

Майму ЛЕХТВЕЕР, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Инфракрасные спектры циклопентеновых углеводородов изучены весьма недостаточно. Так, в литературе описаны спектры лишь 1-, 3-, 4-метил- и 1-, 3-, 4-этил-1-циклопентенов. Эти данные не позволяют проводить надежную идентификацию высших членов этого гомологического ряда. В настоящей работе систематически исследовались 1- и 3-*n*-алкил-1-циклопентены до C_{13} . С целью выяснения влияния структуры боковой цепи на характер ИК-спектра были изучены 1- и 3-замещенные циклопентены с изоалкильными (C_3-C_5), аллильным, фенильным и бензильным заместителями.

В спектрах исследованных соединений (таблица) имеются полосы, соответствующие антисимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) валентным колебаниям метильных и метиленовых групп: 2967—2950 ($\nu_{as} CH_3$), 2938—2927 ($\nu_{as} CH_2$), 2876—2870 ($\nu_s CH_3$) и 2858—2848 cm^{-1} ($\nu_s CH_2$). Колебания этих значений — не более, чем $\pm 9 cm^{-1}$.

Интенсивные полосы поглощения при 1468—1462 cm^{-1} обусловлены антисимметричными (δ_{as}) деформационными колебаниями метильных и метиленовых групп и при 1384—1373 cm^{-1} — симметричными (δ_s) деформационными колебаниями метильных групп.

Изопропильная группа дает очень четкое расщепление симметричных деформационных колебаний метильной группы [1—5]. Так, при наличии в молекуле изопропильной группы в спектре имеются полосы при 1384—1380 и 1367—1364 cm^{-1} (1-изоалкилциклопентены) и при 1383, 1367—1366 cm^{-1} (3-изоалкилциклопентены).

Для группы $(CH_3)_2CH$ характерно также поглощение при 1178—1168 и 1208—1206 cm^{-1} (1-изоалкилциклопентены) и 1180—1170 и 1210—1205 cm^{-1} (3-изоалкилциклопентены).

Наличие двойной связи подтверждается появлением полос поглощения в областях 1650 и выше 3000 cm^{-1} .

Аналогично тризамещенным этиленам ($RHC=CR'R''$) 1-алкил-1-циклопентены имеют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\nu=C-H$ циклопентенового кольца, при 3047—3044 cm^{-1} и 3-алкил-1-циклопентены (подобно дизамещенным этиленам $RHC=CHR'$, *cis*-конфигурация) при 3058—3056 cm^{-1} , а 1- и 3-аллилциклопентены, соответственно, — при 3050 и 3058 cm^{-1} (таблица).

Частоты поглощения при 3082—3080 и 3008, 3000 cm^{-1} в аллилциклопентенах соответствуют валентным колебаниям $=C-H$ винильной группы заместителя. Таким образом, наличие частот поглощения при 3058, 3050 и 3082—3080 cm^{-1} указывает на присутствие двух различных типов двойной связи в молекулах аллилциклопентенов.

