

Ю. ЭЙЗЕН, С. РАНГ, В. КАСК, О. ЭЙЗЕН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОвого РЯДА

Сообщение первое

Исследование различных физико-химических и спектральных свойств олефиновых углеводородов представляет большой интерес с точки зрения органической и аналитической химии.

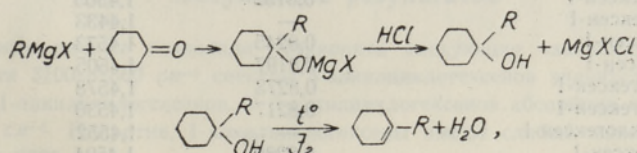
При определении состава крекинг-бензинов необходимы многочисленные данные о физико-химических и спектральных свойствах присутствующих в них углеводородов. Однако если по парафиновым, нафтеновым и ароматическим углеводородам таких данных сравнительно много, то по олефиновым углеводородам их совершенно недостаточно.

В литературе имеется немного данных об инфракрасных спектрах циклогексеновых углеводородов. В частности опубликованы спектры следующих из них: 1-метил-, 1-этил-, 3-метил-, 3-этил-, 3-изопропил-, 4-метил-, 4-этил-, 4-винил-, 4-изопропил- и 1-циклогексилциклогексен-1 [1-4].

В настоящей статье приводятся некоторые новые данные об инфракрасных спектрах моноалкилциклогексенов $C_7 - C_{10}$.

Экспериментальная часть

Синтез моноалкилциклогексенов. Синтез 1-алкилциклогексеновых углеводородов протекал по схеме

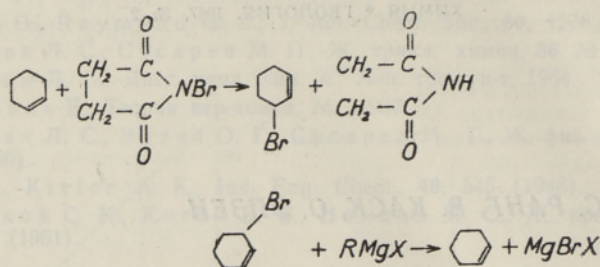


где R — алкиловый радикал (метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил- и изобутил); X — галоген.

Реактив Гриньяра был приготовлен из соответствующего бромистого алкила. К реактиву Гриньяра добавляли в течение 4—6 ч растворенный в эфире циклогексанон, предварительно высушенный и перегнанный.

Полученные сырые продукты перегоняли в вакууме. Синтезированные спирты дегидроксилировали следующим образом: 1-этил-, 1-пропил- и 1-изопропилгексанола перегонялись в присутствии 1,5 г йода при нормальном давлении на 1,5-метровой колонке Вигре. 1-Бутил- и 1-изоамилциклогексанола дегидроксилировались в присутствии йода в процессе простой перегонки. Для дегидратации 1-метилциклогексанола и 1-изобутилциклогексанола использовалась щавелевая кислота.

3-Алкилциклогексены были синтезированы по следующей схеме:



Бромирование циклогексена осуществлялось путем кипячения в течение 5—18 ч с N-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде, без катализатора.

Выход колебался в пределах 37—57%.

3-Алкилциклогексены готовились по реакции Гриньяра из 3-бромциклогексена и соответствующего алкилбромиды.

Согласно данным литературы, большое значение имеет порядок добавления реактивов. Установлено, что больший выход продуктов и более высокая их чистота получаются при добавлении реактива Гриньяра к 3-бромциклогексену. Выход продуктов зависит от характера применяемого алкилового радикала и уменьшается в следующем порядке: первичный > вторичный > третичный алкилрадикал. Реакция проводилась при температуре кипения эфира. Порядок добавления реактивов играет решающую роль лишь для синтеза алкилциклогексенов с разветвленной боковой цепью.

