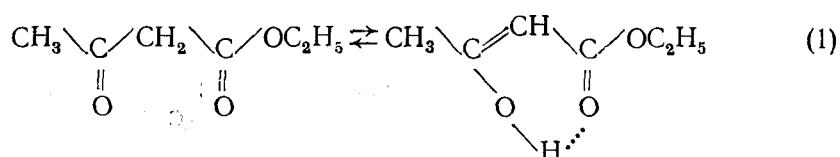


УДК 539.196:541.122

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

В. В. Преждо, Н. Л. Хименко, Ю. Н. Суров

Для изучения равновесий в растворах имеется большой выбор типов химических процессов, методов исследования и способов обработки результатов [1, 2]. Одним из широко изучаемых процессов является кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира (АУЭ):



Влияние растворителя на таутомерное равновесие (1) хорошо изучено [2, 3]; накоплен значительный экспериментальный материал (табл. 1). М. И. Кабачником разработана теория, анализ которой дан в работе [2]. Из нее следует, что для таутомерных превращений справедливы многие закономерности влияния растворителя на равновесие, которые выполняются для обычных равновесий в растворах.

Во многих работах в качестве основного параметра, оказывающего влияние на химическое равновесие, в том числе и таутомерное равновесие АУЭ, используется диэлектрическая проницаемость среды ϵ [2, 13—17]. Рассматривая молекулу как жесткий диполь, помещенный в изотропную поляризующуюся среду, можно сделать вывод, что с увеличением ϵ равновесие (1) смещается в сторону более полярной кетоформы, так как дипольный момент кетона (K) больше, чем енола (E) [3].

Однако, как показано на многочисленных примерах в работе [18], диэлектрическая проницаемость растворителя не может считаться универсальной характеристикой взаимодействия молекул со средой. Это же относится и к другим предлагаемым эмпирическим и полуэмпирическим параметрам и макроскопическим характеристикам, основанным на континуальной модели жидкости [19, 20]. Необходимо учитывать неспецифические объемные, а также специфические локальные взаимодействия молекул. Для истолкования имеющихся экспериментальных данных необходимо выяснить, как меняются параметры молекул при переходе от газовой фазы к конденсированным инертным средам и, далее, к более активным растворителям. Эта задача не может быть решена с помощью теорий типа теории Онзагера — Бетчера с использованием в основном макроскопических величин. Заслуживает внимания развиваемая в работах [21—23] молекулярно-статистическая теория равновесных свойств растворов, основанная на применении аппарата статистической физики без использования формализма констант равновесия.

Чтобы правильно объяснить влияние среды на равновесие в растворах, необходимо учитывать все виды взаимодействия на основе детального квантово-механического рассмотрения. Согласно квантовой механике [24], энергия любого вида межмолекулярного взаимодействия (ММВ) может быть представлена в виде суммы следующих вкладов: электростатического (или кулоновского); обменного отталкивания; по-

Таблица 1
Содержание енола в ацетоуксусном эфире и K_T ацетоуксусного эфира в различных растворителях

