

УДК 547.544

ОСОБЛИВОСТІ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРІВ ЯМР ^1H 5-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,5-ДИФЕНІЛ-1-ПЕНТЕН-3-ОНІВ

Є. Біла, Л. Кобрин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Для заміщених у арилсульфонільне ядро 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів розраховано диференційні спектральні параметри $\Delta\delta^n$, які є різницею між двома базовими спектральними параметрами – значеннями δ^n – у спектрах ЯМР ^1H . Для аналізу параметрів спектрів ЯМР ^1H використовували значення зсуву δ^i їхніх центрів. Аналізували зміщення $\Delta\delta$ сигналів метиленової групи CH_2 , метинові групи CH , протонів вінільної групи стосовно незаміщеного 5-фенілсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-ону **1**. Вплив замісників оцінювали параметром $\Delta\delta^i$, який обчислювали як різницю хімічних зсувів груп CH_2 , CH та вінільних протонів для незаміщеного і заміщених арилсульфонільних ядер. Максимальну різницю $|\Delta\delta^i|$ простежували для метинові групи CH , значно меншу $|\Delta\delta^i|$ – для метиленові групи CH_2 , найменші значення – для $|\Delta\delta^{iii}|$ і $|\Delta\delta^{iiii}|$, що характеризують зміни у хімічних зсувах вінільних протонів. Для проведення кореляційних залежностей використовували різні кореляційні константи σ , однак найкращі кореляції простежували для констант Гаммета σ_n ; σ^+ ; констант Окамото-Брауна σ_n^+ та константи σ_f . Найкращі кореляції з константами замісників для цих спектрів ЯМР ^1H спостерігасмо для протонів групи CH , що безпосередньо зв'язана з арилсульфонільною групою. Зазначимо, що для групи CH_2 отримано майже ідеальну кореляцію за вилученням результатів метильної групи. З'ясовано цікаву закономірність, що для досить віддалених від арилсульфонільної групи вінільних протонів отримали хороші лінійні кореляції для констант Гаммета σ_n та σ^+ з високим значенням R (0,915 і 0,994). Очевидно, що передача електронного впливу відбувається через ароматичне ядро та групу SO_2 завдяки мезомерному ефекту, і сульфонільна група є активним провідником такого впливу.

З'ясовано ефективність використання кореляційних констант σ для оцінки взаємного впливу атомів та просторової будови молекул. Кореляційні залежності $\Delta\delta$ – σ для хімічних зсувів сигналів протонів у спектрах ЯМР ^1H з використанням основних констант σ , які враховують резонансні взаємодії, можна успішно використовувати для прогнозування фізико-хімічних характеристик 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів.

Ключові слова: арилсульфони, спектри ЯМР ^1H , базові та диференційні спектральні параметри, кореляційні залежності.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.227>

1. Вступ

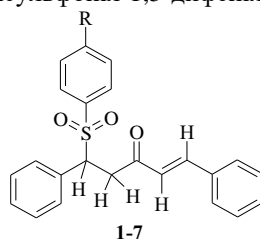
Молекули, що містять сульфонільну функціональну групу, відіграють важливу роль в органічній хімії та мають широке застосування, особливо у конструюванні біологічно активних сполук [1]. Сульфонільна група є важливою структурною одиницею у багатьох біологічно активних молекулах та природних продуктах [2], вважається привілейованим структурним фрагментом лікарських засобів та є однією

з тих, що найчастіше входить до складу фармакологічно активних сполук. Похідні сульфонів широко застосовують у медицині та в матеріалознавстві. Сульфи є універсальними проміжними сполуками в органічному синтезі, а сульфонільну групу використовують як тимчасовий модулятор реакційної здатності у різних перетвореннях, зокрема в реакціях біокон'югації [3].

