

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+542.92

ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

II. ИК СПЕКТРЫ ЕНАМИНОДИКЕТОНОВ
 С ТРЕТИЧНОЙ АМИНОФУНКЦИЕЙ

А. В. МХИТАРЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

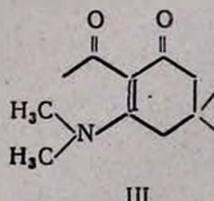
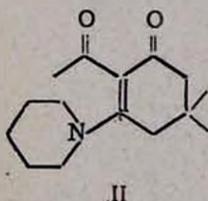
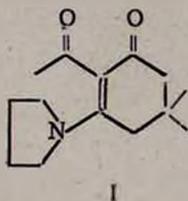
Ереванский государственный университет
 Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VII 1978

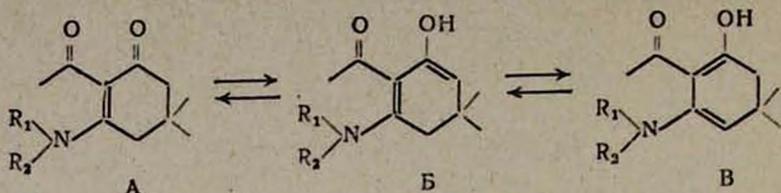
Методом ИК спектроскопии изучены структуры 3-N-пирролидил-(I), 3-N-пиперидил-(II) и 3-диметиламино-(III)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1 в растворах и твердой фазе. Исследована температурная зависимость спектров этих соединений в интервале 20—60°. Показано, что соединения I и II в растворах и твердом состоянии существуют в *s-транс*-форме, тогда как соединение III переходит от *s-транс*-формы для твердой фазы к *s-цис*-форме в растворах.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее [1] при исследовании протонсодержащих енаминодикетонатов было показано наличие прочной внутренней Н-связи в этих молекулах, что предполагает для них фиксированную *s-цис*-форму. В настоящей работе методом ИК спектроскопии изучены структуры 3-N-пирролидил-(I), 3-N-пиперидил-(II) и 3-диметиламино-(III)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1 в растворах и твердой фазе.



Для этих соединений можно было бы ожидать существование в растворах таутомерных форм (А-В). Однако ввиду отсутствия какого-либо поглощения в области валентных колебаний ОН групп последние две формы следует исключить из рассмотрения.



Для оставшейся формы А представляло интерес выяснить степень участия ацетильной группы в системе сопряжения, а также ее ориентацию относительно двойных связей.

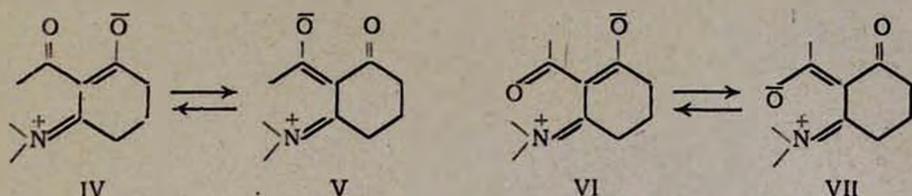
Спектры твердой фазы соединений I—III в области валентных колебаний функциональных групп содержат две сильные полосы в интервале $1500—1516$ и $1608—1612$ см^{-1} . При переходе от твердого состояния к растворам (CCl_4 и CHCl_3) положение первой полосы меняется незначительно для соединений I и II, тогда как спектр III показывает ее смещение в коротковолновую область (табл.). Одновременно в растворах для соединения III наблюдается добавочное поглощение вблизи 1580 см^{-1} . Вторая полоса для всех молекул в растворе CCl_4 проявляется при 1628 см^{-1} . В хлороформном растворе эта же полоса для соединений I, II смещается до 1595 см^{-1} , а для III наблюдается при 1605 см^{-1} . Смещение и уширение высокочастотной полосы при смене растворителя предполагает ее отнесение к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп.

Таблица
Частоты ИК поглощения соединений
(I—III), см^{-1}

Соединение	Состояние		
	раствор		твёрдая фаза (KBr)
	CCl_4	CHCl_3	
I	1628	1595	1611
	1504	1496	1505
II	1628	1593	1612
	1508	1512	1516
III	1628	1605	1908
	1580	1578	1628 (пл)
	1528	1524	1500

То обстоятельство, что в спектрах изучаемых молекул не обнаружено полос поглощений выше 1628 см^{-1} , указывает на включение ацетильной группы в систему сопряжения. Понижение частот валентных колебаний двойных связей ($\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$), по-видимому, обусловлено вкладом в основное состояние молекул резонансных структур IV—VII. Из сказанного становится понятным меньшее значение волнового числа низкочастотной полосы для енаминодикетоноров по сравнению с β -амино-

винилкетонами циклогексенового ряда, для которых эта полоса располагается в области $1540\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ [2—4]. Такое смещение для енаминодикетонов с третичной аминофункцией обусловлено большей резонансной стабилизацией основного состояния этих соединений. Отсутствие полос ниже 1570 см^{-1} и появление частоты $\text{C}=\text{O}$ цикла вблизи 1650 см^{-1} в спектрах протонсодержащих енаминодикетонов можно объяснить преимущественным вкладом резонансной структуры VII вследствие образования внутренней Н-связи в этих молекулах [1].



