

Ю. ЭЙЗЕН, С. РАНГ, В. КАСК, О. ЭЙЗЕН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОВОГО РЯДА

Сообщение второе

В настоящей статье, являющейся продолжением работы [1], обсуждается возможность идентификации соединений циклогексенового ряда в инфракрасной спектральной области. Если в [1] рассматривались спектральные закономерности 1- и 3-моноалкилциклогексенов $C_7 - C_{10}$, то здесь представлен материал по различным циклогексенам $C_n - C_{16}$.

Соединения циклогексенового ряда были синтезированы согласно методике, приведенной в [1], и очищены методом препаративной газовой хроматографии. Степень чистоты полученных при этом веществ характеризуется в табл. 1.

Таблица 1

Чистота циклогексеновых углеводородов, использованных
для спектральных исследований

Углеводород	Изомер-1	Изомер-3
	%	
Пентилциклогексен-1	89,0	98,8
Гексилциклогексен-1	98,6	100,0
Гептилциклогексен-1	94,6	100,0
Октилциклогексен-1	87,4	94,5
Нонилциклогексен-1	94,1	98,0
Фенилциклогексен-1	100,0	100,0
Бензилциклогексен-1	98,3	100,0
Аллилциклогексен-1	98,0	100,0
Циклогексилциклогексен-1	100,0	98,5

Спектры снимались в области $400-3100\text{ см}^{-1}$ с призмами из KBr, NaCl и LiF, без растворителя, при толщине слоя 0,03 и 0,002 мм на спектрографе UR-10. Волновые числа абсорбционных максимумов уточнялись по спектру полистирола. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Как уже отмечалось в [1], в области волновых чисел $3100-2800\text{ см}^{-1}$ для определения различия между спектрами 1- и 3-алкилзамещенных циклогексенов можно использовать частоты 3063, 3021 и 3047, 2997 см^{-1} . Две первые частоты характерны для 3-алкилциклогексенов, вторые — для 1-алкилциклогексенов. Согласно Х. Шиманскому [2], волновые числа валентных колебаний группы $=CH$ отвечают области 3040—3010 см^{-1} .