Номер растворителя	Растворитель	Содержание енола, %	$\lg K_T$	Метод*	Литературная ссылка**
1	Этилбензол	61,5	0,20	ИКС	Наши данные
2	<i>n</i> -Гептан	57,0	0,12	С, ИКС	[4]
3	Нонан	55,7	0,10	ИКС	Наши данные
4	Циклогексан	52,9	0,05	ИКС	[5]
		43,6	-0,11	С	[6]
5	<i>n</i> -Ксиол	46,4	-0,06	ИКС	Наши данные
6	Гексан	46,4	-0,06	T (18°)	[3]
7	Изобутилхлорид	39,8	-0,18	ИКС	Наши данные
8	CCl_4	37,0	-0,23	ИКС	[4]
		36,5	-0,24	ИКС	[6]
		36,2	-0,25	С, ИКС	[5]
		34,6	-0,28	T	[7]
9	Тетрахлорэтилен	36,5	-0,24	ИКС	Наши данные
10	Сероуглерод	32,4	-0,32	ИКС	[3]
11	Диэтиловый эфир	29,4	-0,38	ИКС	[8]
		28,9	-0,39	С, ИКС	[4]
		27,1	-0,43	T (18°)	[3]
		25,0	-0,48	С, ИКС	[6]
12	Толуол	21,0	-0,58	T	[7]
13	Бензол	18,3	-0,65	T	[7]
		18,1	-0,66	ИКС	[4]
14	Изобутанол	16,0	-0,72	С	[9]
15	Этилацетат	12,9	-0,83	T	[7]
		13,0	-0,825	T (18°)	[3]
16	Пропанол	12,95	-0,85	T (18°)	[3]
17	Этанол	12,45	-0,85	T (18°)	[3]
		11,7	-0,88	ИКС	[4, 10]
		11,4	-0,89	С, ИКС	[6]
18	Этиленгликоль	11,7	-0,88	ИКС	Наши данные
19	Изопропанол	11,0	-0,91	С, ИКС	[6]
20	Третбутианол	10,0	-0,95	С, ИКС	[6]
21	Нитробензол	10,1	-0,95	T (18°)	[3]
22	Хлороформ	8,3	-1,04	T	[7]
23	Диоксан	8,0	-1,06	С, ИКС	[6]
24	Ацетон	7,3	-1,10	T (18°)	[3]
25	Метанол	7,1	-1,12	T	[7]
		6,87	-1,13	T (18°)	[3]
		6,8	-1,14	ИКС	[4, 8]
		6,5	-1,16	ИКС, К, МР (20°)	[11]
26	$H_2O + C_2H_5OH$	4,7	-1,31	С	[9]
		7,2	-1,11	ЯМР	[12]
27	Нитрометан	4,0	-1,38	ИКС	Наши данные
28	Ацетонитрил	8,8	-1,40	С, ИКС	[6]
29	Хлорбензол	2,1	-1,68	ИКС	Наши данные
30	Вода	0,4	-2,40	С	[9]

* ИКС — инфракрасная спектроскопия, С — спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области, Т — бромометрическое титрование, К — кинетический метод, МР — метод молекулярной рефракции, ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса;

** наши данные получены при 25°.

ляризационного; вклада, обусловленного переносом заряда; дисперсионного. Эти вклады могут быть найдены при расчетах методом ССП, а также методом теории возмущений. В последнем случае формула для энергии взаимодействия ΔE имеет следующий вид: $\Delta E = \Delta E_{\text{эл.ст}} + \Delta E_{\text{обм}} + (\Delta E_{\text{пол}} + \Delta E_{\text{п.з}}) + \Delta E_d$. Такое представление полной энергии взаимодействия в виде слагаемых, имеющих простой физический смысл, облегчает выяснение природы ММВ.

Модель парных взаимодействий молекул в жидкостях в большей мере, чем модель молекулы, погруженной в непрерывный диэлектрик, соответствует современным представлениям и экспериментальным данным [25] о дискретности структуры окружения молекул в жидкости.

Поскольку неэмпирические расчеты больших молекулярных систем пока невозможны, цель развиваемого нами подхода [26, 27] состоит в том, чтобы на основе модели парных взаимодействий молекул в растворах с помощью потенциалов Лондона — Дебая — Кеезома [28] путем подбора соответствующих рядов растворителей установить зависимость свойств растворов от характеристик молекулярной структуры жидкости и таким образом оценить вклады различных видов полевого (универсального) взаимодействия в растворах.

Обозначив разность энергий между двумя состояниями Е и К равновесия (1) через ΔU , можно записать константы равновесия процесса:

$$K_T = \exp(-\Delta U/RT) = N_E/N_K, \quad (2)$$

где N_E и N_K — соответственно относительное содержание енола и кетоформы АУЭ в равновесии.