Полученные углеводороды сушились, кипятились над металлическим натрием для удаления непрореагировавших бромидов и перегонялись. Чистота полученных продуктов проверялась газохроматографически. Данные об очистке полученных соединений методом препаративной газовой хроматографии будут изложены в специальном сообщении. Характеристика полученных углеводородов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения физических констант циклогексеновых углеводородов

Углеводород	Удельный вес, d_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Чистота соединения, %
1-Метилциклогексен-1	0,8132	1,4505	99,9
3-Метилциклогексен-1	—	1,4433	99,8
1-Этилциклогексен-1	0,8245	1,4573	99,9
3-Этилциклогексен-1	0,8197	1,4505	99,7
1-Пропилциклогексен-1	0,8273	1,4578	99,9
3-Пропилциклогексен-1	0,8217	1,4530	99,8
3-Изопропилциклогексен-1	—	1,4552	99,8
1-Бутилциклогексен-1	0,8280	1,4594	99,6
3-Бутилциклогексен-1	0,8298	1,4570	99,8
1-Изобутилциклогексен-1	0,8186	1,4553	96,0
3-Изобутилциклогексен-1	0,8131	1,4539	99,2

Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры были сняты со значениями волновых чисел 3050—400 см^{-1} на спектрофотометре UR-10 с оптикой из фтористого лития, хлористого натрия и бромистого калия.

При измерении абсорбции в спектральной области 3050—2800 и 1950—400 см^{-1} применялось чистое неразбавленное вещество с толщиной слоя соответственно 0,005 и 0,02 мм.

Для калибровки спектрофотометра использовался полистирол.

Результаты анализа приведены в табл. 2 и спектры полученных углеводородов — на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Абсорбционные максимумы циклогексенов

Углеводород	Волновые числа, отвечающие абсорбционным максимумам, $см^{-1}$																		
1-Метилциклогексен-1	437	496	620	761	795	818	859	893	918	966	1021	1050	1087	1141	1155				
	1179	1241	1268	1308	1340	1375	1440	1444	1450	1593	1677	1713	1944						
	2663	2837	2847	2880	2898	2925	2967	3006	3044										
1-Этилциклогексен-1	468	523	535	612	617	739	751	781	802	812	833	838	852	893	912	918	934		
	944	984	1007	1035	1043	1052	1075	1093	1109	1138	1157	1179	1238						
	1269	1308	1327	1342	1372	1382	1440	1449	1459	1673	1724	2663	2839	2860					
	2880	2891	2926	2963	3001	3047													
1-Пропилциклогексен-1	463	513	533	610	640	742	745	756	785	799	826	854	869	883	894	919	963	1038	
	1062	1097	1135	1155	1174	1241	1267	1279	1305	1333	1345	1377	1439	1450	1459				
	1668	1715	2663	2835	2853	2873	2891	2928	2955	2997	3044								
1-Бутилциклогексен-1	535	547	611	640	732	744	764	790	801	831	852	866	905	921	940	944	961	1044	
	1073	1101	1137	1157	1175	1242	1268	1310	1342	1378	1440	1450	1458	1467	1670				
	1721	1740	2663	2672	2737	2839	2860	2875	2928	2955	2998								
1-Изопропилциклогексен-1	461	544	607	747	800	835	842	884	918	959	1033	1044	1076	1093	1113	1138			
	1189	1241	1268	1288	1307	1323	1358	1378	1437	1447	1459	1464	1642						
	1665	1682	1711	1721	2654	2837	2859	2876	2894	2929	2958	3053							
1-Изобутилциклогексен-1	448	465	518	534	644	754	772	792	812	841	854	877	917	938	972	1042	1069	1102	
	1113	1137	1167	1177	1226	1241	1267	1284	1307	1333	1345	1365	1381	1438	1445				
	1461	1668	2654	2837	2860	2870	2889	2908	2924	2948	2999	3040							
3-Метилциклогексен-1	448	464	532	666	671	700	719	780	787	843	855	892	956	971	985	1032	1057	1095	
	1109	1116	1144	1179	1207	1223	1255	1292	1311	1339	1369	1395	1436	1448	1455				
	1651	1683	1828	1929	2572	2597	2635	2653	2674	2719	2795	2839	2855	2870					
	2880	2923	2951	3016	3061	3191													
3-Этилциклогексен-1	460	547	583	662	691	718	757	785	809	841	858	882	908	914	979	1007	1013	1028	
	1062	1108	1145	1177	1195	1225	1261	1287	1318	1338	1345	1375	1435	1449	1455				
	1467	1631	1652	1683	2651	2802	2839	2860	2877	2921	2931	2967	3020						
3-Пропилциклогексен-1	711	796	847	898	959	1027	1107	1116	1146	1222	1266	1310	1340	1372	1445				
	1630	1682	2842	2860	2873	2926	2957	3018											
3-Изопропилциклогексен-1	578	657	689	723	770	784	810	829	867	875	884	890	923	946	994	1010	1030	1058	
	1097	1121	1142	1165	1175	1197	1248	1265	1295	1319	1366	1382	1432	1446	1464				
	1619	1648	1686	1730	2658	2838	2862	2872	2933	2955	3018	3065							
3-Бутилциклогексен-1	462	532	592	664	674	696	718	773	808	848	863	871	891	910	933	944	951	1043	1055
	1075	1113	1138	1208	1252	1291	1315	1345	1382	1439	1452	1458	1472	1651	1693				
	1730	2663	2838	2858	2871	2929	2958	3018	3059										
3-Изобутилциклогексен-1	460	533	678	697	702	723	768	790	820	847	863	903	909	920	944	973	1010	1028	1045
	1060	1067	1127	1143	1168	1192	1225	1233	1250	1258	1274	1312	1336	1344	1365				
	1382	1436	1449	1467	1650	1663	1682	2659	2720	2840	2869	2916	2926	2952	3018				

