





Рис. 1. Спектры поглощения пиперидина в области 52 000—35 000 см<sup>-1</sup>. *a* — при  $D_{50000}=0,65$ : *I* — суммарная кривая поглощения смеси инвертомеров, *II* — линия 100% пропускания при равных концентрациях пиперидина в кюветах и  $\Delta T=0^\circ$ ; *III* — разностный спектр пропускания кювет с веществом при  $\Delta T=170^\circ \text{C}$ ; *б* — при  $D_{45000}=0,85$ : *I*, *II* — то же, что на рис. 1*a*, *III* — разностный спектр пропускания кювет с веществом при  $\Delta T=90^\circ \text{C}$ , *IV* — при  $\Delta T=140^\circ$ , *V* — при  $\Delta T=140^\circ$ , записанная в растянутом по вертикали масштабе

лево избыточным поглощением  $\Delta n$  молекул стабильного инвертомера *e*, а все, что ниже прямой — избыточным поглощением более энергоемкого инвертомера *a*.

Главный вывод, который можно сделать на основании рис. 1, состоит в том, что спектры инвертомеров не тождественны. Полоса с  $\nu_{\text{max}}=$

$=50\,000\text{ см}^{-1}$  относится к разрушенному переходу в инвертомере  $e$ , а полоса с  $\nu_{\max}=46\,000\text{ см}^{-1}$  — к аналогичному переходу в инвертомере  $a$ . Вероятности этих переходов почти одинаковы, так как одинаковы площади под соответствующими полосами, и одинаково число частиц  $\Delta n$ , вызвавшее их появление. Возможна грубая оценка относительных количеств инвертомеров в равновесной смеси. Если принять, что  $\epsilon_{\max}^e/\epsilon_{\max}^a=1$ , то из анализа спектра поглощения равновесной смеси при  $30^\circ\text{С}$  следует, что в то время как оптическая плотность, соответствующая максимуму полосы  $e$ , равна единице, оптическая плотность при  $46\,000\text{ см}^{-1}$  не превышает 0,25. Имея в виду, что на частоте  $46\,000\text{ см}^{-1}$  может иметься некоторый вклад в оптическую плотность за счет поглощения инвертомера  $e$ , можно утверждать, что инвертомера  $a$  в равновесной смеси при  $30^\circ$  находится не более 20%.

Обсуждаемые полосы соответствуют, по-видимому, ридберговским переходам  $n \rightarrow 3S$  в инвертомерах. Это следует из того, что ни одна из них не модулирована колебательной структурой, принадлежащей тому же инвертомеру. Колебательная серия с периодом  $640\text{ см}^{-1}$  и началом около  $43\,000\text{ см}^{-1}$ , видимая на фоне полосы с  $\nu_{\max}=46\,000\text{ см}^{-1}$ , соответствующей поглощению инвертомера  $a$ , принадлежит инвертомеру  $e$ , так как ее пики ориентированы в сторону возрастания пропускания. Еще один запрещенный переход инвертомера  $e$  дает колебательную структуру с основным периодом  $646\text{ см}^{-1}$  и началом у  $38\,731\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 16). Пики этой серии также ориентированы в сторону увеличения пропускания. Таким образом, инвертомер  $e$  имеет один немодулированный разрешенный переход ( $\nu_{\max}=50\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\max}=2 \cdot 10^3$ ) и два запрещенных перехода с колебательной структурой, начинающейся у  $43\,000$  и  $38\,731\text{ см}^{-1}$ . Инвертомер  $a$  имеет один немодулированный разрешенный переход ( $\nu_{\max}=46\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\max}=2 \cdot 10^3$ ) и по крайней мере один запрещенный переход между  $43\,000$  и  $36\,000\text{ см}^{-1}$ . Запрещенными являются  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы. Основная чистота модуляции, по-видимому, соответствует полностью симметричному (пульсационному) колебанию цикла в возбужденном состоянии (<sup>2</sup>). Интенсивность запрещенного перехода у  $e$  значительно меньше таковой у  $a$ . Это означает, что хотя в обоих случаях в составе  $n$ -орбитали преобладает  $P$ -характер (запрещен  $n \rightarrow \sigma^*$ -переход и разрешен  $n \rightarrow 3S$ -переход), доля  $S$ -характера у инвертомера  $a$  несколько больше, чем у  $e$ .

Приняв за меру концентрации  $e$  оптическую плотность  $D_{50\,000}$ , а за меру концентрации  $a$   $D_{46\,000}$  на суммарной кривой и, считая  $\epsilon_{50\,000}^e = \epsilon_{46\,000}^a$ , мы построили зависимость  $\ln(D_{50\,000} - \Delta D/D_{46\,000} + \Delta D)$  от  $1/T$ . Наклон ее дает величину  $\Delta H = 0,46 \pm 0,04$  ккал/моль, что практически совпадает с другими определениями (<sup>4</sup>). Это обстоятельство дает уверенность в том, что оптические плотности  $D_{50\,000}$  и  $D_{46\,000}$  обусловлены в основном поглощением инвертомеров  $e$  и  $a$  соответственно. Поскольку  $\Delta H$  мало, разница в заселенностях инвертомеров обусловлена преимущественно энтропийным множителем. Мы обращаем внимание на то, что очевидных преимуществ (в смысле вероятности состояния) инвертомер  $e$  не имеет. Нам представляется важным также то, что при незначительной (0,02 эв) разнице в полных энергиях инвертомеров разница в энергии переходов, являющихся первыми членами ридберговских серий, велика (0,5 эв, т. е. по крайней мере на порядок выше). Вполне возможно, что эти серии сходятся к различным потенциалам ионизации. Нужно ожидать меньшего потенциала ионизации инвертомера  $a$ . Кроме того он, несомненно, обладает более высокой поляризуемостью, чем  $e$  из-за большего вклада ( $\sum f_i/\nu_i^2$ ) в поляризуемость от длинноволновых переходов. Обогащение смеси инвертомером  $a$  должно увеличивать основность пиперидина. Расчет идеали-

зированных тетраэдрических моделей инвертомеров по р.м.х. приводит к разнице в потенциалах ионизации порядка 1,0 эв (<sup>5</sup>). Расчет по CNDO/2 с теми же параметрами дает величину разницы 0,7 эв.

Институт химических наук  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
29 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> *L. W. Pickett, M. E. Cornig et al.*, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 1618 (1953).  
<sup>2</sup> *S. Nath, G. D. Baruah, R. S. Singh*, Indian J. Pure Appl. Phys., v. 10, 490 (1972).  
<sup>3</sup> *J. M. Lehn*, Topics in Current Chemistry, v. 15, Heidelberg, 1970, p. 311. <sup>4</sup> *R. W. Baldock, A. R. Katritzky*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1970. <sup>5</sup> *В. З. Габдракинов, А. Махмедов и др.*, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 1, 26 (1973).