Однак зовсім мало уваги дослідників приділено вивченню фізико-хімічних властивостей арилсульфонів. Накопичення великої кількості експериментальних даних спонукає до пошуку закономірностей, які б могли надати певні кореляційні прогностичні характеристики щодо будови та реакційної здатності одержаних сполук цього ряду. Дослідження фізико-хімічних властивостей арилсульфонів, одержання кореляційних співвідношень їх реакційної здатності та будови може бути використане для молекулярного дизайну, проведення QSAR-аналізу, комп'ютерного пошуку нових фармакофорів з певним рівнем біологічної активності [4].

2. Результати досліджень та їх обговорення

Ми синтезували 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-2-пентен-3-они



R = H (1), CH₃ (2), OCH₃ (3), Cl (4), Br (5), NO₂ (6), NHCOCH₃ (7)

та проаналізували їх ЯМР ¹H спектральні характеристики (дані отриманих спектрів ЯМР ¹H для синтезованих сполук **1–7** наведено в експериментальній частині).

Кореляційні співвідношення виражають взаємозв'язки між властивостями сполук та параметрами, які характеризують їх будову. Конкретним виразом принципу лінійності вільної енергії є рівняння Гаммета, яке пов'язує константи швидкості чи рівноваги *k* з емпіричними характеристиками σ для заміщеного замісником *X* ароматичного ядра:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma,$$

де *k*₀ і ρ – константи в ряді однотипних реакцій.

Для характеристики фізико-хімічних властивостей атомів або функціональних груп часто використовують їхні спектральні характеристики, зокрема значення хімічних зсувів δ за даними ЯМР [5, 6]. Показано [7] існування лінійної залежності для параметрів електронних спектрів та кореляційних констант.

$$|\Delta\delta^i| = a + b\sigma$$

Для аналізу параметрів спектрів ЯМР ¹H ми використовували значення зсуву δ^i їхніх центрів. Аналізували зміщення $\Delta\delta$ сигналів метиленової групи СН₂ $\Delta\delta^i$, метинові групи СН $\Delta\delta^{ii}$, протонів вільної групи $\Delta\delta^{iii}$ та $\Delta\delta^{iiii}$ стосовно незаміщеного 5-фенілсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-ону **1**. Вплив замісників оцінювали параметром $\Delta\delta^i$, який обчислювали як різницю хімічних зсувів груп СН₂, СН та вільних протонів для незаміщеного і заміщених арилсульфонільних ядер.

Аналіз спектрів ЯМР ¹H 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів **1–7** засвідчив, що найсуттєвіші зміни простежуються у положенні сигналів, характерних не лише для ароматичних протонів арилсульфонільної групи, в ароматичному ядрі

якої безпосередньо міститься замісник, а й для метинової групи CH , яка зв'язана з арилсульфонільною групою, та досить віддаленої метиленової групи CH_2 . Зміни простежували й для сигналів протонів вінільної групи $\text{CH}=\text{CH}$. Тому для аналізу спектрів ЯМР ^1H використовували сигнали саме цих груп протонів [6, 7] (див. таблицю). Для сигналів *o*-протонів (2-Н) арилсульфонільного фрагмента, що зв'язаний з метиновою групою, також існує деяка відмінність, однак вона є в межах похибки [8].

Для проведення кореляційних залежностей використовували різні кореляційні константи σ : константи Гаммета σ^+ та σ_p , які характеризують загальний полярний ефект ($\sigma < 0$ – електронодонорний та $\rho > 0$ – електроноакцепторний), що чинить замісник X на реакційний центр в *para*-положенні стосовно незаміщеної сполуки, де $X=\text{H}$; константи Окамото-Брауна σ_p^+ , які враховують ефекти спряження за участю замісника X ; константи σ_R , що є мірою полярного ефекту замісника X (ефект поля); константи σ_i , що характеризують індукційний вплив замісника та константи σ_F , які використовують для визначення кореляційних співвідношень для сполук, що містять гетероелементи, які не є реакційним центром. Аналізували, які з них виявляють найкращу кореляцію з сигналами протонів у спектрах ЯМР ^1H .

