

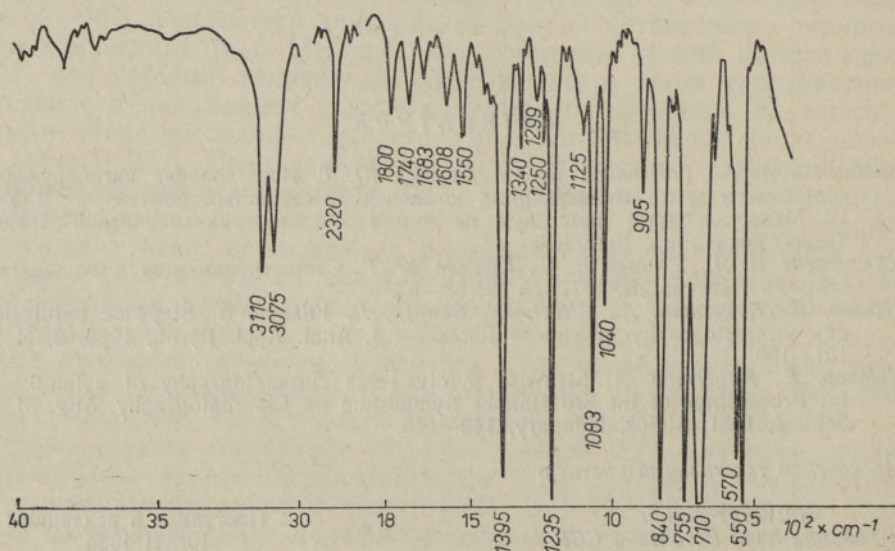
O. KIRRET, Lilja LAHE

VERGLEICH VON INFRAROTSPEKTREN DES 2D-THIOPHENS UND DES THIOPHENS MIT DEN RAMANSPEKTREN DES THIOPHENS

O. KIRRET, Lilja LAHE. 2D-TIOFEENI JA TIOFEENI INFRAPUNASTE SPEKTRITE NING TIOFEENI RAMANSPEKTRITE VÕRDLUS

O. КИРРЕТ, Лиля ЛАХЕ. СРАВНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ 2D-ТИОФЕНА И ТИОФЕНА СО СПЕКТРАМИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТИОФЕНА

Für die Untersuchung von ungesättigten Fünfer-Ringen mit den Doppelbindungen und Heteroatomen im Kern haben viele Forscher Interesse gezeigt [1-7]. Die Infrarotspektren des Thiophens sind absorptionsbandenreich sowie die Ramanspektren linienreich. Das Problem war und ist; die vielen Absorptionsbanden bzw. Linien richtig zuzuordnen. O. Kirret hat sich früher mit der Struktur des Thiophens und dessen Halogen-derivaten befaßt [4] und dabei geäußert, daß erst das Spektrum des Deuteriumthiophens völlige Klarheit in dieses Problem bringen könnte, weil dadurch eine eindeutige Zuordnung der Frequenzen um 1400 cm^{-1} durchführbar ist. Die Schule Kohlrausch hat die Linie 1410 cm^{-1} der Schwingung $\delta(\text{C}=\text{C})$ zugeordnet und 1360 cm^{-1} der Schwingung $\nu(\text{C}=\text{C})$. Das war auf Grund der Erfahrung der Veränderung von Frequenzen infolge von Ringspannung durchaus möglich. In der letzten Zeit stand uns das in Stellung 2 deuterierte Thiophen zur Verfügung.



Das Infrarotspektrum des 2D-Thiophens.

