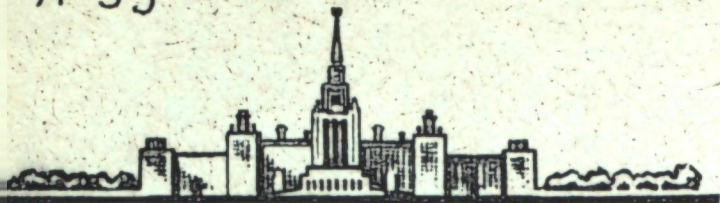


57
А-33



Химический факультет

На правах рукописи

О. С. АНИСИМОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
И КОНФОРМАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ
ПИПЕРИДИНА И ЕГО N-ЗАМЕЩЕННЫХ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Ю. А. ПЕНТИН

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1968

Работа выполнена на Химическом факультете МГУ.

Научный руководитель: доктор химических наук Ю. А. Пентин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Ю. А. Шейнкер, кандидат химических наук А. В. Иогансен.

Ведущее предприятие — Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

Автореферат разослан 1968 г.

Защита состоится 1968 г. на заседании Совета физико-химического отделения (секция термодинамики и строения вещества) химического факультета МГУ.

Адрес: Москва, Ленинские горы, Химический факультет — северная химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Подписано к печати 12/IV 1968 г.

Л-96752

Формат 60×90¹/₁₆

Физ. печ. л. 1,0

Заказ 1351

Тираж 200 экз.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы, Административный корпус.
Типография Изд-ва МГУ, Москва, Ленинские горы

54
А33 I

Среди различных азотосодержащих гетероциклов большой теоретический и практический интерес представляют молекулы пиперидинового ряда $C_5H_{10}NR$, в основе которых лежит шестичленное неплоское кольцо. Детальные сведения о строении этих молекул, входящих в состав многочисленных природных соединений и физиологически активных веществ, необходимы в связи с разнообразным применением их в химии, биологии и медицине.

За последние годы опубликован ряд работ, посвященных изучению пространственного строения пиперидина и его производных различными физико-химическими методами. Было установлено, что благодаря конверсии кольца и пирамидальной инверсии у атома азота, каждое из этих соединений может представлять смесь конформаций, равновесие между которыми зависит от температуры. Исследования, проведенные различными методами, показали, что производные пиперидина, как и циклогексана, устойчивы в форме "кресло", за исключением отдельных случаев стабилизации форм "ванна" за счет внутримолекулярной водородной связи.

Результаты же, касающиеся определения ориентации заместителя у атома азота в N-замещенных пиперидинах и в самом пиперидине, крайне противоречивы и не всегда надежны. Так сообщаемое в различных работах процентное содержание экваториальной конформации в жидком N-метилпиперидине колеблется от 50 до 100%, а в жидком пиперидине — от 20 до 88%.

Методы колебательной спектроскопии к решению этой задачи практически не привлекались. В то же время известно, что колебательные спектры молекул — спектры инфракрасного поглощения (ИК) и спектры комбинационного рассеяния (КР) — содержат большую информацию о строении молекул, в частности об их пространственной конфигурации. При исследовании пространственного строения циклогексановых систем, особенно ориентации заместителей, надежные и полные результаты были получены именно спектральными методами. Известная аналогия в строении пиперидиновых и циклогексановых систем позволяет предполагать, что метод колебательной спектроскопии может быть успешно применен и при исследовании стереохимии соединений пиперидина.

1-1351

314933
Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

Детальное изучение колебательных спектров пиперидина и его производных необходимо и для проведения статистических расчетов термодинамических функций, для облегчения интерпретации спектров более сложных производных пиперидина, в том числе различных природных соединений. Исследование колебательных спектров самого пиперидина в различных агрегатных состояниях позволяет также выявить закономерности влияния образующихся водородных связей на спектры циклических вторичных аминов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию колебательных спектров молекул пиперидина и его простейших производных: *N*-дейтеро-, *N*-хлор-, *N*-метил-, *N*-трет-бутилпиперидинов. Целью работы являлось изучение конформационного состава этих веществ, оценка разности энергий реализующихся конформаций, получение полных наборов колебательных частот с отнесением их к определенным формам колебаний, исследование влияния водородных связей на колебательные спектры пиперидина и *N*-дейтеропиперидина. Кроме эксперимента, для решения этих задач был использован метод расчета частот и форм нормальных колебаний всех возможных равновесных конфигураций исследованных молекул. Выбор вышеперечисленных соединений обусловлен тем, что анализ их спектров позволяет проследить изменение конформационного равновесия в *N*-замещенных пиперидинах в зависимости от объема заместителя.

