

Майму ЛЕХТВЕЕР, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Инфракрасные спектры цикlopентеновых 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 $\nu=CH$ цикlopентенового кольца, при 3047—3044 cm^{-1} и 3-алкил-1-циклопентены (подобно дизамещенным этиленам $RHC=CHR'$, *цис*-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 $=CH$ 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 $1654\text{—}1649\text{ см}^{-1}$ — 1-алкил-1-циклопентены, при $1654\text{—}1649$ 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 $1000\text{—}700\text{ см}^{-1}$ [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 $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$, а характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 см^{-1} . Поглощения в области $2000\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ характерны для различных типов замещения [1–5]. Значит, полоса поглощения при частоте 3032 см^{-1} (1-бензил-1-циклопентен) относится к валентным колебаниям ароматической CN -связи ($\nu\text{ }CN\text{ аром.}$) 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 $1200\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ лежат плоские деформационные колебания бензольного кольца. Колебания при частотах $747\text{—}737\text{ см}^{-1}$ 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 $3300\text{—}590\text{ см}^{-1}$ 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 химий
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.