Обсуждение результатов

Полученные данные позволили установить следующие закономерности.

В области $3100-2800\text{ см}^{-1}$ спектры 3-алкилциклогексенов значительно отличаются от спектров 1-алкилциклогексенов. У 3-алкилциклогексенов абсорбция наблюдается при 3060 и 3018 см^{-1} . Напротив, 1-алкилциклогексены имеют слабый максимум в области $3040-3053$ и 3000 см^{-1} .

Согласно данным литературы, ациклические углеводороды в области $3100-2800\text{ см}^{-1}$ имеют два абсорбционных максимума — при 2925 и 2855 см^{-1} . Первый из них характеризует асимметричное и второй — симметричное валентное колебание C—H метиленовой группы [5].

В настоящей работе были установлены абсорбционные максимумы в следующих областях: $2948-2967$, $2924-2928$, $2873-2880$, $2853-2860$ и $2837-2839\text{ см}^{-1}$ для 1-алкилциклогексенов и $2951-2958$, $2923-2930$, $2853-2860$ и $2838-2839\text{ см}^{-1}$ — для 3-алкилциклогексенов.

Таким образом, область спектра $3100-2800\text{ см}^{-1}$ позволяет устанавливать наличие и положение боковых цепей и циклогексенового кольца.

Третьим структурным элементом, дающим абсорбционные максимумы в указанной части спектра, является метильная группа, для которой характерно поглощение при