Диссертация состоит из 4-х глав и приложения.

В главе I рассмотрены основные литературные данные, касающиеся строения циклогексана и его монозамещенных, необходимые при обсуждении стереохимии пиперидиновых систем. На основе данных по геометрическим параметрам проведена аналогия между монозамещенными циклогексана и пиперидина. Сделан вывод, что в соединениях пиперидина объемный заместитель у атома азота стремится занять экваториальное положение.

Дан критический анализ опубликованных в литературе результатов исследования конформационного равновесия пиперидина и некоторых его *N*-производных, полученных различными экспериментальными и полуэмпирическими методами.

Обсуждены имеющиеся в литературе данные по колебательным спектрам пиперидина и его *N*-замещенных. Отмечено, что экспериментальные данные по колебательным спектрам производных пиперидина не полны, а для некоторых соединений (*N*-трет-бутилпиперидин и *N*-хлорпиперидин) практически отсутствуют. Наиболее детально изучен сам пиперидин, но и для него не получены ИК спектры газообразного и кристаллического состояний и полный спектр КР кристаллического состояния.

Единственная попытка подробной интерпретации спектров жидкого состояния пиперидина и *N*-метилпиперидина была предпринята Воттером и Чамлером (1953 г.) при сопоставлении их со спектрами циклогексана и метилциклогексана. Однако, принятая ими за исходную интерпретация спектра циклогексана была очень несовершенна, а использованные экспериментальные данные по ИК и КР спектрам пиперидина и, особенно, *N*-метилпиперидина недостаточно полными. Интерпретация спектра жидкого пиперидина проводилась без учета тех изменений в спектре, которые связаны с образованием водородных связей (ВС). До настоящего времени в спектре пиперидина рассматривалось влияние ВС только на полосу NH валентного колебания.

Интерпретации спектров *N*-дейтеро-, *N*-хлор-, *N*-трет-бутилпиперидина в литературе нет. Расчет частот и форм нормальных колебаний молекул пиперидина и его производных никогда не проводился.

Согласно литературным данным по оценке барьеров инверсии, в соединениях пиперидина в случае одновременного существования двух конформаций экспериментально наблюдаемый спектр должен представлять собой наложение их колебательных спектров. Однако, до настоящего времени при рассмотрении колебательных спектров *N*-замещенных пиперидина этот факт практически не учитывался. Лишь для *N*-хлорпиперидина Моллом (1965 г.) на основании исследования ИК спектра жидкого состояния в области $600-700\text{см}^{-1}$ было высказано предположение о существовании 2-х устойчивых конформаций: с аксиальной и экваториальной ориентацией атома хлора. Но так как весь спектр *N*-хлорпиперидина получен не был, то проведенное отнесение двух наблюдаемых в области $600-700\text{см}^{-1}$ полос к *NSE* валентным колебаниям различных

конформеров не является строгим и нуждается в проверке.

В главе 2 рассмотрены результаты экспериментального и теоретического исследования колебательных спектров пиперидина и его *N*-замещенных в различных агрегатных состояниях.

В процессе исследования были получены ИК спектры в области 400–3500 см^{-1} жидкого, газообразного и кристаллического (при низких температурах) состояний пиперидина, *N*-дейтеропиперидина, *N*-метилпиперидина, *N*-трет-бутилпиперидина, жидкого и кристаллического *N*-хлорпиперидина. Сняты спектры КР жидкого и кристаллического состояний всех исследованных молекул, измерены степени деполяризации полос спектров КР жидкого состояния. Изучены ИК и КР спектры растворов пиперидина и *N*-дейтеропиперидина в изооктане, циклогексане, хлороформе, четыреххлористом углероде в области 500–700 см^{-1} и *NH*, *ND* валентных колебаний. Большинство спектров получено впервые.