Мезомерное влияние атома азота приводит к сильному взаимодействию между валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ групп, и поэтому эти колебания следует рассматривать связанными. При этом в нормальное колебание, соответствующее высокочастотной полосе, вносит больший вклад $\text{C}=\text{O}$ группа, а в низкочастотном колебании участвует главным образом $\text{C}=\text{C}$ связь (реакция на растворитель).

Спектры твердой фазы I—III почти идентичны как в области валентных, так и деформационных колебаний. Однако, как уже отмечалось, в растворах III в отличие от остальных соединений показывает добавочное поглощение вблизи 1580 см^{-1} со смещением вверх низкочастотной полосы (рис. 1, 2). Соответствующие изменения имеются и в области деформационных колебаний. Так, например, I и II в растворах и твердом состоянии содержат довольно интенсивную полосу при 1352 см^{-1} , характерную для поглощения ацетильной группы [5]. Интенсивность этой же полосы для III при переходе от твердого состояния к растворам резко падает. Отметим, что в случае протонсодержащих енаминодикетонов с фиксированной *s-цис* конформацией полоса вблизи 1350 см^{-1} также малоинтенсивна. Кроме того, поглощение при 1444 см^{-1} , имеющееся в спектрах растворов и твердой фазы I и II, в случае III наблюдается лишь для твердого состояния. Указанные различия, очевидно, связаны с вращением ацетильной группы вокруг $\text{C}—\text{C}$ связи.

Соединению III в растворах приписана *s-цис*-форма исходя из следующих соображений. Известно [6], что в случае *s-цис*-форм α,β -ненасыщенных кетонов карбонильная полоса смещается значительно меньше, чем для соответствующих соединений в *s-транс*-форме при переходе от растворов в CCl_4 к растворам в CHCl_3 . Как следует из таблицы, для III при смене растворителя наблюдается меньший сдвиг высокочастотной полосы, чем для остальных соединений. С другой стороны, в спектрах ранее изученных нами протонсодержащих енаминодикетонов с фиксированной *s-цис* конформацией содержится полоса 1580 см^{-1} . Наконец, считая, что природа полос в области $1630\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ обуслов-

лена в основном колебаниями С=О и С=С групп, мы произвели модельный расчет числа и типов нормальных колебаний эндионового фрагмента в *s-цис*- и *s-транс*-формах с последующей качественной оценкой относительных интенсивностей этих колебаний. Основанием для проведения таких расчетов служит слабая зависимость валентных колебаний указанных групп от остальной части молекулы.

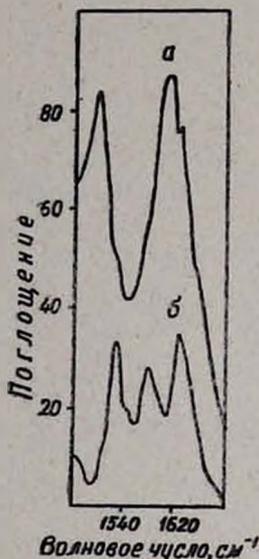
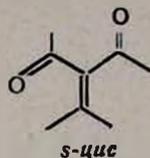
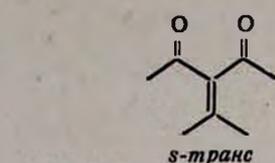


Рис. 1. ИК спектры III в области $1480-1700\text{ см}^{-1}$: *a* — твердая фаза (KBr); *b* — раствор в CCl_4 , $c=10^{-2}$ моль/л, $l=0,420$ мм.

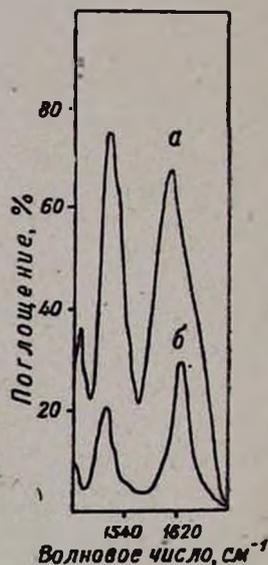


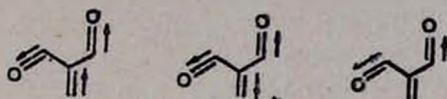
Рис. 2. ИК спектры II в области $1480-1700\text{ см}^{-1}$: *a* — твердая фаза (KBr), *b* — раствор в CCl_4 , $c=10^{-2}$ моль/л, $l=0,420$ мм.