Як бачимо з таблиці, максимальна різниця $|\Delta\delta^i|$ простежується для метинної групи CH , значно менша різниця $|\Delta\delta^{ii}|$ – для метиленової групи CH_2 . І найменші значення спостерігаємо для $|\Delta\delta^{iii}|$ і $|\Delta\delta^{iiii}|$, що характеризують зміни у хімічних зсувах вінільних протонів. Така закономірність є звичною для $|\Delta\delta^{iii}|$ і $|\Delta\delta^{iiii}|$, віддалення від замісника в арилсульфонільній групі веде до гасіння електронного впливу, для метинної та метиленової групи ефект замісника при кореляції параметрів спектрів ЯМР ^1H з константами замісників також краще виявляється для протонів групи CH . Максимальна різниця $|\Delta\delta^{ii}| = -0,306$ м. ч. та $-0,297$ м. ч. характерна для групи CH для сполук **7** та **3**, відповідно. Це, очевидно, пов'язано з донорними властивостями груп OCH_3 та NHCOCH_3 , особливо з їх здатністю до мезомерного ефекту. Як бачимо, $\Delta\delta^{iii}$ та $\Delta\delta^{iiii}$ мають найнижчі значення відхилень для сигналів протонів у спектрах ЯМР ^1H . Це свідчить про те, що електронний вплив замісника через *kroc*-систему спряження передається менш ефективно.

На підставі одержаних результатів ми побудували кореляційні залежності параметрів $\Delta\delta^i$ для груп CH , CH_2 та вінільних протонів групи $\text{CH}=\text{CH}$ від наведених у таблиці констант σ (рис. 1–4). Значення параметра R , що описує середнє відхилення кожної з експериментальних точок від прямої і характеризує “прямолінійність” графіка, свідчить про високу кореляцію.

Найкращі кореляції спостерігаємо для різниці зміщень протонів групи CH для кореляційних співвідношень з використанням констант Гаммета σ_p і σ^+ (рис. 1). У цих випадках кореляція R становить 0,995 і 996, відповідно.

Константи Окамото-Брауна σ_p^+ дають дуже близьку кореляційну залежність: $R=0,945$ (рис. 2а). Дуже високі кореляції простежуємо і для констант σ_F : $R=0,990$, які враховують наявність гетероелемента (рис. 2б). Це означає, що сульфонільна група є активним провідником електронного впливу. Активну участь сульфонільної групи у процесах спряження було раніше описано під час дослідження електронних спектрів арилсульфонів [9]. [Автори [4] також відмічали, що сульфонільна група поводить себе як слабкий π -донор, що впливає на перерозподіл електронної густини.

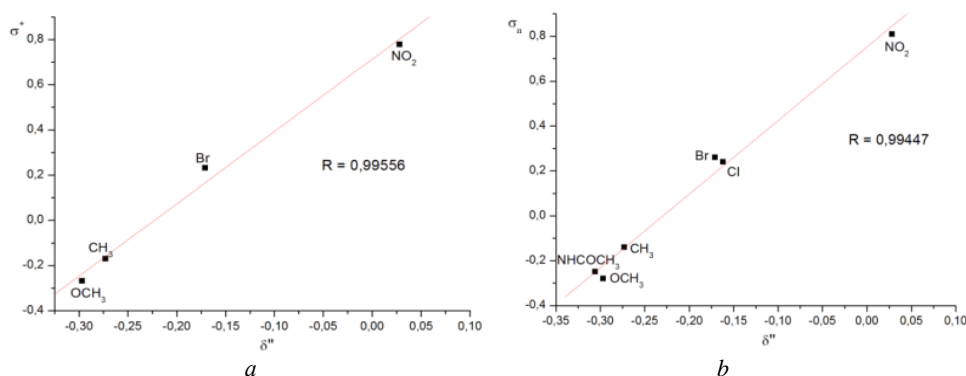


Рис. 1. Аналіз залежності δ_n для протонів групи CH у спектрах ЯМР ^1H 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів: *a* – від кореляційних констант σ^+ ; *b* – від констант Гаммета σ_p
 Fig. 1. Analysis of the dependence of δ_n for CH protons in ^1H NMR spectra of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones a) on the correlation constants σ^+ ; b) from the Hammett constants σ_p