Для подтверждения экспериментальных результатов проведен по методу Ельяшевича, Степанова, Маянца расчет частот и форм нормальных колебаний аксиальной и экваториальной конформаций молекул пиперидина, *N*-хлорпиперидина, *N*-дейтеропиперидина, экваториальной конформации *N*-метилпиперидина и фрагментов ассоциата пиперидина, образованного ВС.

При изучении колебательных спектров метилциклогексана Г.Н.Хижиним и Х.Е.Стериним (1966 г.) было отмечено, что одновременное существование конформаций с аксиальным и экваториальным положением заместителя характеризуется удвоением полосы в области 500–650 см^{-1} . Две полосы в этой области наблюдаются и в спектрах жидких хлорциклогексана и бромциклогексана, для которых установлено наличие двух конформаций ("а" и "е").

Нам удалось показать, что этот признак может быть успешно использован при анализе спектров производных пиперидина. Интерпретация его была выполнена на основании проведенного нами колебательного расчета исследуемых соединений. Согласно результатам расчета значение частоты скелетно-деформационного

колебания типа симметрия A' в области 500–600 см^{-1} сильно зависит от ориентации заместителя, причем частота колебания аксиальной конформации имеет более высокое значение. Отсутствие частот других колебаний в этой области спектров *N*-замещенных пиперидина делает её исключительно удобной для исследования конформационного равновесия.

На основании сопоставления экспериментальных и расчетных результатов, при использовании литературных данных по интерпретации колебательных спектров замещенных циклогексана нам удалось идентифицировать устойчивые конформеры в ряду *N*-замещенных пиперидина и определить некоторые физико-химические характеристики конформационных равновесий.

При интерпретации спектра жидкого *N*-хлорпиперидина по аналогии с имеющимся в литературе отнесением полос спектра хлорциклогексана, а также на основании "вымораживания" ряда полос при кристаллизации *N*-хлорпиперидина сделан вывод, что колебательный спектр его жидкого состояния представляет собой наложение спектров аксиальной и экваториальной конформаций. Исследованием спектров разбавленных растворов *N*-хлорпиперидина в изооктане доказана невозможность объяснить наблюдаемое удвоение ряда полос спектра жидкого *N*-хлорпиперидина образованием ассоциата. Отнесение этих полос к колебаниям аксиальной и экваториальной конформаций сделано в предположении, что относительное расположение характеристичных частот "а" и "е" конформаций хлорциклогексана и *N*-хлорпиперидина одинаково.

Проведенный расчет частот и форм нормальных колебаний аксиальной и экваториальной конформаций *N*-хлорпиперидина подтвердил экспериментальные выводы о присутствии в жидком *N*-хлорпиперидине обеих конформаций и предполагаемое отнесение ряда характерных полос.

Согласно наблюдаемым соотношениям интенсивностей полос, отнесенных к "а" и "е" конформациям, экваториальная ориентация атома хлора энергетически более выгодна в жидком *N*-хлорпиперидине.

Анализ спектра жидкого N -хлорпиперидина показал, что к ориентации заместителя у атома азота очень чувствительно значение не только частоты $N-C\bar{C}$ валентного колебания ($\nu_e = 680 \text{ см}^{-1}$, $\nu_a = 609 \text{ см}^{-1}$), но и частоты скелетно-деформационного колебания в области $500-600 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_e = 512 \text{ см}^{-1}$, $\nu_a = 565 \text{ см}^{-1}$). Так как полоса скелетно-деформационного колебания в этой области характерна для спектров всех исследованных соединений пиперидина, то удвоение её может служить признаком одновременного существования двух конформаций. При кристаллизации наблюдается "вымораживание" полос аксиальной конформации и спектр полностью интерпретируется с использованием рассчитанных частот только экваториальной конформации. Сделан вывод об устойчивости в кристаллическом состоянии только экваториальной конформации N -хлорпиперидина.

Сопоставлением колебательных спектров N -трет-бутилпиперидина в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях подтвержден вывод, сделанный при исследовании спектров ЯМР, о существовании молекул N -трет-бутилпиперидина только в виде одной экваториальной конформации. Показано, что кристаллизация N -трет-бутилпиперидина приводит к незначительным сдвигам некоторых частот и расщеплению отдельных полос в спектре.