Частоты поглощения 1- и 3-замещенных циклопентенов C₆—C₁₃

Заместитель и его положение (чистота, %)	Частота, см ⁻¹																																																	
	2																																																	
1																																																		
1-Этил (99,9)	593	645	820	860	888	905	946	973	1027	1053	1078	1084	1134	1160	1182	1206	1235	1273	1295	1311	1324	1341	1376	1444	1461	1653	2730	2848	2870	2895	2938	2957	2967	3046	3055															
1-Аллил (99,9)	634	714	751	805	819	913	962	996	1027	1038	1067	1093	1130	1150	1176	1205	1225	1263	1285	1297	1340	1350	1412	1428	1443	1468	1550	1560	1646	1716	1727	1831	2849	2870	2897	2930	2954	2980	3008	3050	3082									
1-н-Пропил (99,5)	670	743	815	856	896	910	950	1032	1076	1090	1133	1153	1182	1205	1235	1262	1280	1295	1317	1330	1378	1440	1455	1463	1621	1652	2736	2847	2873	2900	2933	2958	3047																	
1-н-Бутил (98,0)	605	667	730	746	820	873	900	930	953	1034	1084	1101	1132	1153	1180	1207	1234	1248	1262	1295	1315	1340	1377	1445	1453	1465	1627	1654	2590	2670	2735	2848	2860	2875	2900	2930	2958	3046												
1-н-Пентил (99,0)	667	730	815	844	890	904	943	967	982	1037	1075	1090	1105	1132	1153	1185	1208	1258	1275	1294	1317	1338	1377	1450	1465	1623	1653	2670	2733	2851	2860	2874	2900	2929	2958	3045														
1-н-Гексил (99,0)	670	726	804	818	860	893	908	947	968	1000	1025	1038	1077	1093	1110	1131	1151	1181	1208	1263	1275	1295	1316	1340	1377	1445	1455	1465	1654	2668	2733	2855	2873	2900	2929	2957	3045													
1-Фенил (99,2)	632	670	695	815	839	890	908	959	980	1003	1039	1074	1104	1133	1158	1184	1210	1247	1267	1296	1327	1342	1381	1447	1496	1576	1600	1628	1665	1695	1708	1730	1747	1778	1800	1818	1857	1874	1890	2847	2869	2895	2932	2955	3027	3033	3050	3058	3082	3105
1-Бензил (95,0)	700	719	740	758	812	830	890	915	927	967	1005	1032	1039	1110	1128	1156	1182	1208	1258	1296	1325	1337	1343	1358	1385	1435	1445	1455	1470	1497	1547	1588	1606	1653	1718	2850	2870	2899	2930	2954	3006	3032	3067	3089	3110					
1-н-Октил (95,0)	725	795	820	855	892	905	948	1032	1110	1118	1132	1153	1172	1208	1228	1260	1297	1317	1342	1355	1370	1378	1445	1455	1467	1654	1720	1740	2858	2876	2900	2930	2960	3047																
1-Изопропил (99,9)	612	698	767	810	891	909	920	948	960	1018	1035	1071	1100	1118	1133	1178	1208	1251	1296	1308	1343	1364	1380	1450	1468	1649	2582	2654	2732	2754	2849	2872	2895	2932	2962	3045	3057													
1-Изобутил (99,7)	789	830	855	896	910	924	952	1036	1090	1105	1113	1133	1155	1168	1206	1218	1264	1283	1297	1328	1343	1367	1384	1440	1455	1465	1620	1653	2850	2872	2903	2932	2957	3047																
1-Изопентил (99,8)	763	797	815	862	888	903	920	940	953	977	1038	1094	1110	1118	1132	1168	1207	1242	1264	1295	1314	1339	1366	1383	1453	1468	1626	1654	1682	1724	2722	2732	2763	2850	2871	2932	2957	3044												
3-Метил (99,9)	720	847	896	937	958	983	1053	1081	1095	1119	1180	1198	1240	1280	1293	1313	1353	1373	1440	1457	1613	1652	1683	2718	2854	2869	2910	2930	2958	3056																				
3-Этил (99,9)	718	850	912	936	964	982	1013	1028	1063	1094	1172	1198	1250	1262	1286	1313	1340	1360	1377	1440	1462	1618	1653	2735	2855	2877	2926	2935	2961	3056	3220																			
3-Аллил (99,9)	620	665	722	775	848	878	912	994	1030	1052	1105	1163	1182	1214	1246	1282	1295	1307	1327	1358	1415	1439	1457	1614	1642	1828	2852	2865	2905	2920	2950	2980	3000	3058	3080	3218	3272													
3-н-Пропил (99,7)	613	718	738	820	841	868	895	915	937	966	972	986	993	1027	1042	1070	1110	1168	1204	1226	1250	1281	1310	1359	1377	1441	1455	1463	1614	1652	2733	2850	2863	2874	2900	2928	2959	3056												
3-н-Бутил (99,9)	613	718	858	894	913	924	960	976	1034	1058	1080	1098	1113	1164	1180	1207	1238	1270	1286	1314	1359	1377	1444	1455	1463	1614	1650	2640	2673	2733	2853	2875	2927	2958	3056															