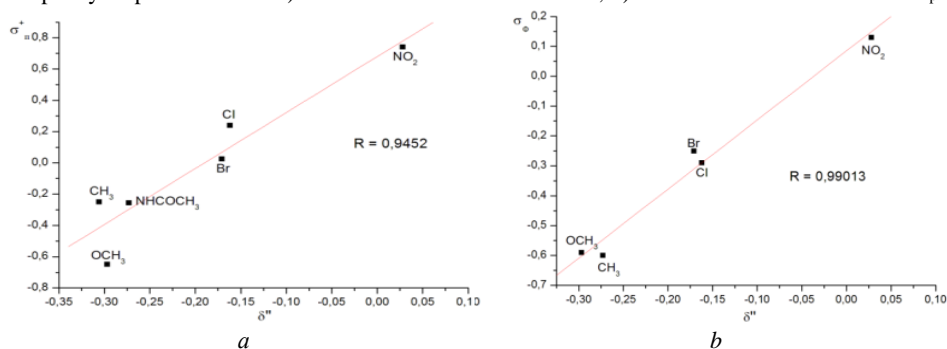


Рис. 2. Аналіз залежності δ_n для протонів групи CH у спектрах ЯМР ^1H 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів: *a* – від констант Окамото-Брауна σ^+_{OB} ; *b* – від кореляційних констант σ_{Φ}
 Fig. 2. Analysis of the dependence of δ_n for CH protons in ^1H NMR spectra of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones: *a* – from the Okamoto-Brown constants σ^+_{OB} ; *b* – on the correlation constants σ_{Φ}

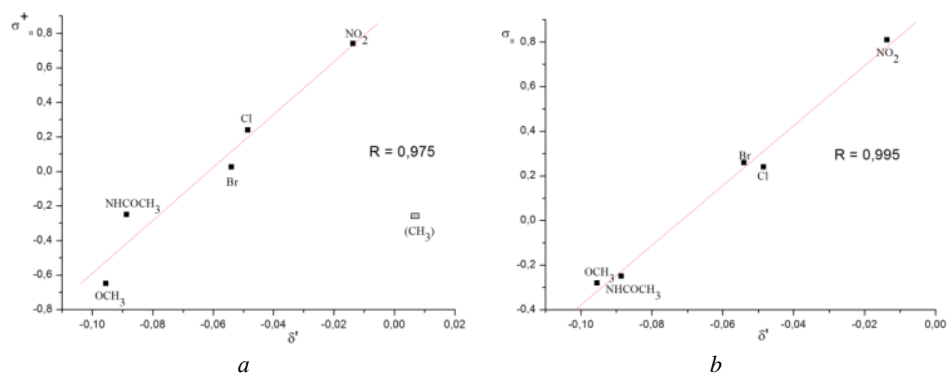


Рис. 3. Аналіз залежності δ_n для протонів групи CH_2 у спектрах ЯМР ^1H 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів: *a* – від констант Окамото-Брауна σ^+_{OB} ; *b* – від констант Гаммета σ_p
 Fig. 3. Analysis of the dependence of δ_n for CH_2 protons in ^1H NMR spectra of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-one: *a* – on Okamoto-Brown constants σ^+_{OB} ; *b* – on the constants of Hammett σ_p

Кореляції за константою σ_R , яка є мірою чистого полярного ефекту замісника, та σ_i , що характеризує індукційний вплив замісника, є не дуже задовільними: $R \sim 0,85$.