Таблица 2

Абсорбционные максимумы циклогексенов

Углеводород	Волновые числа, отвечающие абсорбционным максимумам, см ⁻¹																			
1-Пентилциклогексен-1	541	724	743	754	758	800	828	843	858	894	912	918	934	968	1022	1045	1070	1103		
		1137	1157	1175	1242	1269	1302	1308	1313	1337	1343	1379	1441	1450	1464					
		1672	2664	2733	2838	2858	2875	2925	2956	2995	3050									
1-Гексилциклогексен-1	538	725	746	762	800	831	848	858	884	890	918	936	965	988	996	1021	1048	1072		
		1105	1137	1157	1181	1241	1270	1311	1344	1381	1443	1452	1465	1673	2669					
		2838	2859	2874	2891	2928	2956	2995	3044											
1-Гептилциклогексен-1	540	723	760	800	832	852	899	918	936	966	998	1024	1048	1075	1107	1118	1137	1155		
		1180	1235	1243	1295	1310	1341	1345	1380	1443	1450	1467	1674	2664	2837	2858				
		2874	2922	2954	2997	3046														
1-Октилциклогексен-1	538	609	644	721	750	754	766	771	797	829	860	917	1051	1077	1106	1137	1158	1179		
		1243	1271	1311	1344	1380	1442	1450	1458	1466	1470	1672	2667	2838	2856	2873				
		2927	2957	3000	3047															
1-Нонилциклогексен-1	448	463	645	721	750	759	798	831	858	917	963	1024	1051	1077	1107	1137	1155	1179		
		1241	1269	1309	1338	1344	1379	1442	1450	1465	1673	1738	2670	2836	2856					
		2873	2925	2956	2998	3047														
1-Аллилциклогексен-1	438	448	512	550	583	677	691	706	760	799	818	829	857	882	913	947	972	994	1045	
		1077	1102	1138	1175	1215	1243	1268	1282	1312	1344	1374	1414	1434	1441					
		1451	1460	1642	1674	1737	1751	1828	2659	2678	2837	2860	2882	2894	2929					
		2980	3006	3082																
1-Изоамилциклогексен-1	461	533	551	610	675	697	721	746	761	801	826	840	863	905	920	940	963	1048	1070	
		1110	1121	1141	1160	1172	1210	1246	1273	1314	1343	1347	1362	1391	1445					
		1456	1475	1676	1698	1720	1736	2664	2721	2862	2874	2939	2959	3000	3049					
3-Пентилциклогексен-1	460	538	595	675	697	720	764	797	840	859	885	905	910	923	958	1059	1120	1142		
		1251	1302	1321	1344	1379	1436	1449	1458	1464	1470	1654	1689	2664	2849	2857				
		2874	2928	2959	3021	3063														
3-Гексилциклогексен-1	460	538	595	663	674	697	721	781	807	862	894	901	955	971	982	1048	1058	1122	1142	
		1181	1254	1268	1306	1321	1342	1352	1370	1378	1395	1437	1448	1457	1468					
		1659	1691	1735	2661	2731	2837	2854	2864	2925	2956	3023	3063							
3-Гептилциклогексен-1	541	595	665	676	695	721	768	798	862	876	907	928	957	967	1049	1059	1086	1112		
		1122	1142	1182	1250	1260	1292	1304	1311	1321	1342	1354	1379	1396	1439					
		1451	1457	1468	1660	1693	2662	2732	2856	2925	2956	3023	3063							
3-Октилциклогексен-1	538	591	642	673	695	720	778	863	890	900	912	925	953	1025	1058	1085	1123	1142		
		1179	1258	1320	1344	1372	1380	1439	1450	1459	1468	1658	1745	2661	2730	2839				
		2857	2873	2925	2953	3023	3064													
3-Нонилциклогексен-1	538	594	661	672	691	718	802	863	917	956	1061	1124	1141	1181	1270	1348	1382			
		1438	1454	1459	1469	1655	2655	2857	2927	2957	3021	3061								
3-Бензилциклогексен-1	458	503	524	589	618	664	670	696	720	743	763	793	810	850	863	914	930	941	952	
		1005	1029	1042	1062	1080	1089	1133	1181	1213	1228	1250	1273	1322	1350	1399				
		1438	1451	1458	1500	1589	1609	1657	1692	1727	1804	1877	1949	2048	2059	2841				
		2850	2927	3027	3065	3086	3111													
3-Фенилциклогексен-1	457	507	526	596	675	703	725	741	757	791	845	880	894	910	923	933	983	993	1003	
		1029	1040	1062	1074	1112	1134	1146	1154	1179	1189	1220	1248	1263	1273					
		1300	1323	1337	1434	1454	1495	1584	1602	1650	1706	1746	1819	1879	1941	2663				
		2837	2857	2933	3027	3053	3063	3084												
3-Аллилциклогексен-1	454	458	532	549	619	635	666	687	699	724	787	798	853	863	913	940	964	994	1032	
		1049	1060	1088	1111	1124	1144	1173	1214	1221	1230	1248	1271	1297	1318					
		1320	1347	1399	1418	1442	1451	1644	1689	1736	1831	2658	2838	2859	2926	2982				
		3021	3069	3080																
3-Циклогексилциклогексен-1	458	486	531	541	561	602	676	700	721	738	752	772	793	811	847	864	872	890	901	
		933	954	994	1049	1106	1140	1150	1176	1190	1220	1238	1256	1267	1298	1318				
		1349	1357	1375	1457	1640	1697	1744	2663	2668	2673	2799	2839	2856	2933	3022				

как в случае олефинов типа $CRR = CHR$, $цис-CHR = CHR$, так и $транс-CHR = CHR$. Этой области принадлежит валентное колебание 3021 см^{-1} 3-алкилциклогексенов. По всей вероятности, сюда же относятся и частота 2997 см^{-1} , характерная для 1-алкилциклогексенов. По сравнению с абсорбцией при частоте 3021 см^{-1} абсорбция при частотах 3063, 3047 и 2997 слаба. И. Шабтай и др. [3] отмечают отсутствие максимума 3020 см^{-1} у 3-этил- и 3-изопропилциклогексенов. Согласно нашим данным [1], этот максимум наблюдается при частотах 3018—3020 см^{-1} .