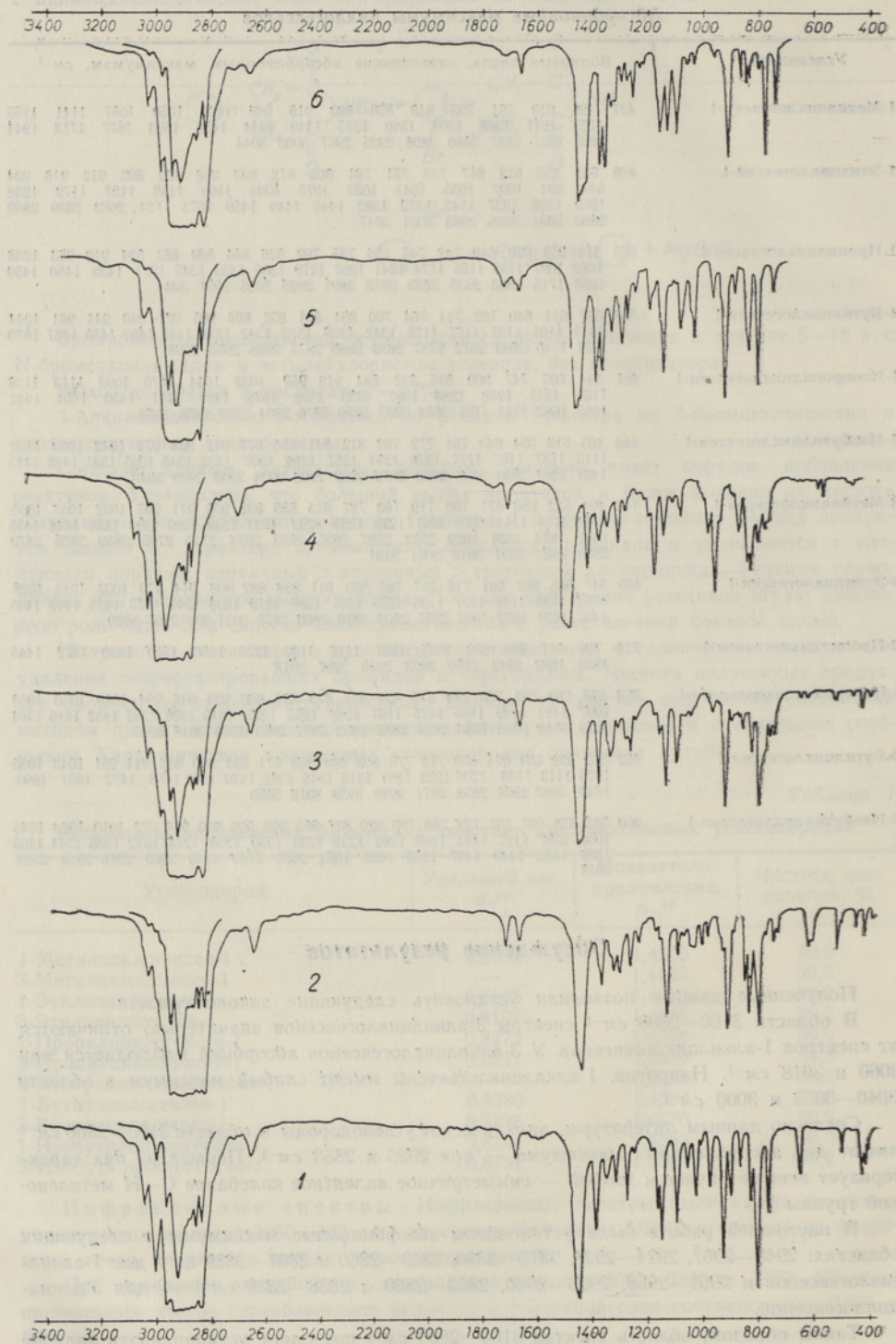


Рис. 1. Инфракрасные спектры 1-алкилциклогексенов:

1 — 1-метилциклогексен-1; 2 — 1-этилциклогексен-1; 3 — 1-*n*-пропилциклогексен-1;
4 — 1-*n*-бутилциклогексен-1; 5 — 1-изопропилциклогексен-1; 6 — 1-изобутилциклогексен-1.