Модель парных взаимодействий молекул в растворах в отсутствие специфических взаимодействий между ними приводит к следующей зависимости энергии дипольной молекулы (в) в разбавленных инертных растворителях (р) [26]:

$$U = U_0 - \left\{ \text{const} \sum_k \left(\frac{\bar{z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right) \left[\frac{3}{2} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \alpha_p \alpha_v + \mu_p^2 \alpha_v + \mu_v^2 \alpha_p + \frac{2 \mu_p^2 \mu_v^2}{3kT} \right] \right\}, \quad (3)$$

где U_0 — энергия в вакууме; \bar{z} — усредненное по всему объему число соседей; $\bar{R}_{p,v}$ — среднее расстояние между молекулами растворенного вещества и растворителя в координационной сфере k ; α — поляризуемость молекул; I — первый потенциал ионизации молекул; μ — дипольные моменты молекул.

Тогда, описав с помощью уравнения (3) энергию взаимодействия кетоформы U_K и енола U_E , находящихся в равновесии (1), можно получить выражение для ΔU :

$$\begin{aligned} \Delta U = \Delta U_E - \Delta U_K = \Delta U - & \left\{ \text{const} \sum_k \left(\frac{\bar{z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right) \left[\frac{3}{2} \left(\frac{I_p I_E}{I_p + I_E} \alpha_E - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - \frac{I_p I_K}{I_p + I_K} \alpha_K \right) \alpha_p + \mu_p^2 (\alpha_E - \alpha_K) + \alpha_p (\mu_E^2 - \mu_K^2) + \frac{2}{3kT} \mu_p^2 (\mu_E^2 - \mu_K^2) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что для одного и того же равновесия (1) в серии неполярных растворителей ($\mu_p = 0$) с близкими I_p , для которых const не будет существенно меняться при переходе от одного растворителя к другому, и с учетом того, что размеры и форма молекул енола и кетоформы очень близки, поэтому структурные факторы z и $\bar{R}_{p,v}$ при рассмотрении равновесия (1) существенно изменяться не будут, справедливо равенство

$$\Delta U = \Delta U_0 + C_1 \sum_k \frac{\bar{z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \alpha_p, \quad (5)$$

где $C_1 = \frac{3}{2} \left[\left(\frac{I_p I_b}{I_p + I_b} \alpha_E - \frac{I_p I_K}{I_p + I_K} \alpha_K \right) + (\mu_E^2 - \mu_K^2) \right]$, а в серии полярных растворителей с близкими I_p и α_p и при $T = \text{const}$ справедливо равенство

$$\Delta U = \Delta U_0 \left(C_1 \sum_k \frac{\bar{z}}{\bar{R}_{p,b}^6} \alpha_p + C_2 \sum_k \frac{\bar{z}}{\bar{R}_{p,b}^6} \mu_p^2 \right), \quad (6)$$

где $C_2 = \left[(\alpha_E - \alpha_K) + \frac{2}{3kT} (\mu_E^2 - \mu_K^2) \right]$; C_1 и C_2 — константы для серии.

Уравнения (5) и (6) можно проиллюстрировать графически (рис. 1, 2). Прямые линии I и II на рис. 1 указывают на различие в