При анализе колебательных спектров N -метилпиперидина в различных агрегатных состояниях сделано заключение о существовании молекул N -метилпиперидина в газообразном, жидком и твердом состояниях в виде только одной конформации. Показано, что при переходе из одного агрегатного состояния в другое колебательный спектр N -метилпиперидина не претерпевает изменений, которые могут быть объяснены сдвигом конформационного равновесия. Как и в спектре N -трет-бутилпиперидина, в спектре N -метилпиперидина в обл. $500-600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается одна полоса, при кристаллизации "вымораживания" полос не происходит.

Так как ван-дерваальсов радиус метильной группы больше ван-дерваальсова радиуса атома хлора, а жидкий N -хлорпиперидин существует преимущественно в виде экваториальной конформации, сделан вывод о существовании молекул N -метилпипери-

дина во всех агрегатных состояниях, в виде только одной экваториальной конформации.

Эти выводы подтверждены результатами колебательного расчета молекулы N -метилпиперидина. Показано, что спектры N -метилпиперидина практически полностью интерпретируются на основе рассчитанных частот экваториальной конформации. Полученные нами данные опровергают результаты тех работ, в которых на основании косвенных или полуэмпирических методов был сделан вывод о значительном процентном содержании аксиальной конформации в жидком N -метилпиперидине и хорошо согласуются с результатами исследования спектров ЯМР N -метилпиперидина (1966 г., 1967 г.).

Проведено сопоставление спектров образца N -метилпиперидина, полученного при метилировании пиперидина по методу Кларка и образца, дополнительно очищенного от примеси исходного пиперидина перегонкой над $LiAlEt_4$. Показано, что использованные для интерпретации Воттером и Чамлером (1953 г.) ИК и КР спектры жидкого N -метилпиперидина содержали ряд примесных полос пиперидина, наиболее интенсивная из которых $- 740 \text{ см}^{-1}$ интерпретировалась ими как частота маятникового колебания CH_2 групп. Уточнены значения частот спектра КР жидкого N -метилпиперидина.

При анализе колебательных спектров пиперидина и N -дейтеропиперидина в различных агрегатных состояниях показано сильное влияние образующихся водородных связей не только на NH и ND валентные колебания, но и на некоторые другие частоты.

Исследованием спектров растворов пиперидина и N -дейтеропиперидина и их паров выявлены полосы колебаний мономерных молекул и ассоциатов, образованных ВС. Показано, что в спектрах жидких пиперидина и N -дейтеропиперидина одновременно присутствуют полосы NH (соответственно ND) валентных колебаний мономера (3343 см^{-1} - пиперидин, 2485 см^{-1} - N -дейтеропиперидин), относительная интенсивность которых увеличивается в растворах, и полосы соответствующего колебания ассоциированных

молекул (3275 см^{-1} /ИК/, 3280 см^{-1} , 3314 см^{-1} /КР/ - пиперидин, 2425 , 2450 см^{-1} /ИК, КР/ - N-дейтеропиперидин), которые исчезают в спектрах разбавленных растворов и газообразного состояния. На основании этого сделан вывод, что оба вещества не ассоциированы в жидком состоянии нацело и их спектры представляют собой наложение спектров ассоциированных и мономерных молекул.

Несовпадение значений частот ИК и КР спектров жидкого пиперидина в области NH валентных колебаний, отмеченное, но не интерпретированное в ряде работ, а также некоторых других колебаний, претерпевающих наибольшие изменения при переходе к газообразному состоянию, объяснено тем, что образующейся ассоциат обладает центром симметрии. Высказано предположение, что для большинства колебаний гетероциклов, слабо связанных друг с другом, альтернативный запрет не соблюдается.

Согласно данным, полученным методом ЯМР спектроскопии (В.Ф.Быстров, В.П.Лезина, 1964 г.), пиперидин в жидком состоянии образует, главным образом, тетрамерный ассоциат. Исходя из предположения о существовании центросимметричной тетрамерной структуры (группа симметрии C_{2h}), обсуждено отнесение по типам симметрии полос NH валентных колебаний ассоциата пиперидина, активных в ИК и КР спектрах.