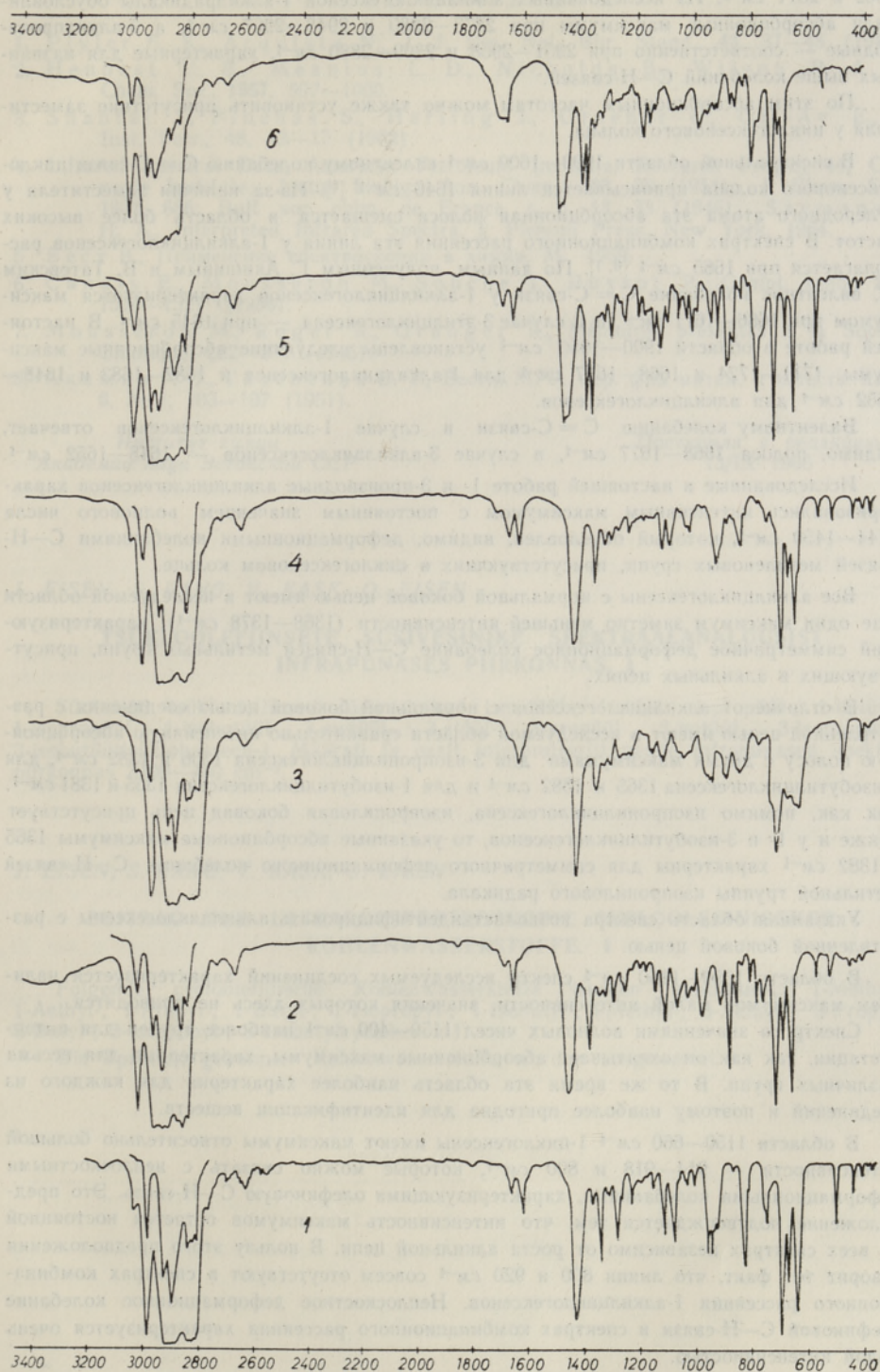


Рис. 2. Инфракрасные спектры 3-алкилциклогексенов:

1 — 3-метилциклогексен-1; 2 — 3-этилциклогексен-1; 3 — 3-*n*-пропилциклогексен-1;
4 — 3-*n*-бутилциклогексен-1; 5 — 3-изопропилциклогексен-1; 6 — 3-изобутилциклогексен-1.

2962 и 2871 см^{-1} . Из исследованных алкилциклогексенов 1-алкилрадикалы обуславливали абсорбционные максимумы при 2873—2880 и 2948—2967 см^{-1} , а 3-алкилпроизводные — соответственно при 2951—2958 и 2869—2880 см^{-1} , характерные для названных выше колебаний С—Н-связей.

По этим абсорбционным частотам можно также установить присутствие заместителя у циклогексенового кольца.

В спектральной области 1900—1600 см^{-1} валентному колебанию С = С-связи циклогексенового кольца приписывается линия 1646 см^{-1} [5]. Из-за наличия заместителя у углеродного атома эта абсорбционная полоса смещается в область более высоких частот. В спектрах комбинационного рассеяния эта линия у 1-алкилциклогексенов располагается при 1665 см^{-1} [6, 7]. По данным, полученным Г. Акишиным и В. Татевским [8], валентное колебание С = С-связи у 1-алкилциклогексенов характеризуется максимумом при 1686—1671 см^{-1} , а в случае 3-этилциклогексена — при 1645 см^{-1} . В настоящей работе в области 1900—1650 см^{-1} установлены следующие абсорбционные максимумы: 1711—1724 и 1668—1677 см^{-1} для 1-алкилциклогексенов и 1682—1683 и 1648—1652 см^{-1} для алкилциклогексенов.

Валентному колебанию С = С-связи в случае 1-алкилциклогексенов отвечает, видимо, полоса 1668—1677 см^{-1} , в случае 3-алкилциклогексенов — 1648—1652 см^{-1} .

Исследованные в настоящей работе 1- и 3-производные алкилциклогексенов характеризовались интенсивным максимумом с постоянным значением волнового числа 1444—1450 см^{-1} , который обусловлен, видимо, деформационными колебаниями С—Н-связей метиленовых групп, присутствующих в циклогексеновом кольце.

Все алкилциклогексены с нормальной боковой цепью имеют в исследуемой области еще один максимум заметно меньшей интенсивности (1368—1378 см^{-1}), характеризующий симметричное деформационное колебание С—Н-связей метильных групп, присутствующих в алкильных цепях.