Особливістю кореляційних співвідношень з використанням констант Гаммета σ_p і констант Окамото-Брауна σ_p^+ для різниці зміщень протонів групи CH_2 є те, що з кореляційних співвідношень випадає метильна група CH_3 (рис. 3 а). Причому особливу поведінку CH_3 групи простежуємо практично для всіх кореляційних констант для метиленової групи. Вилучення даних для цього замісника дає майже ідеальну кореляцію в обох випадках: R становить 0,990 і 0,975, відповідно (рис. 3, групу CH_3 до уваги не взято). Важливо зазначити, що як константи Гаммета σ_p , так й Окамото-Брауна σ_p^+ дають практично однакові кореляційні залежності. Аналогічну лінійну кореляцію простежуємо для констант σ_F : $R=0,983$.

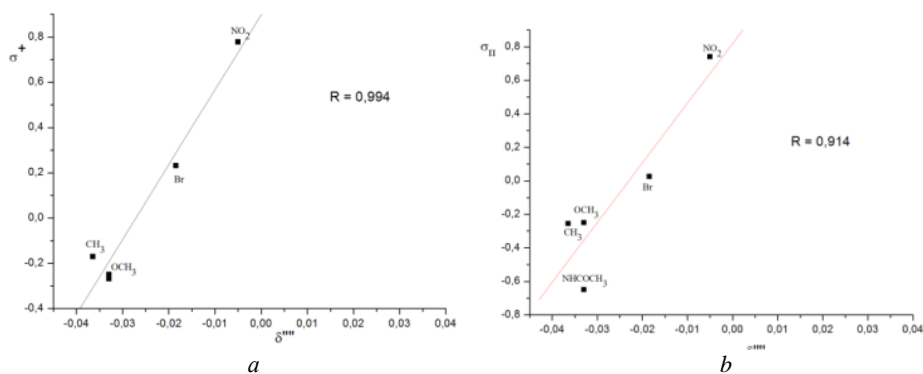
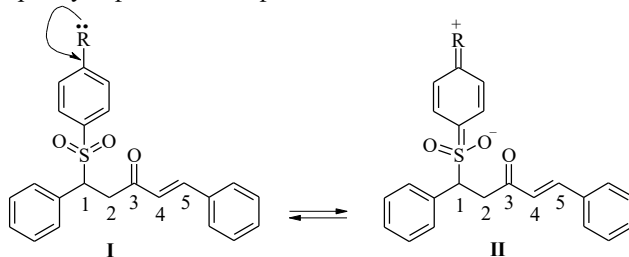


Рис. 4. Аналіз залежності δ_n для вільних протонів (α) у спектрах ЯМР ^1H 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів: a – від кореляційних констант σ^+ ; b – від констант Гаммета σ_p

Fig. 4. Analysis of the dependence of δ_n for vinyl protons (α) in the ^1H NMR spectra of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones: a – on the correlation constants σ^+ ; b – from the Hammett constants σ_p

Можливо, метильна група в арилсульфонільному фрагменті бере участь у стекінг-взаємодії з ароматичним кільцем фенілвінільного фрагмента: ароматичне кільце толілсульфонільної групи та площини, в якій лежить подвійний зв'язок та ароматичне кільце, є практично паралельними [10], що створює несприятливі умови для передачі електронного впливу групи CH_3 на ароматичне кільце.

Добра кореляція $\Delta\delta^i - \sigma$ для груп CH та CH_2 з кореляційними константами, які враховують мезомерні ефекти замісників R , підтверджує значний вклад резонансних структур для 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів:



Для α -вінільних протонів (4-H) отримали лінійні кореляції $\Delta\delta''''-\sigma$ для від кореляційних σ^+ та σ_n з високим значенням $R = 0,994$ і $0,914$ (рис. 4). Залежність параметрів описується лінійними рівняннями з дуже близькими коефіцієнтами. Ці лінійні кореляції охоплюють усі розглянуті замісники X . Досить непогані кореляції отримано і для констант $\sigma_{\text{ф}}$. Однак з цих кореляцій випадає замісник $X=\text{Cl}$ (на рис. 4 замісник Cl до уваги не взято). Для β -вінільних протонів (5-H) лінійні кореляції $\Delta\delta''''-\sigma$ не було отримано в жодному випадку. Це пов'язуємо з невеликими значеннями $|\Delta\delta''''|$, які лежать у межах похибки експерименту.

