

Bol. inst. univ. nal. auton. Mex. XI, págs. 29-33 (1959).

ESPECTRO EN EL INFRARROJO CERCANO DE HIDROCARBUROS CÍCLICOS

*O. H. Wheeler y J. L. Mateos**

Contribución N° 110 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y del Departamento de Química del Colegio de Agricultura y Artes Mecánicas de la Universidad de Puerto Rico.

Recibido, agosto 14, 1959.

En una publicación anterior (1), dimos a conocer los datos de los espectros en el infrarrojo cercano, de varios alcoholes cíclicos. En este trabajo se reportan los correspondientes a los hidrocarburos cíclicos saturados y no saturados (Tabla I), los cuales no habían sido estudiados sistemáticamente (2).

La vibración lineal fundamental de la ligadura carbono-hidrógeno, da lugar a un máximo en ca. 3.4μ (3) y los armónicos se deben encontrar en 1.7 y 1.1μ (1, 2).

La vibración lineal fundamental de la ligadura sencilla carbono-carbono, tiene su máximo en 7μ (3) y dará lugar a vibraciones armónicas en 3.5 , 2.3 , 1.75 y 1.4μ (2). Por otra parte, la doble ligadura carbono-carbono tiene su máximo aproximadamente en 6μ y sus armónicos se encuentran en 3.0 y 2.0μ . Algunos de estos armónicos no se pueden observar, ya que son interferidos por otras bandas de mayor intensidad; otros armónicos son difíciles de determinar debido a que su absorción es débil.

Todos los hidrocarburos cíclicos estudiados tienen su vibración fundamental carbono-hidrógeno en 3.4μ (banda ancha) y la longitud

* Con un subsidio del Instituto Nacional de la Investigación científica.

de onda a la cual absorben, aumenta al aumentar el tamaño del anillo.

Se ha reportado que en el ciclopentano, no se observan grandes desplazamientos en la longitud de onda con respecto al valor normal de los hidrocarburos (4); sin embargo, hemos encontrado que la diferencia es considerable. En el caso de anillos pequeños también se observan diferencias apreciables, p. ej. el bromuro de ciclopropilo tiene dos máximos en 3.25 y 3.35 μ , mientras que el bromuro de ciclohexilo presenta los mismos máximos en 3.42 y 3.52 μ (5).

El coeficiente de extinción molar de la banda lineal fundamental de los hidrocarburos, aumenta en una forma constante en relación con el tamaño del anillo, aunque el valor de intensidad por grupo metileno es menos regular, ya que en el ciclopentano es de 3.1, en el ciclohexano 3.9, en el ciclo heptano 4.7 y en el ciclo octano, 4.3. Todos los hidrocarburos tienen varias bandas de combinación entre 2.3 y 2.7 μ . El tercer armónico de la vibración lineal fundamental de la ligadura sencilla carbono-carbono, se incluye entre éstas, debido a la dificultad para identificarla.

El segundo armónico de la vibración lineal fundamental de la ligadura carbono-hidrógeno, aparece como un doble máximo en 1.7 y 1.75 μ .

Los grupos metileno generalmente dan un doble máximo (2) y esto también se observó en el caso de los alcoholes cíclicos estudiados (1). La intensidad de ambos máximos es aproximadamente la misma, pero no hay una relación sistemática entre intensidad y tamaño del anillo.

El tercer armónico de la vibración carbono-hidrógeno, aparece como un solo máximo en 1.2 μ , observándose pequeñas variaciones de este armónico, en la relación entre longitud de onda y tamaño del anillo. La intensidad aumenta uniformemente al aumentar éste, a pesar de que el coeficiente de extinción molar por grupo metileno es casi constante (ciclopentano 0.022, ciclohexano 0.020, cicloheptano 0.019 y ciclo-octano 0.022). La determinación del número de grupos metileno presentes en los hidrocarburos, se ha realizado basándose en el hecho de que la intensidad por unidad de la banda fundamental y de los armónicos es constante (7-10). Sin embargo, la observación anterior muestra que los valores no son constantes en los dis-

T A B L A I

Longitud de onda de las bandas fundamental y armónica de la ligadura carbono-hidrógeno en hidrocarburos cíclicos.¹