Совпадение значений частот ИК и КР спектров жидкого N-дейтеропиперидина может быть объяснено или образованием ассоциата с другим числом членов, или присутствием не имеющих центра симметрии продуктов ассоциации молекул N-дейтеропиперидина с молекулами пиперидина, наличие которых вызвано неполной заменой H на D при дейтерировании пиперидина.

Сильное влияние ВС на спектры жидкого состояния пиперидина и N-дейтеропиперидина не позволяет делать выводы о конформационном составе этих веществ. Поэтому исследование конформационного равновесия проводилось при изучении спектров растворов и паров пиперидина и N-дейтеропиперидина.

При этом было показано, что N-дейтеропиперидин существует в виде 2-х конформаций в жидком и газообразном состоянии:

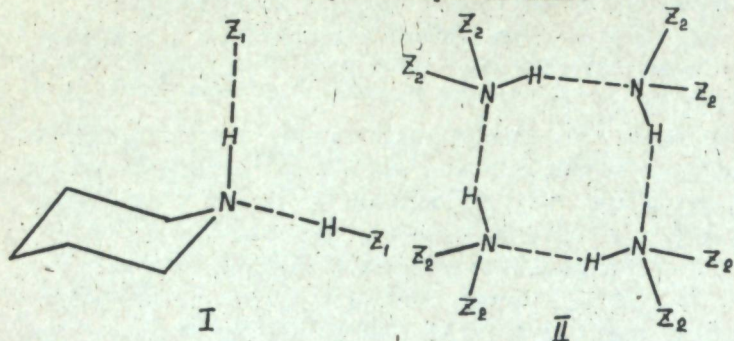
наблюдаются 2 полосы в обл. $500-600 \text{ см}^{-1}$ (скелетно-деформационное колебание типа симметрии A') и сильная асимметрия полосы ND деформационного колебания. Отмечена малая разница частот однотипных по форме колебаний аксиальной и экваториальной конформаций (522 см^{-1} "а" и 505 см^{-1} "е", 642 см^{-1} "а", 649 см^{-1} "е").

Допуская, что взаимное расположение частот скелетно-деформационного колебания в обл. $500-600 \text{ см}^{-1}$, принадлежащих к "а" и "е" конформациям, при переходе от других N-замещенных к N-дейтеропиперидину не меняется, высказано предположение о некотором преобладании экваториальной конформации в жидком и газообразном ND-пиперидине. В спектрах растворов пиперидина аналогичного удвоения полос не обнаружено. Это объяснено тем, что вследствие легкости заместителя различие частот однотипных по форме колебания "а" и "е" конформаций пиперидина еще меньше, чем для N-дейтеропиперидина, и практически незаметно в экспериментально наблюдаемом спектре. Так как ван-дерваальсовы радиусы H и D различаются незначительно, высказано предположение, что конформационное равновесие пиперидина не будет сильно отличаться от случая N-дейтеропиперидина.

Для подтверждения высказанных предположений нами проведен колебательный расчет "а" и "е" конформаций молекул пиперидина и N-дейтеропиперидина. Результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментом. При этом показано, что частоты спектра N-дейтеропиперидина в растворах и его паров нельзя интерпретировать, исходя из предположения о существовании только какой-либо одной конформации. Спектр газообразного пиперидина и его растворов в пределах точности расчета интерпретируется как на основе рассчитанных частот только аксиальной, так и только экваториальной конформаций. Подтвержден вывод, что спектры жидкого и кристаллического состояния пиперидина и N-дейтеропиперидина не могут быть полностью интерпретированы на основе рассмотрения колебаний только мономерных молекул.

Для отнесения частот жидкого пиперидина нами проведен

расчет частот и форм нормальных колебаний двух фрагментов ассоциата пиперидина, которые изображены ниже:



Расчет проводился при значениях концевых масс $Z_1 = 84$; I_4 , $Z_2 = 35$.