Отримані кореляційні співвідношення для α -вінільних протонів засвідчують про ефективну передачу електронного впливу не лише через ароматичне ядро, не лише через сульфонільну групу, а й через систему sp^3 -гібризованих атомів карбону та через систему крос-спряження за участю $\text{C}=\text{O}$ зв'язку.

Отож можемо констатувати, що значення кореляційних констант досить адекватно пояснюють вплив замісника в *para*-положенні ароматичного ядра досліджуваних 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів. Кореляційні залежності $\Delta\delta-\sigma$ для хімічних зсувів сигналів протонів у спектрах ЯМР ^1H з використанням основних констант σ , які враховують резонансні взаємодії, а також константи $\sigma_{\text{ф}}$, які враховують наявність гетероеlements, можна успішно використовувати для прогнозування фізико-хімічних характеристик цих сполук.

3. Матеріали та методика експерименту

Продукти синтезували за методикою [11]. Одержували 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они **1-7**.

Спектри ЯМР ^1H записано на приладі "Bruker Avance III" із робочою частотою 400 МГц; внутрішній стандарт – ГМДС; розчинник – CDCl_3 .

Диференційні спектральні параметри $\Delta\delta^n$ розраховували згідно з [6].

(1E)-1,5-Дифеніл-5-(фенілсульфоніл)пент-1-ен-3-он (1): ЯМР ^1H : δ 3,631 д.д (1H, CH_2 , J^2 9,2 Гц, J^3 4,4 Гц), 3,788 д.д (1H, CH_2 , J^2 6,0 Гц), 5,263 т (1H, CH, J^2 7,2 Гц), 6,916 д (1H, CH, J^2 16,4 Гц), 7,293 м (5H, Ar), 7,431 м (3H, Ar), 7,646 д (1H, J^2 16,4 Гц), 7,692 т (2H, Ar, J^2 4,8 Гц), 7,821 м (1H, Ar), 7,942 д (1H, Ar, J^2 6,8 Гц), 8,032 д (1H, Ar, J^2 4,8 Гц), 8,331 т (1H, Ar, J^2 6,8 Гц), 8,515 д (1H, Ar, J^3 6,8 Гц).

(1E)-5-(4-Метилфенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (2): ЯМР ^1H : δ 2,291 с (3H, CH_3), 3,682 д (1H, CH_2 , J^3 7,6 Гц), 3,716 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,2 Гц, J^3 7,6 Гц), 4,977 д.д (1H, CH, J^2 9,6 Гц, J^3 4,0 Гц), 6,906 д (1H, CH, J 16,0 Гц), 7,335 с (5H, Ar), 7,395 д (2H, Ar, J 8,0 Гц), 7,440 с (2H, Ar), 7,510 д (2H, Ar, J 8,0 Гц), 7,609 д (1H, CH, J 16,0 Гц), 7,689 с (1H, Ar), 7,777 т (2H, Ar, J 7,2 Гц).

(1E)-5-(4-Метоксифенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (3): ЯМР ^1H : δ 3,519 д.д (1H, CH_2 , J^2 18,3 Гц, J^3 4,4 Гц), 3,704 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,2 Гц, J^3 9,6 Гц), 3,817 с (3H, OCH_3), 4,964 д.д (1H, CH, J^2 9,6 Гц, J^3 4,4 Гц), 6,913 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,045 д (2H, Ar, J 8,8 Гц), 7,257 м (5H, Ar), 7,433 т (3H, Ar), 7,537 д (2H, Ar, J 8,8 Гц), 7,613 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,696 м (2H, Ar).

