

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

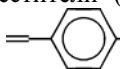
УДК 547.512

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
2-ЗАМЕЩЕННЫХ-1-(*n*-ВИНИЛФЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПАНОВ

© 2009 К.Г. Гулиев\*, Г.З. Пономарева, С.Б. Мамедли, А.М. Гулиев

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт

Статья поступила 23 июня 2008 г.

Изучены УФ спектры 2-замещенных-1-(*n*-винилфенил)циклопропанов. На основе спектральных данных охарактеризованы различные заместители ( $-X$ ) в отношении их влияния на систему сопряженных связей в молекуле   $-X$ . Установлено, что циклопропановый цикл является частью сопряженной системы всей молекулы.

**Ключевые слова:** 2-замещенный 1-(*n*-винилфенил)циклопропан, УФ спектр, циклопропановый цикл, сопряжение, заместитель.

В настоящее время функционально замещенные циклопропаны привлекают пристальное внимание многих исследователей, ибо сочетание в этих соединениях высокореакционноспособных и взаимовлияющих фрагментов позволяет рассматривать их как основу для синтеза полимерных соединений с заданным комплексом ценных свойств [ 1—3 ].

Изучить влияние различных заместителей, присоединенных к бензольному кольцу через циклопропановое кольцо, различными физическими методами оказалось в большинстве случаев недостаточным, хотя они позволяют получить разностороннее представление о взаимном влиянии заместителей в сложных молекулах.

Ряд соединений этого типа изучен методом ЯКР [ 4 ], где на основании данных ЯКР замечена аналогия между соответствующими производными циклопропана и этилена. Близость значений частот ЯКР хлорциклопропана и хлорэтилена указывает на одинаковую проводимость электронного влияния заместителей на атомы хлора через циклопропановое кольцо и этиленовую связь.

Совпадение проводимости электронного влияния заместителей через трехчленный цикл циклопропана и двойную связь этилена авторы обуславливают практически одинаковым типом гибридизации атомов углерода циклопропанового кольца и этиленовой связи, т.е. все три атома углерода кольца находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [ 5 ].

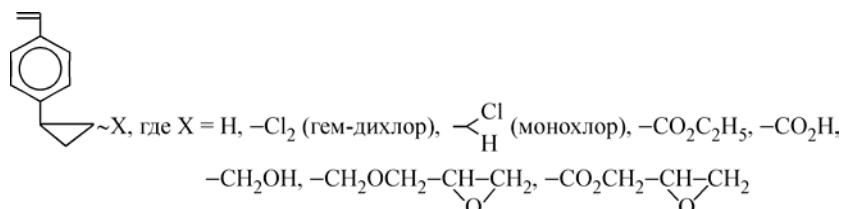
Другими авторами установлено, что насыщенный циклопропановый цикл способен вступать в сопряжение со связанными с ним непердельными группировками ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C_6H_5$ ). Однако вопрос о возможности передачи электронных эффектов через циклопропановый цикл остается открытым, так как по данным спектров ПМР  $\pi$ -характер углерод-углеродной связи в циклопропане проявляется лишь в малой степени, и способность такой передачи будет ослаблена и может осложняться другими эффектами [ 6 ].

Целью настоящей работы является исследование способности циклопропанового цикла передавать влияние связанных с ним групп в 2-функционально замещенных-1-(*n*-винилфенил)циклопропанах методом УФ спектроскопии. С этой целью были изучены УФ спектры 2-замещенных-1-(*n*-винилфенил)циклопропанов. Рассматриваемые соединения синтезированы по методике [ 7—9 ] и являются новым, до сих пор не изученным классом соединений, где заместители

\* E-mail: ipoma@science.az

у циклопропанового кольца изолированы от фенильного ядра циклопропановым фрагментом, расположенным в *para*-положении бензольного кольца молекулы стирола.

Влияние заместителей на винильную группу через трехчленный углеродный цикл и бензольное ядро изучали по УФ спектрам соединений 2-замещенных-1-(*n*-винилфенил)циклопропанов общей формулы



УФ спектры снимали на спектрофотометре SPECORD UV. В качестве растворителя использовали гептан.

В таблице приведены значения длин волн максимумов полос поглощения этих синтезированных соединений. Видно, что полосы поглощения всех исследуемых соединений смещаются в длинноволновую область. При сопоставлении УФ спектров фенилциклопропана и стирола с УФ спектром *n*-(винилфенил)циклопропана (см. таблицу) отмечено существенное различие, связанное со способностью циклопропанового цикла вступать в сопряжение не только с фенильной [10], но и винильной группой.

Если предположить, что циклопропановый цикл не является частью сопряженной системы, включающей фенильную и винильную группы, то УФ спектр стирола совпадал бы со спектром *n*-(винилфенил)циклопропана. Из таблицы также видно, что УФ спектры 2-функционально-замещенных производных *n*-(винилфенил)циклопропана и стирола различаются. Это различие подтверждает способность циклопропанового цикла передавать влияние связанных с ним заместителей и образовывать единую сопряженную систему, включающую винил, фенил, циклопропан и заместитель.

Из таблицы следует, что наибольшие изменения в спектрах 2-замещенных циклопропилстиролов наблюдаются для соединений, содержащих электроноакцепторные заместители: -Cl<sub>2</sub>, монохлор, -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CO<sub>2</sub>H. Электронодонорные заместители (соед. 8, 10) приводят к незначительному смещению в длинноволновую сторону и к увеличению интенсивности полос.