Сопоставление результатов расчета с рассчитанными частотами мономера пиперидина позволило проследить влияние ВС на NH валентные, NH деформационные колебания, а также на колебания кольца. Показано, что образование ВС приводит к значительному уменьшению силовой постоянной NH связи, т.к. никаким изменением геометрии модели и появлением новых силовых постоянных экспериментально наблюдаемое понижение ν_{NH} объяснить нельзя. Образование ассоциата приводит к значительному увеличению частот NH деформационных колебаний: ρ_{NH} мономера - 740 , 1420 см^{-1} , ρ_{NH} ассоциата - 790 , 1480 см^{-1} . Согласие с экспериментом было достигнуто без изменения силовой постоянной деформации угла CNC по сравнению с расчетом мономера. Возникновение водородной связи практически не изменяет значения частот CH валентных и CH_2 внутренних и внешних деформационных колебаний, но сильно влияет на некоторые скелетные колебания кольца, в частности на полосу скелетно-деформационного колебания в обл. $500-600 \text{ см}^{-1}$. Поэтому наблюдаемая в спектре жидкого пиперидина асимметрия этой полосы должна быть объяснена наложением частот колебаний ассоциата и мономера.

Замораживание пиперидина, равно как и N -дейтеропиперидина, приводит к сильному изменению наблюдаемых спектров. Происходящие значительные сдвиги полос и исчезновение некоторых из них не могут быть объяснены только эффектами кристалличности и сдвигами конформационного равновесия, т.к. $\Delta\nu_{де}$ малы. Сильное смещение частот NH и ND валентных и деформационных колебаний дало основание считать, что кристаллизация приводит к изменению характера водородных связей.

Проведенный расчет частот и форм нормальных колебаний молекул пиперидина, N -дейтеро-, N -метил-, N -хлорпиперидинов, кроме подтверждения выводов о конформационном составе исследованных молекул в различных агрегатных состояниях, позволил согласовать экспериментальное отнесение полос с теоретическим. При отнесении частот были использованы рассчитанные формы колебаний, измеренные степени деполаризации полос спектров КР жидкого состояния исследуемых веществ, характер контуров полос в ИК спектрах паров, а также литературные данные по интерпретации спектров циклогексана, метилциклогексана, хлорциклогексана.

На основании расчета показана ошибочность имеющегося в литературе отнесения ряда полос в обл. $200-1100 \text{ см}^{-1}$ в спектрах пиперидина и, особенно, N -метилпиперидина. В частности, отмечена необоснованность интерпретации полос 827 и 898 см^{-1} в спектре пиперидина, как частот NH -деформационных колебаний. Согласно нашим экспериментальным и расчетным данным к NH деформационным колебаниям мономера пиперидина должны быть отнесены частоты 740 см^{-1} (A') и 1420 см^{-1} (A'').

Показано, что ряд полос в спектре жидкого пиперидина (565 , 790 , 900 см^{-1}) ранее относимых к основным колебаниям мономера, может быть интерпретирован только как частоты колебаний ассоциата.

Проведенная нами интерпретация полос в области $1200-1470 \text{ см}^{-1}$ в спектрах пиперидина и N -метилпиперидина, в основном, согласуется с литературными данными.

Полная интерпретация спектров *N*-дейтеропиперидина и *N*-хлорпиперидина выполнена впервые.

При анализе рассчитанных форм колебаний сделан вывод об условности отнесения большинства частот спектров исследованных соединений в обл. 200–1300 см⁻¹. Для ряда полос наблюдаемых спектров в обл. 700–1100 см⁻¹ не представляется возможным провести даже условное отнесение, т.к. формы их колебаний очень сложны и включают скелетные и внешне-деформационные колебания CH₂ групп.

Отмечена малая характеристичность по форме частот NCH валентных колебаний в спектре *N*-хлорпиперидина, а также некоторых частот колебаний CH₂ группы в спектре *N*-метилпиперидина. Выделять частоты колебаний растяжения CN связи и деформации CNC углов *N*-метильной группы в спектре *N*-метилпиперидина, как это сделано Воттером и Чамлером, не представляется возможным вследствие их малой характеристичности.