Ярко выраженные максимумы 2939, 2856 отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы $-CH_2-$, в то время

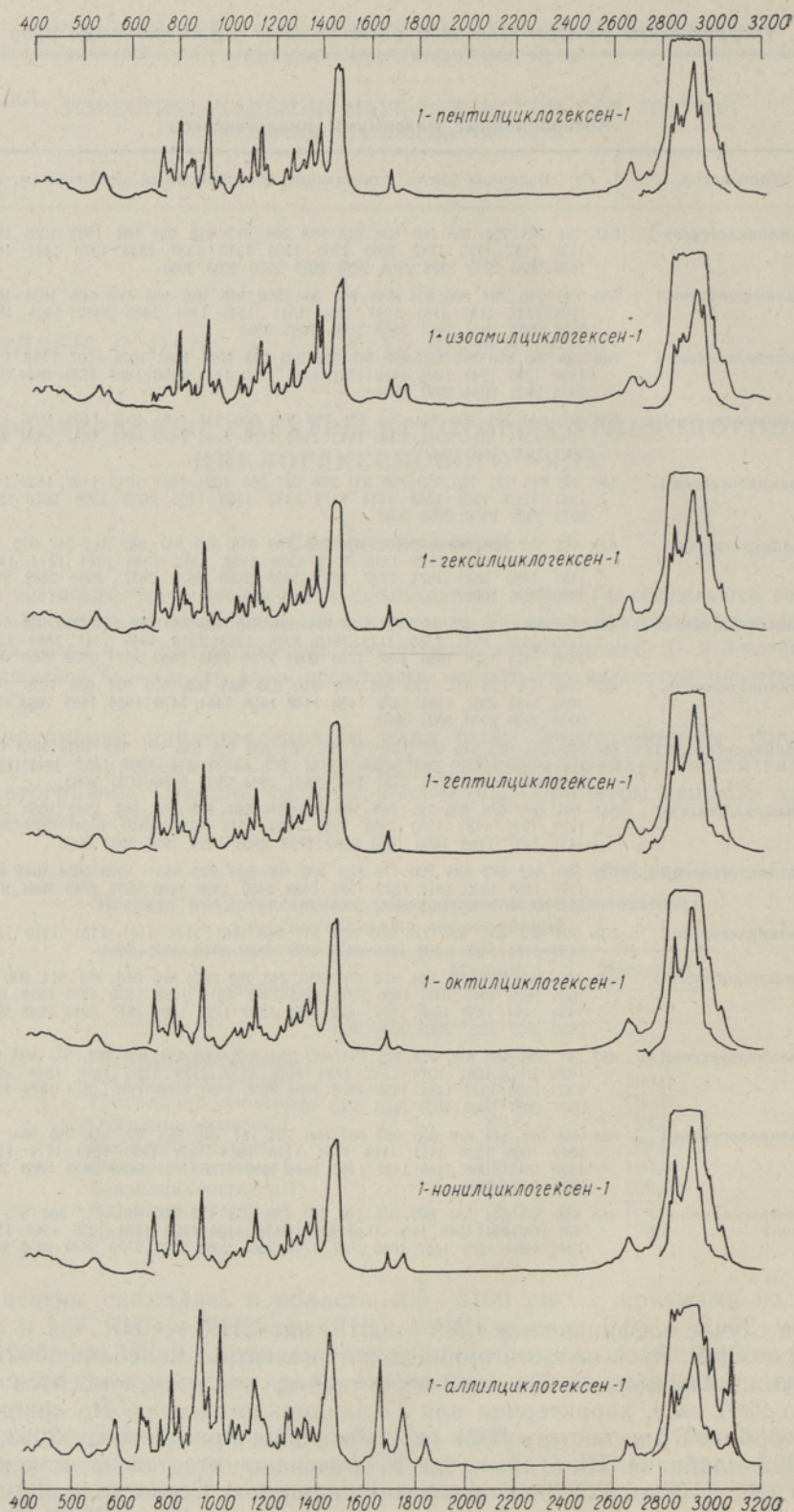


Рис. 1. Инфракрасные спектры 1-замещенных циклогексенов-1.