<i>Banda²</i>	<i>Ciclopentano</i>	<i>Ciclohexano</i>	<i>Cicloheptano</i>	<i>Ciclo-octano</i>
C-H f.	ca. 3.38 (15.5)	ca. 3.41 (23.4)	ca. 3.415 (33)	ca. 3.405 (34)
Comb.	2.285 —	2.29 —	2.335 —	2.30 —
	2.60 (ca. 2.0) ³	2.73 (ca. 3.0) ⁴	2.75 (ca. 2.1) ⁵	2.70 (ca. 2.1) ⁵
C-H 2°	1.745 (0.66)	1.74 (0.71)	1.755 (0.70)	1.755 (0.81)
	1.71 (0.65)	1.71 (0.73)	1.725 (0.78)	1.715 (0.83)
C-C	1.40 (0.05)	1.41 (0.06)	1.40 (0.09)	1.40 (0.08)
	1.37 (0.04)	1.39 (0.07)	1.37 (0.06)	1.38 (0.07)
C-H 3°	1.18 (0.11)	1.195 (0.12)	1.205 (0.13)	1.20 (0.18)
	<i>Ciclopenteno</i>	<i>Ciclohexeno</i>	<i>Ciclohepteno</i>	<i>Ciclo-octano</i>
C-H f.	ca. 3.39 (27.5)	ca. 3.41 (22)	ca. 3.415 (24.5)	ca. 3.41 (26.5)
	3.27 (18.0)	3.31 (22)	3.315 (20.5)	3.325 (20.5)
Comb.	2.30 —	2.31 —	2.30 —	2.29 —
	2.75 (ca. 2.2) ⁶	2.80 (ca. 2.0) ⁷	2.75 (ca. 1.5) ⁵	2.71 (ca. 1.6) ⁶
C = C	2.14 (0.28)	2.13 (0.17)	2.13 (0.24)	2.175 (0.30)
C-H 2°	1.74 (0.53)	1.75 (0.67)	1.75 (0.60)	1.75 (0.72)
	1.71 (0.54)	1.69 (0.67)	1.70 (0.72)	1.70 (0.84)
C-C	1.40 (0.05)	1.40 (0.05)	1.40 (0.09)	1.40 (0.08)
	1.38 (0.05)	1.385 (0.05)	1.385 (0.08)	1.375 (0.08)
C-H 3°	1.18 (0.07)	1.20 (0.11)	1.20 (0.15)	1.20 (0.15)

¹Determinados en solución de tetracloruro de carbono. Longitud de onda (λ) en micras (μ); coeficiente de extinción molar (ϵ) entre paréntesis. ²-f.—fundamental; comb.—combinación; 2° y 3er. armónicos. ³Seis máximos. ⁴Nueve máximos. ⁵Ocho máximos. ⁶Diez máximos. ⁷Catorce máximos.

tintos sistemas cíclicos. Además, el estado físico del compuesto, puede hacer cambiar la intensidad de la absorción, ya que se ha reportado que el ciclohexano puro tiene un armónico a 1.21μ con $\epsilon = 0.078$ (11), mientras que el valor encontrado cuando se determina en solución es de $\lambda = 1.195 \mu$, $\epsilon = 0.12$. La banda a 1.4μ , de los hidrocarburos saturados, está en la posición calculada para el quinto armónico de la vibración de la ligadura carbono-carbono, pero a pesar de que la intensidad de la banda es baja, para un quinto armónico era de esperarse que fuera todavía menor. Esta banda aparece como un doble máximo que no varía al cambiar el tamaño del anillo y es poco probable que se deba al armónico de la ligadura carbono-carbono siendo más probable que sea una banda de combinación, cuya frecuencia está dada por

$$v = n_1v_1 + n_2v_2 + n_3v_3 + \dots$$

en que v_1 , v_2 , v_3 etc., son las frecuencias de bandas fundamentales o armónicos y n_1 , n_2 , n_3 etc., son pequeños valores positivos. Así, la banda a 1.40μ (7150 cm^{-1}) se podría explicar como la combinación de la banda fundamental de la vibración lineal carbono-hidrógeno ($2,900 \text{ cm}^{-1}$) con tres bandas fundamentales de la vibración lineal carbono-carbono ($3 \times 1420 + 2,900 = 7160$).