Полосы поглощения в УФ спектрах соединений

Модельные соединения и группа X в $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cyclopropyl-X}$	$\lambda_1$ , нм (lg $\epsilon_1$ )	$\lambda_2$ , нм (lg $\epsilon_2$ )	$\lambda_3$ , нм (lg $\epsilon_3$ )
1 Бензол	184 (4,8)	203 (3,9)	256 (2,4)
2 Фенилциклопропан	193 (4,7)	220 (3,9)	266 (2,6)
3 Стирол	203 (4,4)	247 (4,1)	286 (2,8)
4 <i>n</i> -(Винилфенил)-циклопропан	275 (4,6)	285 (4,0)	290 (2,5)
5 $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$	292 (4,64)	296 (4,04)	—
6 -Cl <sub>2</sub>	295 (4,68)	298 (4,08)	—
7 -CO <sub>2</sub> H	296 (4,7)	298 (4,04)	—
8 -CH <sub>2</sub> OH	280 (4,6)	290 (3,95)	292 (2,55)
9 -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	298 (4,71)	295 (4,3)	297 (2,65)
10 -CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> - $\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	279 (4,58)	288 (3,84)	290 (2,54)
11 -CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - $\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	293 (4,65)	295 (4,84)	298 (2,3)

Колебательная структура бензольной полосы сохраняется. Заместители, содержащие карбонильную группу, вызывают заметное увеличение интенсивности полос поглощения и смещение их в длинноволновую область спектра (соед. 7, 9 и 11). Наиболее "активные" заместители приводят к расширению полос, а в некоторых случаях — к заметному расщеплению третьей полосы, характерной для стирола.

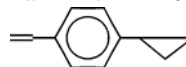
Как видно из таблицы, УФ спектры *n*-(винилфенил)циклопропана и его 2-замещенных производных имеют различие иного характера, чем можно было бы ожидать при неспособности циклопропанового цикла передавать влияние связанного с ним заместителя.

Принимая во внимание данные таблицы, можно сказать, что признаки влияния заместителей выражены сильнее в тех случаях, когда они электроотрицательны.

Наиболее ярко выражено смещение полосы поглощения в УФ спектрах хлорсодержащих циклопропилстиролов (соед. 5 и 6) ввиду сильного влияния индуктивного эффекта электроотрицательного заместителя хлора. Причем увеличение числа атомов хлора в соединении от одного до двух вызывает очень незначительные изменения в спектрах этих соединений.

Образование единой сопряженной системы наблюдается и для соединений 10 и 11. Коротковолновый максимум ( $\lambda_{\text{макс}}$  193 нм) в спектрах этих соединений имеет большую интенсивность по сравнению с фенилциклопропаном, причем максимумы смещаются в сторону длинных волн (279 нм для соединения 10 и 293 нм — для 11). В тех случаях, когда заместитель содержит несколько последовательных звеньев, непосредственно связанных с циклопропановым кольцом (соед. 10), то влияние его на сопряжение всей молекулы незначительно, на что указывает УФ спектр этого соединения, где форма и интенсивность полос мало отличаются от спектра *n*-винилфенилциклопропана. При наличии же в заместителе карбонильной группы (соед. 11) наблюдается увеличение интенсивности поглощения, а положение длинноволновой полосы ( $\lambda_{\text{макс}}$  293 нм) смещено относительно  $\lambda_{\text{макс}}$  *n*-(винилфенил)циклопропана (275 нм).

Роль электронного эффекта эпоксигруппы в соединениях 10 и 11 проявляется слабо, по-видимому, из-за метиленовой группы, находящейся в заместителе между эпоксидным и циклопропановым кольцами, существенно уменьшая взаимодействие между ними и приводя к небольшому изменению в спектре.

Таким образом, получены УФ-спектроскопические данные, позволяющие охарактеризовать влияние различных заместителей X на систему сопряженных  $\pi$ -связей в молекуле . Отмечены основные черты влияния заместителей на стирольные полосы поглощения. Установлено, что циклопропановый цикл является частью сопряженной системы всей молекулы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская Л.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. — М.: Наука, 1980.
2. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Высокомолек. соед. Б. — 2007. — 49, № 8. — С. 1577 — 1581.
3. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Журн. прикл. химии. — 2005. — 78, № 2. — С. 316 — 319.
4. Селеин К.Г., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. — Л., 1972.
5. Фемин В.П., Воронков М.Г., Шостаковский С.М. и др. // Докл. АН СССР. — 1975. — 220, № 6. — С. 1380 — 1383.
6. Петухов В.А., Сеин У.Ин., Болесов И.Г., Левина Р.Я. // Журн. орган. химии. — 1971. — 7, № 8. — С. 1626 — 1628.
7. Гулиев К.Г., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. // Азерб. хим. журн. — 1999. — № 1. — С. 87 — 90.
8. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Журн. прикл. химии. — 2006. — 79, № 3. — С. 497 — 500.
9. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. // Азерб. хим. журн. — 2002. — № 3. — С. 45 — 50.
10. Hahn R.C., Howard P.H., Sum-Man ong et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — 91. — P. 3558 — 3566.