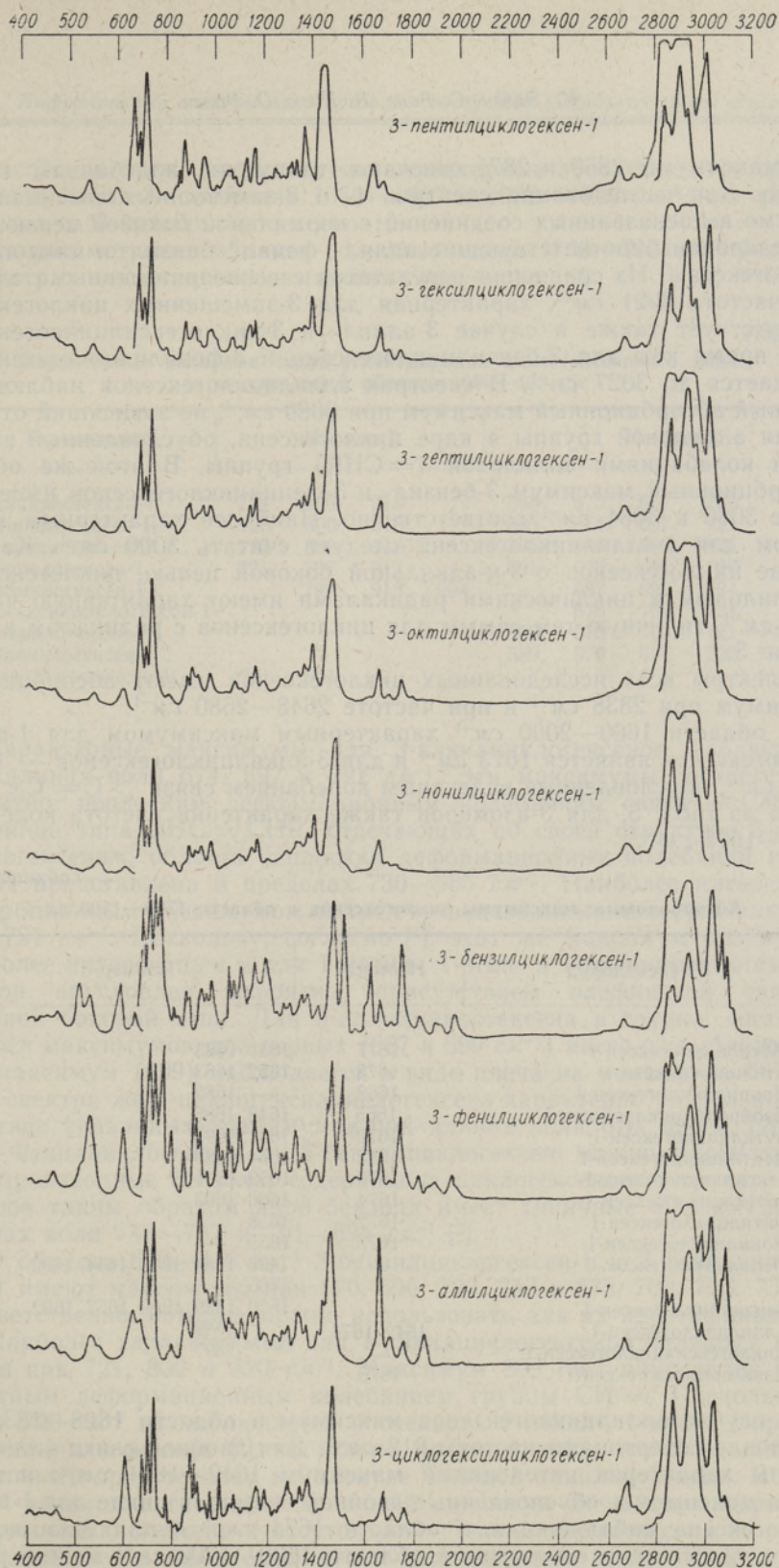


Рис. 2. Инфракрасные спектры 3-замещенных циклогексенов-1.

как максимумы 2859 и 2871 отвечают таким же колебаниям группы $-\text{CH}_3$. Для исследования спектров 1- и 3-замещенных циклогексенов, помимо вышеназванных соединений с нормальной боковой цепью, были синтезированы соответствующие аллил-, фенил-, бензил- и циклогексилциклогексены. Из сравнения результатов с вышеприведенными следует, что частота 3021 см^{-1} , характерная для 3-замещенных циклогексенов, присутствует также в случае 3-аллил- и 3-циклогексилциклогексенов, в то время как для 3-бензилциклогексена и 3-фенилциклогексена она смещается до 3027 см^{-1} . В спектрах аллилциклогексенов наблюдается сильный абсорбционный максимум при 3080 см^{-1} , не зависящий от положения аллиловой группы в ядре циклогексена, обусловленный валентными колебаниями аллиловой ($=\text{CHR}$) группы. В этой же области абсорбционный максимум 3-бензил- и 3-фенилциклогексенов имеет значение 3086 и 3084 см^{-1} соответственно. Наиболее характерным максимумом для 1-аллилциклогексена следует считать 3000 см^{-1} . Как и в случае циклогексенов с 3-*н*-алкильной боковой цепью, циклогексены с 3-аллиловым и циклическими радикалами имеют характерную частоту 3063 см^{-1} , типичную тем самым для циклогексенов с радикалом в положении 3.