В отличие от алкилциклогексенов с нормальной боковой цепью соединения с разветвленной цепью имеют в исследуемой области сравнительно интенсивную абсорбционную полосу с двумя максимумами: для 3-изопропилциклогексена 1366 и 1382 см^{-1} , для 3-изобутилциклогексена 1365 и 1382 см^{-1} и для 1-изобутилциклогексена 1365 и 1381 см^{-1} . Так как, помимо изопропилциклогексена, изопропиловая боковая цепь присутствует также и у 1- и 3-изобутилциклогексенов, то указанные абсорбционные максимумы 1365 и 1382 см^{-1} характерны для симметричного деформационного колебания С—Н-связей метильной группы изопропилового радикала.

Указанная область спектра позволяет идентифицировать алкилциклогексены с разветвленной боковой цепью.

В области 1350—1150 см^{-1} спектр исследуемых соединений характеризуется наличием максимумов малой интенсивности, значения которых здесь не приводятся.

Спектр со значениями волновых чисел 1150—400 см^{-1} наиболее труден для интерпретации, так как он охватывает абсорбционные максимумы, характерные для весьма различных групп. В то же время эта область наиболее характерна для каждого из соединений и поэтому наиболее пригодна для идентификации веществ.

В области 1150—660 см^{-1} 1-циклогексены имеют максимумы относительно большой интенсивности — 914—918 и 800 см^{-1} , которые можно связать с неплоскостными деформационными колебаниями, характеризующими олефиновую С—Н-связь. Это предположение подтверждается тем, что интенсивность максимумов остается постоянной во всех спектрах независимо от роста алкильной цепи. В пользу этого предположения говорит тот факт, что линии 800 и 920 см^{-1} совсем отсутствуют в спектрах комбинационного рассеяния 1-алкилциклогексенов. Неплоскостное деформационное колебание олефиновой С—Н-связи в спектрах комбинационного рассеяния характеризуется очень малой интенсивностью.

В области 1150—660 см^{-1} для 3-алкилциклогексенов характерна линия постоянной интенсивности 717—723 см^{-1} , которая, видимо, также отвечает неплоскостному деформационному колебанию олефиновой С—Н-связи, и линия 657—678 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Plyler E. K., Acquista N., J. J. Res. Nat. Bur. Stand., **43**, 37—48 (1949).
2. Henbest U. B., Meanius L. D., Nicholds B., Wilson R. A., J. Chem. Soc., **1957**, 997—1000.
3. Shabtai J., Pinchas S., Herling J., Greener C., Gil-Av E., J. Inst. Petr., **48**, 13—17 (1962).
4. Infrared Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Project 44, Carnegie Institute; Justus Liebigs Ann. Chem., **588**, 88 (1954); J. Chem. Soc., **1951**, 686; Bull. soc. chim. de France, s. 5, **13**, 33 (1946); Szymanski H. A., Interpreted Infrared Spectra. I, Plenum Press, New York, 1964.
5. Вест В., Применение спектроскопии в химии, М., 1959.
6. Canals E., Mousseron M., Souche L., Puyrot P., Compt. rend., **202**, 1519—1521 (1936).
7. Mousseron M., Roger R., Granger R., Mémoires présentés à la Société Chimique, 222—231 (1946).
8. Акишин Г. В., Татевский В. Т., Вестн. МГУ. Сер. физ.-матем. и естеств. наук, **6**, № 1, 103—107 (1951).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/IX 1966

J. EISEN, S. RANG, V. KASK, O. EISEN

TSÜKLOOLEFIINSETE SÜSIVESINIKE SPEKTRAALANALÜÜSIST
INFRAPUNASES PIIRKONNAS. I

Sünteesiti tsükloolefiinsed süsivesinikud 1-metüül-, 1-etüül-, 1-propüül-, 1-butüül-, 1-isopropüül-, 1-isobutüül-, 3-metüül-, 3-etüül-, 3-propüül-, 3-butüül-, 3-isopropüül-, 3-isobutüültsükloheksen-1. Määrati ja osalt interpreteeriti nende infrapunased spektrid piirkonnas 3100—400 cm⁻¹.

J. EISEN, S. RANG, V. KASK, O. EISEN

BEITRAG ZUR ULTRAROTSPEKTROSKOPIE CYCLOOLEFINISCHER
KOHLENWASSERSTOFFE. I

Folgende cycloolefinische Kohlenwasserstoffe wurden synthesiert: 1-Methyl-, 1-Aethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Isopropyl-, 1-Isobutyl-, 3-Methyl-, 3-Aethyl-, 3-Propyl-, 3-Butyl-, 3-Isopropyl-, 3-Isobutylcyclohexen-1.

Die Spektren genannter Kohlenwasserstoffe wurden ausgewertet.