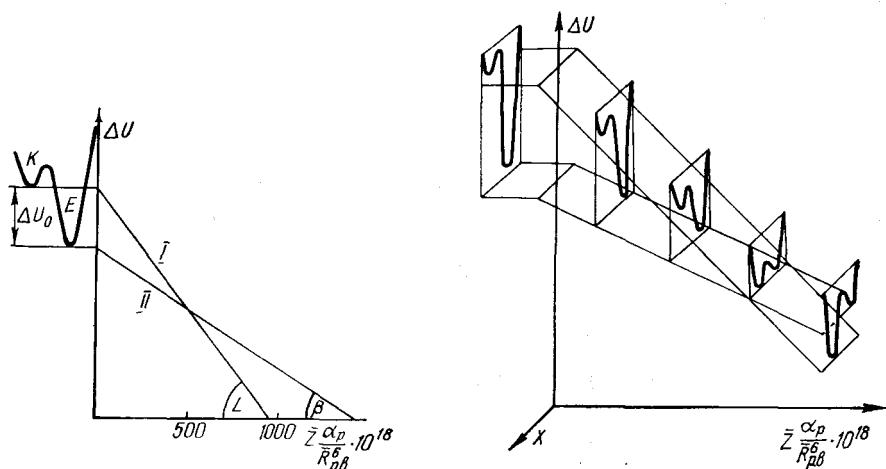


Рис. 1. Зависимость энергий двух состояний К и Е в кето-енольной таутомерии от параметра $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p,b}^6$: I — $\operatorname{tg} \alpha = \frac{3}{2} \frac{I_p \cdot I_K}{I_p + I_K} \alpha_K + \mu_K^2$; II — $\operatorname{tg} \beta = \frac{3}{2} \frac{I_p \cdot I_E}{I_p + I_E} \alpha_E + \mu_E^2$.

Рис. 2. Зависимость кривой потенциальной энергии кето-енольной таутомерии от параметра $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p,b}^6$. Ось X указывает направление перехода от енола к кетону.

энергии К и Е соответственно. Рис. 2 дополняет рис. 1, показывая изменение формы кривой потенциальной энергии системы (I) в трехмерной системе координат.

Уравнения (5) и (6) и графики, приведенные на рис. 1 и 2, позволяют предсказать зависимость изменения энергии ΔU системы (I)

Таблица 2

Значения $\lg K_T$ ацетоуксусного эфира и отношение $\eta = D_E/D_K$ в различных растворителях

Номер растворителя	Растворитель	$\lg K_T$	η	Номер растворителя	Растворитель	$\lg K_T$	η
1	Гептан	0,12	0,66	11	Хлороформ	-1,04	0,95
2	Гексан	-0,06	0,68	12	Диоксан	-1,06	0,00
3	Циклогексан	-0,12	0,68	13	Метанол	-1,12	1,01
4	CCl ₄	-0,23	0,70	14	Этилбензол	0,20	0,59
5	Дизтиловый эфир	-0,48	0,81	15	n-Ксиол	-0,06	0,65
6	Толуол	-0,58	0,85	16	Нонан	0,10	0,60
7	Бензол	-0,66	0,86	17	Изобутилхлорид	-0,18	0,68
8	Изобутанол	-0,72	0,83	18	Тетрахлорэтилен	-0,24	0,71
9	Пропанол	-0,85	0,92	19	Этиленгликоль	-0,88	0,93
10	Этанол	-0,85	0,92	20	Нитрометан	-1,38	1,10
				21	Хлорбензол	-1,68	1,20

от параметров структуры растворов (\bar{z} и $\bar{R}_{p.v}$) и характеристик молекул растворителя и растворенного вещества (I , a , μ). Из уравнений (2) и (5) следует, что

$$pK_T \approx \bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p.v}^6, \quad (7)$$

а из уравнений (2) и (6) для серии полярных растворителей

$$pK_T \approx \bar{z}\mu_p^2/\bar{R}_{p.v}^6. \quad (8)$$

Для проверки зависимостей (7) и (8) нами было исследовано равновесие (1) в ряду подобранных растворителей, не использовавшихся исследователями ранее (см. табл. 1).

В качестве экспериментального метода определения K_T выбрана ИК-спектроскопия, поскольку большая часть данных в литературе получена именно этим методом. Очистку АУЭ и растворителей проводили по методикам, описанным в ра-

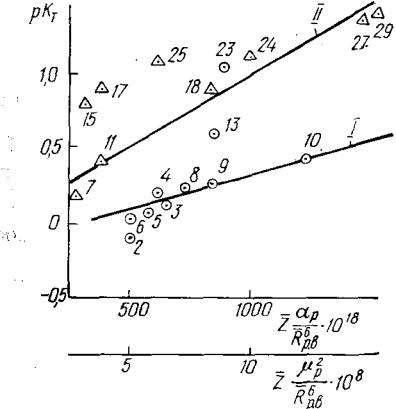


Рис. 3 Зависимость pK_T кето-енольной тautомерии ацетоуксусного эфира от параметров $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p.v}^6$ (I) и $\bar{z}\mu_p^2/\bar{R}_{p.v}^6$ (II) (масштаб для кривой II дан в скобках). Арабские цифры соответствуют номерам растворителей в табл. 1.