Los hidrocarburos cíclicos saturados y los no saturados tienen muchas bandas en común, pero muestran dos diferencias importantes. La primera consiste en que la banda fundamental de la vibración carbono-hidrógeno presenta dos máximos, uno a la misma longitud de onda que la vibración lineal fundamental o carbono-hidrógeno del grupo metileno y la otra, a una menor longitud de onda, que se debe a la vibración carbono-hidrógeno de la doble ligadura. La vibración C-H en olefinas *cis* tiene generalmente su banda fundamental entre 3.29 y 3.32μ (3). La otra banda característica de los hidrocarburos no saturados, está situada en 2.14μ y esta banda también se ha observado para dobles ligaduras *cis* en hidrocarburos lineales (12). Esta banda está situada a la longitud de onda esperada para el tercer armónico de la vibración lineal de la doble ligadura carbono-carbono, pero su intensidad es muy grande para ser la de

un tercer armónico, por lo que este máximo se debe posiblemente a una banda de combinación. Esta banda a 2.14μ (4650 cm^{-1}), puede atribuirse a la combinación de la fundamental carbono-hidrógeno olefínico en 3020 cm^{-1} con la fundamental de la doble ligadura carbono-carbono en 1630 cm^{-1} . El segundo armónico de la vibración carbono-hidrógeno aparece como dos máximos, igual que en su fundamental (1er. armónico).

El tercer armónico de la vibración carbono-hidrógeno, siempre tiene un segundo máximo de intensidad mucho menor, a menor longitud de onda ($\Delta\lambda = 0.05\text{-}0.06 \mu$), que no se observa en los hidrocarburos saturados y que puede provenir del segundo máximo presente en la vibración fundamental.

Los valores de intensidad observados para hidrocarburos no saturados y saturados, no muestran una relación sistemática al variar el tamaño del anillo.

PARTE EXPERIMENTAL

Hidrocarburos.—El ciclohexano y el ciclohexeno Eastman Kodak fueron destilados sobre sodio.

El ciclopenteno se preparó por deshidratación de ciclopentanol con pentóxido de fósforo (13). El ciclopentano, por reducción de Wolf Kishner de ciclopentanona (14).

El ciclohepteno se preparó por tratamiento del bromuro de cicloheptilo con potasa alcohólica (13) y el cicloheptano, por reducción catalítica de ciclohepteno (13). La reducción de cicloheptanona por el método de Wolf Kishner, da principalmente metil ciclohexano (13).

El ciclo-octeno se preparó por hidrogenación de ciclo-octatetraeno en metanol, usando paladio sobre carbón como catalizador (15). El ciclo-octano se preparó por reducción del ciclo-octeno con óxido de platino en ácido acético (16).

Las constantes físicas de estos compuestos están dadas en la Tabla II. Las determinaciones de los espectros se realizaron siguiendo el mismo método reportado en una publicación anterior (1).

Los autores agradecen a la Fundación Rockefeller, la ayuda económica para efectuar este trabajo.

TABLA II

Constantes físicas

	p. e./580 mm. η^{25}_D		p. e./580 mm. η^{25}_D	
Ciclopentano	42-3°	1.4032	Ciclopenteno	36° 1.4168
Ciclohexano	72-72.5°	1.4288	Ciclohexeno	75° 1.4498
Cicloheptano	88-89°	1.4503	Ciclohepteno	90-91° 1.4590
Ciclo-octano	135°	1.4550	Ciclo-octeno	133.5° 1.4740

BIBLIOGRAFIA

1. O. H. Wheeler y J. L. Mateos, *Este Boletín*, 22.
2. O. H. Wheeler, *Chem. Rev.* 59, 629 (1959).
3. L. J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1954.
4. E. K. Plyler y N. Acquista, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 43, 37 (1949).
5. J. D. Roberts y V. C. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5030 (1951).
6. J. W. Rose, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 20, 129 (1938).
7. R. R. Hibbard y A. P. Cleaves, *Anal. Chem.* 21, 486 (1949).
8. M. Tuot y P. Barchewitz, *Bull. Soc. chim. France*, 17, 851 (1950).
9. A. Evans, R. R. Hibbard y A. S. Powell, *Anal. Chem.*, 23, 1604 (1951).
10. G. Gauthier, *Compt. rend.*, 231, 837 (1950).
11. M. P. Groenewege y H. A. von Vucht, *Mikrochimica Acta*, 43, 471 (1955).
12. R. F. Goddu, *Anal. Chem.* 29, 1790 (1957).
13. A. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1323 (1938).
14. Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2487 (1946).
15. A. C. Cope y L. L. Estes, *Ibid.*, 72, 1128 (1950).
16. A. C. Cope y C. G. Overberger, *Ibid.*, 70, 1433 (1948).