Проведен анализ частот CN валентных колебаний изученных соединений. Полосы в области 2800–2970 см⁻¹, аналогичные полосам, наблюдаемым в спектрах циклогексана и его производных, интерпретированы как частоты колебаний ν_{CN} β и γ CH₂ групп. Частоты же в области 2700–2800 см⁻¹ отнесены к CN валентным колебаниям α CH₂ и CH₃ групп. В связи с этим сделан вывод об отличии силовых постоянных $K_{q_{CN}}$ CH₂ и CH₃ групп, непосредственно присоединенных к атому азота, от остальных $K_{q_{CN}}$.

При сопоставлении спектров пиперидина, *N*-метилпиперидина и *N*-хлорпиперидина показано сильное влияние на значение $K_{q_{CN}}$ и ν_{CN} природы заместителя у атома азота.

Глава 3 посвящена оценкам разности энтальпий конформаций *N*-замещенных пиперидина.

В литературе приведены только оценки ΔH_{ae} пиперидина и *N*-метилпиперидина, которые были сделаны косвенным путем или полуэмпирическими методами.

Нами для определения ΔH_{ae} использован спектральный метод непосредственного измерения разности энтальпий при

исследовании температурной зависимости относительных интенсивностей полос "а" и "е" конформаций, близких по форме колебаний.

Полосы, принадлежащие "а" и "е" конформациям, наблюдаются в спектрах жидкого *N*-хлорпиперидина и растворов *N*-дейтеропиперидина. Вследствие малой разницы в значениях однотипных частот колебаний "а" и "е" конформаций, оценку ΔH_{ae} *N*-дейтеропиперидина, получить не удалось. Вывод о преобладании экваториальной конформации в растворах и газообразном состоянии *N*-дейтеропиперидина сделан при сопоставлении интегральных интенсивностей полос 505 "е" и 522 "а" см⁻¹.

В случае *N*-хлорпиперидина $\Delta H_{ae} \sim 1,5$ ккал/моль и молярные доли "а" и "е" конформаций при 0°C определены при измерении температурной зависимости интегральных интенсивностей полос NCH валентного колебания: $\nu_a - 609$ см⁻¹ и $\nu_e - 680$ см⁻¹, а также скелетно-деформационного колебания: $\nu_a - 565$ см⁻¹ и $\nu_e - 512$ см⁻¹.

Тот факт, что *N*-метилпиперидин практически в пределах чувствительности спектрального метода существует в виде одной экваториальной конформации, дал основание предполагать, что для *N*-метилпиперидина $\Delta H_{ae} > \Delta H_{ae}$ метилциклогексана, в спектре которого наблюдаются полосы аксиальной конформации.

При сопоставлении полученных оценок ΔH_{ae} *N*-замещенных пиперидина и монозамещенных циклогексана сделан вывод, что замена в кольце группы >CHR на >NR группу приводит к сдвигу конформационного равновесия в сторону увеличения процентного содержания экваториальной конформации в каждом из исследованных *N*-замещенных пиперидина по сравнению с аналогичными монозамещенными циклогексана.

В главе 4 указаны методы синтеза исследованных веществ, способы идентификации и очистки, приведены их физико-химические характеристики. Описана аппаратура и условия измерения ИК и КР спектров при различных температурах и в различных агрегатных состояниях. Рассмотрены методы работы с *N*-хлорпиперидином, неустойчивым при нагревании и облучении

ультрафиолетовым светом. Описан использованный нами способ идентификации примесных полос пиперидина в спектре *N*-дейтеро-пиперидина.

В приложении приведены совокупности эквивалентных координат и координаты симметрии для рассчитанных моделей; матрицы T^{-1} и таблицы вычисленных форм нормальных колебаний.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены инфракрасные спектры поглощения в области 400 - 3500 см^{-1} и спектры комбинационного рассеяния в области 150-3500 см^{-1} молекул пиперидина, *N*-дейтеро-, *N*-хлор-, *N*-метил-, *N*-третбутилпиперидинов в различных агрегатных состояниях.
2. Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний для аксиальной и экваториальной конформаций пиперидина, *N*-дейтеро-, *N*-хлорпиперидинов, экваториальной конформации *N*-метилпиперидина. При сопоставлении экспериментальных и расчетных результатов, литературных данных по отношению полос монозамещенных циклогексана проведена полная интерпретация колебательных спектров исследованных молекул.
3. Исследовано конформационное равновесие *N*-замещенных пиперидина:
 - а) Показано, что молекулы *N*-метилпиперидина и *N*-третбутилпиперидина во всех агрегатных состояниях существуют практически в виде одной экваториальной конформации.
 - б) Сделан вывод о существовании жидкого *N*-хлорпиперидина в виде двух устойчивых конформаций: аксиальной и экваториальной. Кристаллический *N*-хлорпиперидин существует в виде одной экваториальной конформации.
 - в) Показано, что в жидком и газообразном *N*-дейтеропиперидине устойчива и аксиальная и экваториальная конфор-