боте [29]. ИК-спектры АУЭ в изучаемых растворителях измеряли на спектрофотометре UR-20. Концентрацию АУЭ изменяли в пределах $7 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для исследования использовали кюветы из NaCl и CaF₂ с толщиной поглощающего слоя 0,1 мм. Оптические плотности кетона и енола рассчитывали по методу базисной линии [30]. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Для определения констант равновесия методом ИК-спектроскопии необходимо знать коэффициенты молярного поглощения кетона и енола. Эти величины сильно зависят от природы растворителя, и их определение затруднено. Гораздо проще определять отношение оптических плотностей енола и кетона $\eta = D_E/D_K$ в данном растворителе. Измерив D_E и D_K в растворителях 1—13, значения K_T для которых известны, мы рассчитали значения η (табл. 2). Обнаружена линейная корреляция между $\lg K_T$ и η . Уравнение регрессии имеет вид

$$\lg K_T = -2,94\eta + 1,86 \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,921$.

Уравнение (9) использовали для определения $\lg K_T$ в растворителях 14—21 (табл. 2) по экспериментально определенным значениям η . По полученным значениям $\lg K_T$ и рассчитанным параметрам $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p.v}^6$ и $\bar{z}\mu_p^2/\bar{R}_{p.v}^6$ (методику расчета см. в работе [26]) строили графики зависимости $pK_T = f(\bar{z}\alpha_p/\bar{R}_{p.v}^6)$ и $pK_T = f(\bar{z}\mu_p^2/\bar{R}_{p.v}^6)$ (рис. 3). Как видно, подчинение зависимостям, вытекающим из уравнений (7) и (8), указывает на объемный характер полевого взаимодействия молекул в растворах. Отклонения наблюдаются лишь для растворителей, способных специфически взаимодействовать с молекулами АУЭ с образованием Н-связей (растворители 13, 15, 17, 23, 25). Подчинение pK_T зависимостям (7) и (8) в таких растворителях, как CCl₄, CS₂, тетрахлорэтилен, нитрометан, ацетонитрил, диэтиловый эфир и другие, ставит под сомнение необходимость предложений о существенной роли взаимодействия за счет частных диполей молекул или образования комплексов с АУЭ.

Объемный характер взаимодействия в изученных сериях растворителей не исключает того, что при низких температурах или больших,

чем у АУЭ, размерах таутомерных молекул, когда вращение молекул затруднено, и при взаимодействии диполь—диполь или диполь—наведенный диполь одна из возможных ориентаций молекул станет господствующей, а само взаимодействие локальным.

Таким образом, влияние универсального взаимодействия на константу равновесия кето-енольной таутомерии АУЭ в серии неполярных растворителей с близкими потенциалами ионизации и размером молекул может быть удовлетворительно оценено изменением величин $\bar{\alpha}_p/\bar{R}_{p,v}^6$, а в серии полярных растворителей с близкими поляризумостями молекул—величин $\bar{\mu}_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$. С возрастанием энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами АУЭ и растворителя, которое характеризуется возрастанием параметров $\bar{\alpha}_p/\bar{R}_{p,v}^6$ и $\bar{\mu}_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$, равновесие кето-енольной таутомерии АУЭ смещается в сторону более полярной кетоформы.

