0.400	-0.161	-0.027	-0.136	-0.171	-0.197	-0.101	-0.268	-0.136	-	0.300	0.283	0.273	0.278	0.274	0.290
2Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	0.574	-0.676	0.008	-0.103	-0.162	-0.191	-0.110	-0.225	-0.147	-	0.328	0.278	0.270	0.277	0.272	0.281
2Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	0.680	-0.724	0.012	-0.105	-0.158	-0.191	-0.111	-0.224	-0.204	-	0.327	0.275	0.269	0.276	0.271	0.279
3Н-Индолий	-0.396	0.274	0.321	-0.040	-0.199	-0.182	-0.198	-0.221	0.097	0.474	0.274	0.321	0.265	0.266	0.267	0.265
3Н-Бензо[<i>b</i>]фуралий	-0.292	0.489	-0.586	-0.081	-0.193	-0.183	-0.192	-0.231	0.241	-	0.267	0.334	0.269	0.269	0.272	0.283
3Н-Бензо[<i>b</i>]тиофений	0.859	-0.288	-0.546	-0.036	-0.196	-0.176	-0.192	-0.212	-0.246	-	0.301	0.330	0.266	0.267	0.270	0.269
3Н-Бензо[<i>b</i>]селенофений	1.009	-0.370	-0.547	-0.040	-0.197	-0.178	-0.192	-0.218	-0.289	-	0.299	0.328	0.264	0.266	0.268	0.267

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. I. Belen'kii, *16th Intern. Congr. Heterocycl. Chem. Abstracts*, OP-V-20. August 10–15, 1997, Montana State Univ. – Bozeman, USA.
2. Л. И. Беленький, *Всероссийский симпозиум "Химия органических соединений кремния и серы"*. Иркутск, 3–6 декабря 2001 г. Тез. докл., 2001, 83.
3. Л. И. Беленький, И. А. Суслов, Н. Д. Чувылкин, *Научно-практическая конференция по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства*. Ташкент, 24–26 сентября 2002 г. Тез. докл., 2002, 6.
4. G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 235 (1971).
5. Дж. Марино, *ХТС*, 579 (1973).
6. L. I. Belen'kii, *III Intern. Symp. on Furan Chemistry, Coll. of Pap.*, Smolenice, Czechoslovakia, 1979, 4.
7. Л. И. Беленький, *ХТС*, 1587 (1980).
8. C. F. Candy, R. A. Jones, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. (C)*, 2563 (1970).
9. R. X. Xu, H. J. Anderson, N. J. Gogan, C. A. Loader, R. Mc Donald, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4899 (1981).
10. P. Linda, G. Marino, *J. Chem. Soc. (B)*, 392 (1968).
11. H. J. Anderson, S.-F. Lee, *Can. J. Chem.*, **43**, 409 (1965).
12. Я. Л. Гольдфарб, Ю. Б. Волькенштейн, Б. В. Лопатин, *ЖОХ*, **34**, 969 (1964).
13. Э. Н. Назарова, *ЖОХ*, **24**, 575 (1954).
14. Э. Баум, Л. И. Беленький, В. Г. Кульневич, Т. Е. Голдовская, *ХТС*, 662 (1982).
15. H. J. Anderson, L. C. Hopkins, *Can. J. Chem.*, **42**, 1279 (1964).
16. H. J. Anderson, L. C. Hopkins, *Can. J. Chem.*, **44**, 1831 (1966).
17. H. J. Anderson, C. W. Huang, *Can. J. Chem.*, **45**, 897 (1967).
18. C. E. Loader, H. J. Anderson, *Tetrahedron*, **25**, 3879 (1969).
19. J. K. Groves, H. J. Anderson, H. Nagy, *Can. J. Chem.*, **49**, 2427 (1971).
20. C. Jaureguiberry, M. C. Fournier-Zaluski, J. P. Chevallier, B. Roques, *Compt. Rend.*, **273**, 276 (1971).
21. P. Fournari, M. Farnier, C. Fournier, *Bull. Soc. Chim. France*, 283 (1972).
22. H. J. Anderson, C. R. Ricke, T. G. Costello, C. T. Loader, G. H. Barnett, *Can. J. Chem.*, **56**, 654 (1978).
23. P. Barker, P. Gendler, H. Rappoport, *J. Org. Chem.*, **43**, 4849 (1978).
24. Я. Л. Гольдфарб, Ю. Б. Волькенштейн, *ДАН*, **128**, 536 (1959).
25. С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ю. Б. Волькенштейн, *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1539 (1965).
26. Л. И. Беленький, Я. Л. Гольдфарб, Г. П. Громова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2733 (1973).
27. Я. Л. Гольдфарб, А. П. Якубов, Л. И. Беленький, *ДАН*, **185**, 941 (1969).
28. Л. И. Беленький, И. Б. Карманова, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **7**, 1743 (1971).
29. Я. Л. Гольдфарб, И. Б. Карманова, Ю. Б. Волькенштейн, Л. И. Беленький, *ХТС*, 1474 (1978).
30. Я. Л. Гольдфарб, Э. И. Новикова, Л. И. Беленький, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1233 (1971).
31. Я. Л. Гольдфарб, Э. И. Новикова, Л. И. Беленький, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2841 (1971).
32. Л. И. Беленький, Э. И. Новикова, Я. Л. Гольдфарб, *ХТС*, 1353 (1971).
33. D. M. Antonov, L. I. Belen'kii, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 53 (1995).
34. G. Hart, L. D. R. Liljegren, K. T. Pitts, *J. Chem. Soc.*, 4267 (1961).
35. S. Clementi, P. Linda, G. Marino, *J. Chem. Soc. (B)*, 79 (1971).
36. Tran Quang Minh, F. Mantovani, P. Faller, L. Christiaens, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, 3955 (1972).
37. G. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, J. Wiley, New York etc., 1998, 509.
38. H. Meerwein, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, **VI/3**, 327.
39. J. Goerdeler, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, **IX**, 174.

40. H. Reinboldt, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, **IX**, 917.
41. H. Meerwein, *J. Prakt. Chem.* [2], **154**, 98 (1939).
42. Л. И. Белецкий, И. А. Абронац, *ЖОрХ*, **17**, 1129 (1981).
43. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. C. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision E.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
44. A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. 2nd ed., Pergamon, Amsterdam etc., 2000, 61.
45. J. B. Foresman, A. E. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1996.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 119991
e-mail: libel@mail.ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 10.01.2003

³Высший химический колледж РАН,
Москва 125820
e-mail: emruza@kmail.ru