**Absorptionsbanden der Infrarotspektren des 2D-Thiophens und des Thiophens,
Ramanlinien der Ramanspektren des Thiophens, cm^{-1}**

Absorptionsbanden der IR-Spektren		Ramanlinien		
2D-Thiophen	Thiophen [2]	Thiophen [4]	Thiophen [5]	Thiophen [6]
	455 s. s.	453 ($1\frac{1}{2}$) 482 ($1\frac{1}{2}$)	375 (0) 453 (3)	452 (1) 502 ($1\frac{1}{2}$)
550 s. s. 570 s. s.	606 schw.	607 ($3\frac{1}{2}$) 658 ($1\frac{1}{2}$) 698 ($1\frac{1}{2}$)	565 (1) 604 (6)	606 (4)
710 s. s. 745 m. 755 s. s. 840 s. s.	709 s. s.	750 (2)	686 (2) 748 (4)	692 (0) 749 (2)
905 m.	833 m. 869 schw. 900 schw.	833 (5) 841 ($1\frac{1}{2}$)	832 (7) 866 (1)	867 ($1\frac{1}{2}$)
1040 m. 1083 s.	1036 s. 1087 s. s.	1033 (5) 1081 (5)	1032 (10) 1079 (9)	1031 (8) 1079 (8)
1235 s. s. 1250 schw. 1299 schw. 1340 schw. 1395 s. s.	1242 s. 1299 m. 1408 s.			1131 (0)
		1358 (5) 1405 (5)	1358 (9) 1404 (12)	1357 (8) 1405 (8) 1436 (0) 1495 (0)
1550 schw. 1608 schw. 1683 schw. 1800 m. 2320 m.	1563 m. 1587 s.			
		2992 ($1\frac{1}{2}$)	2996 (1)	2920 (0) 3003 ($1\frac{1}{2}$)
3075 s. 3110 s.	3030 s. s.	3073 ($2\frac{1}{2}$) 3107 (3)	3078 (3) 3108 (10)	3085 (4) 3113 (8)

Verkürzungen: s. s. — sehr stark, s. — stark, m. — mittelstark, schw. — schwach.
In Klammern stehende Zahlen bedeuten die Intensitäten der Ramanlinien.

Wir haben mit dem Specord 75 (Fa. VEB Carl Zeiss Jena) von dem 2D-Thiophen das Infrarotspektrum aufgenommen (s. Abb.). In der Tabelle werden die Absorptionsbanden der Infrarotspektren des 2D-Thiophens und des Thiophens mit den Linien des Ramanspektrums verglichen. Die Werte des Infrarotspektrums und des Ramanspektrums des normalen Thiophens für die $\delta(\text{C}=\text{C})$ -Doppelbindung sind fast gleich; im Infrarotspektrum des 2D-Thiophens fand eine kleine Frequenzerniedrigung («Isotopenverschiebung») von 1404 bis 1395 cm^{-1} statt. Die sehr intensive Ramanfrequenz für die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bindung fehlt im Infrarotspektrum völlig.

Im Spektrum des 2D-Thiophens ist eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei 2320 cm^{-1} zu finden, die der in Stellung 2 befindlichen C—D-Bindung zuzuordnen ist.

Die Substitution des gewöhnlichen Wasserstoffatoms in Stellung 2

durch das Deuteriumatom bringt eine beachtliche Frequenzerniedrigung von 3110 bis 2320 cm^{-1} mit.

Die sehr starke Absorptionsbande 1235 cm^{-1} charakterisiert die Bindung C=S im fünfgliedrigen Ring [2]. Einige Autoren [2] vermuten; daß die Frequenzen 1598—1590, 1435—1404, 1358, 1252—1250, 895—832 Skelettschwingungen sind, die Frequenzen 837—835 und 744 aber — senkrecht der Ebene des Thiophenringes. Um endgültige und einwandfreie Lösung des Problems zu finden, sollte man mehr in verschiedenen Stellungen deuterierte Thiophenderivate zur Verfügung haben, einschließlich des Deuteriumthiophens.

LITERATUR

1. Kohlrausch, K. W. F. Ramanspektren. Leipzig, 1943, 343—345.
2. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. ИК-спектры и рентгенограммы гетероциклических соединений. Л., 1967, 5, 7.
3. Simon, A., Kirret, O. Naturwiss., 1940, 28, 47.
4. Kupper O. Раман-спектроскопическое исследование структуры тиюфена и его галлодопроизводных. Тарту, 1946.
5. Reitz, A. W. Z. physik. Chem., 1936, B 33, 189.
6. Bonino, G., Manzoni-Ansidei, R. Ric. Sci., 1936, IIA, VIII, 7/8.
7. Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971, 251.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR*

*Eingegangen
am 19. Dez. 1984*