1. Бугаевский А. А. Расчет химических равновесий в растворе.— Харьков : Вища шк., 1980.—135 с.
2. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л. : Химия, 1973.—376 с.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М. : Мир, 1973.—691 с.
4. Bankowska Z., Bukiowski P., Urbanski B. Enolizacja α,γ- i γγ-dwuchloroacetylooctanu etylu rogośnianie z acetyloloctanem i innymi jego chloropochodnymi.— Roczn. chem., 1970, 44, N 7/8, s. 1481—1493.
5. Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений / О. Я. Нейланд, Я. П. Стадынь, Э. А. Сименыш и др.— Рига: Зинатне, 1977.—448 с.
6. Myrthy A. S. N., Balasubramanian A., Rao C. N. R. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria.— Can. J. Chem., 1962, 40, N 12, p. 2267—2271.
7. К вопросу о трансенолизации / М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов и др.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 10, с. 2682—2692.
8. Zelensky Y. Study of mechanism of cathodic reduction of some indone ketoisonitrosoderivatives.— Collect. Czech., 1970, 32, N 3, p. 644—648.
9. Ерастов О. А., Игнатьева С. Н. О влиянии растворителя на равновесие гетеролитических кетоэфиров.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 5, с. 1309—1313.
10. Zacharova-Kalavská D., Perjessy A., Zelensky J. Electroreduction der Enolat-anionen des 2-Acetyl- und 2-Benzoyl-1,3-indondions.— Collect. Czech., 1971, 36, N 11, S. 2712—2716.
11. Dawber I. C., Crane M. M. Keto-enol tautomerization.— J. Chem. Educ., 1967, 44, N 3, p. 150—152.
12. Rogers M. T., Burdett J. Z. Keto-enol tautomerism in β-dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy.— Can. J. Chem., 1965, 43, N 5, p. 1516—1526.
13. Spenser J. W., Hombol E. S. Krishnamouli et al. Solvent effects on the tautomeric equilibrium of 2,4-pentandione.— Can. J. Chem., 1982, 60, N 10, p. 1178—1182.
14. Фиалков Ю. Я. Соотносительное влияние диэлектрической проницаемости и энергии сольватации на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново : Иванов. хим.-технол. ин-т, 1978, с. 138—146.
15. Барваши В. А., Попович О. Т., Фиалков Ю. Я. Метрическое уравнение двойной жидкой системы ассоциированный — неассоциированный компонент с универсальными взаимодействиями.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, 25, № 10, с. 1234—1237.
16. Фиалков Ю. Я., Гумак В. Л. Влияние диэлектрической проницаемости на характеристики равновесий в растворах.— Журн. физ. химии, 1979, 53, № 4, с. 885—887.
17. Некоторые особенности влияния полярности среды на обратимую реакцию взаимодействия бутилакетата с перекисью водорода / Г. А. Чалабиев, М. М. Гусейнов, И. Р. Ахвердиев и др.— Там же, 1980, 54, № 8, с. 2101—2104.
18. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрейбер В. М. Поверхности потенциальной энергии и переход протона в системах с водородными связями.— В кн.: Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова. М. : Наука, 1981, с. 212—254.
19. Nady O. B., Porbhoor B. Quantitative evaluation of solvent-solute interaction by competitive preferential solvation theory.— Bull. Magn. Reson., 1981, 2, N 1—4, p. 318—320.
20. Mayer V. Eine semiempirische Gleichung zur Beschreibung des Lösungsmittelleinflusses auf statische und Reaktionen.— Monatsh. Chem., 1978, 109, N 2, S. 421—433.
21. Пряхин А. Н. Статистическая теория равновесных свойств растворов.— Журн. физ. химии, 1980, 54, № 6, с. 1484—1488.
22. Пряхин А. Н. Молекулярно-статистическая теория изучения взаимодействий в растворах.— Там же, № 9, с. 2413—2415.
23. Пряхин А. Н. О молекулярно-статистической теории равновесных свойств растворов.— Там же, 1981, 55, № 4, с. 973—976.
24. Бульчев В. П., Соколов Н. Д. Состояние квантовохимической теории водородной связи.— В кн.: Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова. М. : Наука, 1981, с. 10—29.
25. Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ.— М. : Наука, 1983.—152 с.