Псевдосимметрия эндионового фрагмента в *s-транс* конформации— C_{2v} , *s-цис* конформации— C_s . Расчет для *s-транс* фрагмента с учетом только валентных координат С=О и С=С групп показывает, что такой конформации соответствуют два нормальных колебания типа A_1 и одно B_2 . В качестве двух независимых колебаний первого типа можно принять какие-либо линейные комбинации синфазных и антифазных колебаний групп С=О и С=С. Что же касается нормального колебания ти-



па B_2 , то оно представляет собой антифазное колебание $C=O$ групп. Легко заметить, что нормальные колебания типа A_1 меняют величину дипольного момента фрагмента, тогда как колебание типа B_2 оставляет этот момент неизменным. Таким образом, для соединений с *s-транс* конформацией интенсивность полосы, соответствующей колебанию типа B_2 ендионового фрагмента, будет значительно слабее полос нормальных колебаний, соответствующих типу A_1 . Поэтому в области валентных колебаний двойных связей этих молекул должны проявляться лишь две сильные полосы.

Аналогичный расчет для *s-цис* фрагмента приводит к трем нормальным колебаниям типа A' , которые можно представить, например, в виде



В этом случае столь резкого различия в интенсивностях этих колебаний вряд ли следует ожидать, и поэтому в ИК спектрах молекул с *s-цис* конформацией могут проявляться все три полосы, обусловленные валентными колебаниями двойных связей.

Из вышесказанного следует, что III в растворах существует в *s-цис*-форме, и, наоборот, для твердой фазы этого же соединения осуществляется *s-транс*-форма. На основании тех же соображений соединениям I и II в растворах и твердом состоянии приписана *s-транс*-форма. Отметим, что *s-транс*-форма для III более напряжена по сравнению с остальными соединениями, о чем свидетельствует расщепление карбонильной полосы в случае III (плечо 1628 см^{-1} , КВг), а также изменение конформации этого соединения в растворах.

Исследование спектров молекул I—III в интервале $20\text{--}60^\circ$ (CCl_4) не выявило смещений в положениях максимумов полос поглощения. Однако с ростом температуры раствора наблюдается падение интенсивностей полос, что определяется, главным образом, изменением с температурой энергии межмолекулярных взаимодействий [7].

ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐ

II. ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՅՈՒԿՅԻԱ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐ

Ա. Վ. ՄԻԹԱՐՅԱՆ և Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-N-պիրոլիդիլ-(I), 3-N-պիպերիդիլ-(II) և 3-դիմեթիլամինո-(III)-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-2-ցիկլոհեքսենոնների իկ սպեկտրները լուծույթներում և պինդ վիճակում: Հետազոտված է նաև իկ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումը $20\text{--}60^\circ$ տիրույթում: Ցույց է տրված, որ առա-

չին երկու միացութիւնները լուծուցթում և պինդ վիճակում գտնվում են s-տրանս կոնֆորմացիայում, իսկ երրորդ s-տրանս ձևից պինդ վիճակում անցնում է s-ցիս ձևի՝ լուծուցթներում:

ENAMINODIKETONES

II. IR SPECTRA OF ENAMINODIKETONES BEARING TERTIARY AMINOFUNCTIONAL GROUPS

A. V. MKHITARIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The IR spectra of 3-N-pyrrolidyl (I), 3-N-piperidyl (II), and 3-dimethylamino (III)-2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexene-2-ones-1 have been investigated in the solid state and in solutions. The temperature dependence of the spectra has been studied as well in an interval of 20—60°C. It has been shown that the first two compounds exist in the *s-trans* form in solutions, while compound III from the *s-trans* form in the solid state was transformed into the *s-cis* one in solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Mkhitarian, S. X. Samvelian, *Арм. хим. ж.*, 31, 470 (1978).
2. А. Я. Страков, М. Т. Страутзеле, И. А. Стракова, Э. Ю. Гудринице, *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.*, 1987, 563.
3. N. J. Leonard, J. A. Adamcik, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 595 (1959).
4. J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela, *Spectrochim. Acta*, 22, 211 (1966).
5. А. Г. Коул, Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера, кн. 1, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 191.
6. Л. Беллами, Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 172.
7. М. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Изд. «Наука», Л., 1972, стр. 108.