Спектры всех исследованных циклогексенов имеют абсорбционный максимум при 2838 см^{-1} и при частоте $2648\text{--}2680\text{ см}^{-1}$.

В области $1600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ характерным максимумом для 1-алкилциклогексенов является 1673 см^{-1} и для 3-алкилциклогексенов — $1651\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентным колебанием связи $>\text{C}=\text{C}<$. Как видно из табл. 3, для 3-изомеров также характерна частота колебания $1683\text{--}1697\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3

Абсорбционные максимумы циклогексенов в области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$

Углеводород	Изомер-1	Изомер-3
Метилциклогексен-1	1677	1651 1683
Этилциклогексен-1	1673	1652 1683
Пропилциклогексен-1	1668	— 1682
Изопропилциклогексен-1	1665	1648 1686
Бутилциклогексен-1	1670	1651 1693
Пентилциклогексен-1	1672	1654 1689
Гексилциклогексен-1	1673	1659 1691
Гептилциклогексен-1	1674	1660 1693
Октилциклогексен-1	1672	1658
Нонилциклогексен-1	1673	1655 —
Фенилциклогексен-1	—	1495 1584 1640 1644 1650 1706
Бензилциклогексен-1	—	1500 1589 1609 1657 1692
Аллилциклогексен-1	1642 1674	1639
Циклогексилциклогексен-1	—	1697
Изоамилциклогексен-1	1676	

В случае аллилциклогексенов максимум в области $1828\text{--}1831\text{ см}^{-1}$ обусловлен обертонами частоты 912 см^{-1} . Для двойной связи аллиловой группы характерен интенсивный максимум $1642\text{--}1644\text{ см}^{-1}$; в то же время максимумы, обусловленные двойной связью, в цикле для 1-аллилциклогексена наблюдаются в области 1674 см^{-1} и для 3-изомера — 1689 см^{-1} . На этом основании в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ можно различать типы двойной связи.

Труднее интерпретировать максимумы ароматических циклогексенов. Максимумы 1500, $1584\text{--}1589$, $1602\text{--}1609$ обусловлены ароматическим

ядром. Здесь также представлены характерные абсорбционные области для замещения 3-положения 1650—1657 и 1692—1706 см^{-1} (см. спектры 3-бензил- и 3-фенилциклогексенов).

Из рассмотрения области волновых чисел 1000—400 см^{-1} (табл. 4) в спектрах циклогексенов вытекает следующее.

Таблица 4

Характерные волновые числа углеводов циклогексенового ряда в спектральной области 1000—400 см^{-1}

Углеводород	Изомер-1			Изомер-3			
Пентилциклогексен-1	724	800	918	595	675	697	720
Гексилциклогексен-1	725	800	918	595	674	697	721
Гептилциклогексен-1	723	800	918	595	676	696	721
Октилциклогексен-1	721	797	917	591	673	695	720
Аллилциклогексен-1		799	913		687	699	724
Циклогексилциклогексен-1					676	700	721
Фенилциклогексен-1				596	675	703	721 741
Бензилциклогексен-1				589	670	696	720 743 757
Изоамилциклогексен-1	721	801					

Характерные максимумы для 3-алкилциклогексенов наблюдаются при длинах волн 674, 697 и 721 см^{-1} . Эти максимумы соответствуют, вероятно, неплоским деформационным колебаниям связи =CH . Для олефинов типа RHC=CHR , отвечающих по своей структуре 3-алкилциклогексенам, область неплоских деформационных колебаний группы =CH представлена в пределах 730—665 см^{-1} . Наиболее интенсивным абсорбционным максимумом из трех вышеназванных является максимум при 721 см^{-1} . Поскольку, согласно [1], этот же максимум оказывается наиболее интенсивным и для 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексенов, то он обусловлен, вероятно, присутствием олефиновой связи и длинной боковой цепи. Для 3-аллилциклогексена в группе, состоящей из трех максимумов, два первых (687 и 699 см^{-1}) настолько сближаются, что максимум (699) наблюдается в виде плеча на максимуме 687 см^{-1} . Для спектра же 3-циклогексилциклогексена характерно раздельное присутствие указанных максимумов при длинах волн 670, 696 и 720 см^{-1} .