26. Преждо В. В., Дегтярева Л. И., Луцкий А. Е. Межмолекулярное полевое взаимодействие в растворах и эффективный дипольный момент молекул. I. Неполярные растворители.— Журн. общ. химии, 1981, 51, № 4, с. 927—933.
27. Преждо В. В., Тарасова Г. В., Иванова А. В. Межмолекулярное полевое взаимодействие в растворах и эффективный дипольный момент молекул. 2. Новый экстраполяционный метод определения дипольных моментов.— Там же, 1983, 53, № 2, с. 406—410.
28. Hirschfelder J., Curtiss Ch., Bird R. B. Molecular theory of gases and liquids.— New York: John Wiley, 1954, p. 24—30.
29. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии.— М.: Мир, 1966.—751 с.
30. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе.— М.: Мир, 1964.—287 с.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 08.05.84

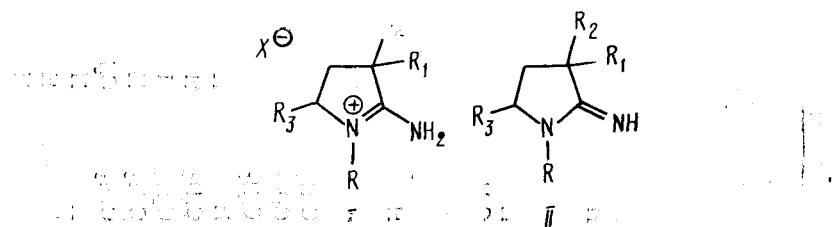
УДК 547.743.1

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИИ 1R-2-ИМИНОПИРРОЛИДИНОВ

В. А. Kovtunenko, Л. В. Солов'yonok, A. K. Tyltin, A. B. Turov, F. S. Babichov

Продолжая изучение солей 2-амино- Δ^1 -пирролиния [1], в настоящей работе мы синтезировали 1R-2-иминопирролидины и исследовали их свойства. В литературе имеются весьма ограниченные сведения о химических и физических свойствах 1R-2-иминопирролидинов, хотя некоторые из них обладают высокой биологической активностью [2].

При действии щелочей на растворы солей 2-амино- Δ^1 -пирролиния (I) с высокими выходами можно получить бесцветные кристаллические вещества с невысокими температурами плавления. На основании данных элементного анализа, ПМР, ИК- и УФ-спектров им следует приписать строение 2-иминопирролидинов II (табл. 1). В их ИК-спектрах проявляются интенсивные колебания при 1620—1650 cm^{-1} , относящиеся к экзоциклической двойной связи C=N (табл. 2), тогда как у солей I колебания эндоциклической связи C=N наблюдаются при более высоких частотах.



Кроме того, нами идентифицированы известные из литературных данных [3] колебания пирролидинового кольца 1280—1290 и 1050—1070 cm^{-1} и колебания при 1305—1320 cm^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ в пятивалентных циклах [4]. Валентные колебания связи =N—H проявляются в спектрах иминопирролидинов в виде узкого пика при 3285—3310 cm^{-1} , причем частота колебания весьма четко зависит от характера замещения в пирролидиновом цикле. Интересной особенностью обладают УФ-спектры иминопирролидинов II: будучи сняты в спирте, они в точности повторяют спектр поглощения соответствующих им солей I. Если же в кювету с исследуемым иминопирролидином добавить каплю аммиака или щелочи, спектр существенно изменится: вместо нечетко выраженного перегиба в области 230—235 нм и плавного падения поглощения вплоть до 290 нм, характерного для солей I [1], проявляются две четкие полосы поглощения в области 207—212 нм ($\lg \epsilon = -4,2$ — $-4,4$) и 255—263 нм ($\lg \epsilon = -4,0$) (см. табл. 2). Такое поведение оснований иминопирролидинов в растворе спирта можно объяснить их сильными основными свойствами: в присутствии соединения II спирт выступает как кислота, и УФ-спектр фиксирует поглощение света не ос-