1	2																
3-н-Пентил (98,7)	615	720	840	870	900	912	936	947	962	978	1012	1030	1040	1062	1077	1101	
	1115	1176	1198	1228	1267	1283	1300	1313	1360	1377	1410	1455	1464	1615			
	1651	2720	2735	2854	2875	2926	2958	3057									
3-н-Гексил (99,5)	615	718	787	852	899	913	936	954	974	990	1022	1035	1055	1068	1102	1115	
	1161	1183	1200	1220	1250	1260	1284	1310	1360	1377	1443	1464	1614	1652			
	2675	2720	2734	2856	2875	2927	2958	3057	3212								
3-Фенил (99,2)	621	637	667	699	725	757	824	842	904	915	938	966	986	1011	1031	1051	1076
	1106	1145	1155	1180	1204	1259	1286	1297	1316	1335	1353	1382	1441	1452			
	1493	1545	1585	1602	1660	1745	1804	1870	1882	1947	1960	1986	2852	2866			
	2900	2933	2942	2958	3004	3028	3059	3082									
3-Изопропил (99,9)	682	722	830	882	912	938	953	963	983	1018	1047	1090	1100	1128	1162		
	1180	1205	1257	1263	1288	1320	1328	1336	1366	1383	1440	1454	1467	1614			
	1653	2580	2620	2645	2725	2730	2762	2852	2874	2914	2935	2959	3058				
3-Изопентил (99,9)	615	718	773	813	844	863	912	930	936	974	1014	1047	1067	1103	1130	1170	
	1210	1242	1273	1285	1318	1338	1360	1367	1383	1440	1455	1466	1614	1650			
	2730	2852	2873	2925	2958	3056											

Валентным колебаниям двойной связи $C=C$ соответствует полоса поглощения при $1654-1649\text{ см}^{-1}$ — 1-алкил-1-циклопентены, при $1654-1649$ и 1614 см^{-1} — 3-изомеры. В спектре 1-аллил-1-циклопентена имеется сильная полоса поглощения при 1646 и у 3-изомера при 1642 см^{-1} .

Неплоские деформационные колебания δ групп $=CH_2$ и $=CH$ лежат в области $1000-700\text{ см}^{-1}$ [5]. Частота поглощения при 1830 см^{-1} в ИК-спектрах аллилциклопентенов является, очевидно, обертоном полосы поглощения при 912 см^{-1} ($\delta=CH$).

Известно, что присутствие ароматической группы обнаруживается по полосам поглощения около 3030 и в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$, а характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 см^{-1} . Поглощения в области $2000-1660\text{ см}^{-1}$ характерны для различных типов замещения [1-5]. Значит, полоса поглощения при частоте 3032 см^{-1} (1-бензил-1-циклопентен) относится к валентным колебаниям ароматической $C-H$ -связи ($\nu\text{ }C-H$ аром.) и частоты поглощения при 3006 , 3065 , 3085 см^{-1} — к колебаниям $=CH$ циклопентенового кольца. Частоты поглощения при 1606 , 1585 , 1497 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu C=C$ бензольного кольца и при 1453 см^{-1} — к скелетному колебанию бензольного кольца. В области $1200-1000\text{ см}^{-1}$ лежат плоские деформационные колебания бензольного кольца. Колебания при частотах $747-737\text{ см}^{-1}$ в спектре 1-бензил-1-циклопентена можно отнести к неплоским деформационным колебаниям ($\delta C_{Ar}H$).

По приведенным ИК-спектрам можно определить структуру соединения и качественный состав веществ.

ИК-спектры снимались в области $3300-590\text{ см}^{-1}$ на спектрометре UR-20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
2. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических молекул. М., 1965.
3. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
5. Holly, S., Sohag, P. Absorption spectra in the infrared region. Budapest, 1975.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XI 1977

Maimu LEHTVEER, Silvia RANG, O. EISEN

TSÜKLOPENTEENIDE INFRAPUNASED SPEKTRID

Artiklis on esitatud 1- ja 3-asendatud tsüklopenteenide infrapunaste spektrite uurimise ja interpreteerimise tulemused. Asendajatena on kasutatud *n*-alküül- (C_1-C_8), isoalküül- (C_3-C_5), allüül-, fenüül- ja bensüülrühmi.

Maimu LEHTVEER, Silvia RANG, O. EISEN

INFRARED SPECTRA OF CYCLOPENTENES

The infrared spectra of C_6-C_{13} 1- and 3-substituted cyclopentenes with C_1-C_8 *n*-alkyl, C_3-C_5 isoalkyl, allyl, phenyl and benzyl substituents are investigated and analyzed.