

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 C₁₃. С целью выяснения влияния структуры боковой цепи на характер ИК-спектра были изучены 1- и 3-замещенные циклопентены с изоалкильными (C₃—C₅), 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 (ν_{as} CH₃), 2938—2927 (ν_{as} CH₂), 2876—2870 (ν_s CH₃) и 2858—2848 cm^{-1} (ν_s CH₂). 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 (CH₃)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 $\nu=C-H$ 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.

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., Sohar, 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.