3-Фенилциклогексен и 3-бензилциклогексен можно рассматривать как производные бензола, содержащие циклогексеновую группу. Замещенное таким образом ядро бензола имеет типичные максимумы при длинах волн 747—737 и 701—694 см^{-1} [2].

В области 600—810 см^{-1} 3-бензилциклогексен-1 и 3-фенилциклогексен-1 имеют максимумы при 670, 696, 720, 743 и 675, 703, 725, 757 см^{-1} соответственно, которые можно использовать для их идентификации.

Наиболее характерными для 1-алкилциклогексенов являются максимумы при 721, 800 и 920 см^{-1} . Максимум 800 см^{-1} обусловлен неплоскостным деформационным колебанием группы CH= . Поскольку частота 720 см^{-1} не наблюдается в спектрах 1-метил-, 1-этил-, 1-пропил-, 1-бутилциклогексенов [1], то можно предположить, что этот максимум обусловлен присутствием в молекуле длинной алкильной цепи. В спектрах 1-алкилциклогексенов названный максимум очень мало выражен у 1-изоамилциклогексена и отсутствует у 1-аллилциклогексена.

Все исследованные олефиновые углеводороды имеют максимумы в области 540—550 см^{-1} .

Области 1000—400 см^{-1} , обладая рядом хорошо выраженных максимумов, позволяют лучше всего идентифицировать соединения цикло-

гексенового ряда. В этой же области с помощью вышеназванных максимумов можно различать изомеры 1- и 3-циклогексеновых соединений.

Спектры циклогексенов с одним заместителем в кольце, как показывают наши исследования, значительно отличаются от спектров циклогексенов с двумя и тремя заместителями.

Авторы благодарят заведующего сектором физики Института кибернетики АН ЭССР Э. Липпмаа за предоставление прибора UR-10 и сотрудника Института химии И. Пыдер за синтез 3-замещенных циклогексенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Эйзен, С. Ранг, В. Каск, О. Эйзен, Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 16, № 2, 101—107 (1967).
2. Szymanski H. A., Interpreted Infrared Spectra, Vol. I, Plenum Press, New York, 1964.
3. Shabtai I., Pinchas S., Herling J., Greener C., Gil-Av E., J. Inst. Petr., 48, 13—17 (1962).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/X 1966

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

TSÜKLOOLEFIINSETE SÜSIVESINIKE SPEKTRAALANALÜOSIST INFRAPUNASES PIIRKONNAS. II

Määrati ja osalt interpreteeriti 1-pentüül-, 1-heksüül-, 1-heptüül-, 1-oktüül-, 1-nonüül-, 1-fenüül-, 1-bensüül-, 1-allüül-, 1-tsükloheksüül-, 3-pentüül-, 3-heksüül-, 3-heptüül-, 3-oktüül-, 3-nonüül-, 3-fenüül-, 3-bensüül-, 3-allüül-, 3-tsükloheksüültsükloheksen-1 infrapunased spektrid piirkonnas 3100—400 cm^{-1} .

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

BEITRAG ZUR ULTRAROTSPEKTROSKOPIE ZYKLOLEFINISCHER KOHLENWASSERSTOFFE. II

Es wurden synthetisiert: 1-Penthyl-, 1-Hexyl-, 1-Heptyl-, 1-Octyl-, 1-Nonyl-, 1-Phenyl-, 1-Benzyl-, 1-Allyl-, 1-Zyklohexyl-, 3-Penthyl-, 3-Hexyl-, 3-Heptyl-, 3-Octyl-, 3-Nonyl-, 3-Phenyl-, 3-Benzyl-, 3-Allyl-, 3-Zyklohexyl-zyklohexen-1.

Die Spektren der genannten Kohlenwasserstoffe wurden ausgewertet und ihre chemische Konstitutionsaufklärung wurde teilweise durchgeführt.