мации. На основании сопоставления интенсивностей полос колебаний "а" и "е" конформаций сделан вывод о преобладании экваториальной конформации.

4. Установлено, что признаком одновременного существования "а" и "е" конформаций для производных пиперидина является наличие 2-х полос скелетно-деформационного колебания типа симметрии A' в области 500-600 см^{-1} .
5. При сопоставлении спектров пиперидина и *N*-дейтеропиперидина в различных агрегатных состояниях показано сильное влияние образования водородных связей на спектры жидкого и кристаллического состояний.
6. Доказано, что пиперидин и *N*-дейтеропиперидин в жидком состоянии не ассоциированы нацело и их спектры представляют собой наложение спектров ассоциата и мономера.
7. Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний фрагментов ассоциата пиперидина. При сопоставлении рассчитанных частот ассоциата и мономера, экспериментальных данных по колебательным спектрам пиперидина в различных агрегатных состояниях показано, что образование ВС оказывает влияние не только на NH валентные, NH деформационные, но и на некоторые колебания скелета кольца. Оценены величины и направления сдвигов частот.
8. Показано, что образование ВС приводит к понижению силовой постоянной NH связи. Соотношение частот NH валентных колебаний ассоциата, активных в ИК и КР спектрах, согласуется с литературными данными о тетрамерной структуре ассоциата пиперидина.
9. При исследовании температурной зависимости относительных интенсивностей полос, принадлежащих различным конформациям, определена разность энтальпий $\Delta H_{ae} \sim 1,5$ ккал/моль аксиальной и экваториальной конформаций *N*-хлорпиперидина.

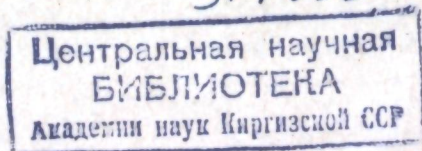
Оценено концентрационное соотношение конформаций. При 0°С мольная доля экваториальной конформации составляет ~94%.

10. Проведено сопоставление констант конформационного равновесия *N*-замещенных пиперидина и монозамещенных циклогексана. Показано, что замена группы >CNR на группу >NR приводит к сдвигу конформационного равновесия в сторону увеличения процентного содержания экваториальной конформации в исследованных нами *N*-замещенных пиперидина по сравнению с аналогичными монозамещенными циклогексана.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. О.С.Анисимова, А.Н.Кост, Ю.А.Пентин, Л.Г.Юдин.
Вестник МГУ, серия Химия, № 4, 9, 1966.
2. О.С.Анисимова, Ю.А.Пентин, Л.Г.Юдин.
Вестник МГУ, серия Химия, № 3, 8, 1967.
3. О.С.Анисимова, А.Н.Кост, Ю.А.Пентин, Д.Г.Юдин.
Вестник МГУ, серия Химия, № 4, 121, 1967.
4. Т.Ф.Титова, О.С.Анисимова, Ю.А.Пентин.
Оптика и спектроскопия 23, 905, 1967.
5. О.С.Анисимова, Н.Д.Чижикова, Л.Г.Юдин.
Вестник МГУ, серия Химия, № 2, 155, 1968 ..
6. О.С.Анисимова, Ю.А.Пентин, Л.Г.Юдин.
Журнал прикладной спектроскопии (в печати).
7. О.С.Анисимова, Ю.А.Пентин.
Вестник МГУ, серия Химия (в печати).
8. Ю.А.Пентин, О.С.Анисимова.
Оптика и спектроскопия (в печати).

314933



24