(1E)-5-(4-Хлорофенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (4): ЯМР ^1H : δ 3,561 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,4 Гц, J^3 3,6 Гц), 3,756 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,2 Гц, J^3 10,0 Гц), 5,098 т (1H, CH, J^3 4,6 Гц), 6,913 д (1H, CH, J 16,6 Гц), 7,270 с (5H, Ar), 7,437 с (4H, Ar), 7,625 с (4H, Ar, 1H, CH), 7,693 с (2H, Ar).

(1E)-5-(4-Бромфенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (5): ЯМР ^1H : δ 3,553 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,4 Гц, J^3 4,0 Гц), 3,753 д.д (1H, CH_2 , J^2 17,4 Гц, J^3 9,6 Гц),

5,090 д.д (1H, CH, J^2 9,6 Гц, J^3 4,0 Гц), 6,912 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,272 с (5H, Ar), 7,448 с (3H, Ar), 7,552 д (2H, Ar, J 8,8 Гц), 7,627 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,709 ш.с (2H, Ar), 7,763 д (2H, Ar, J 8,8 Гц).

(1E)-5-(4-Нітрофенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (6): ЯМР¹H: δ 3,580 д.д (1H, CH₂, J^2 17,4 Гц, J^3 4,4 Гц), 3,807 д.д (1H, CH₂, J^2 17,6 Гц, J^3 10,0 Гц), 5,233 д.д (1H, CH, J^2 10,0 Гц, J^3 4,0 Гц), 6,911 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,287 ш.с (5H, Ar), 7,435 ш.с (3H, Ar), 7,641 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,694 м (2H, Ar), 7,939 д (2H, Ar, J 7,2 Гц), 7,346 д (2H, Ar, J 7,2 Гц).

(1E)-5-(4-Ацетамідифенілсульфоніл)-1,5-дифенілпент-1-ен-3-он (7): ЯМР¹H: δ 2,082 с (3H, CH₃), 3,526 д.д (1H, CH₂, J^2 17,2 Гц, J^3 4,0 Гц), 3,711 д.д (1H, CH₂, J^2 17,2 Гц, J^3 10,0 Гц), 4,955 д.д (1H, CH, J^2 17,4 Гц, J^3 4,4 Гц), 6,910 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,251 ш.с (5H, Ar), 7,431 ш.с (3H, Ar), 7,529 д (2H, Ar, J 8,8 Гц), 7,613 д (1H, CH, J 16,4 Гц), 7,698 м (4H, Ar), 10,332 с (1H, NH).

1. Hofman K., Liu N.-W., Manolikakes G. Radicals and Sulfur Dioxide: A Versatile Combination for the Construction of Sulfonyl-Containing Molecules. *Chemistry. Chem. Eur. J.*, 2018. Vol. 24. P. 11852–11863. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201705470>
2. Zhu T.-H., Xie S., Rojsitthisak P., Wu J. Recent advances in the direct β -C(sp²)-H functionalization of enamides // *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18. P. 1504–1521. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ob02649e>
3. Pentelute B., Zhang C., Vinogradova E., Spokoyny A., Buchwald S. Arylation Chemistry for Bioconjugation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 4810–4839. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201806009>
4. Svyetchnikova O. M., Kolisnyk S. V., Vynnyk O. F., Altukhov O. O., Kostina T. A. Reactivity of propyl esters of 2-(benzoylamino)(1-oxoindolin-3-ylidene) acetic acids // *J. Org. Pharm. Chem.* 2019. Vol. 17, No 2. P. 33–37. DOI: https://nbuv.gov.ua/UJRN/jofkh_2019_17_2_8
5. Bila E., Dzikovska M. Peculiarities of parameters of ¹H 1,3-diphenyl-3-arylsulfonyl-1-propanone NMR spectra // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2014. Vol. 55, Part 2. P. 360–365 (in Ukrainian).
6. Emanuel N. M., Knorre D. G. Schiff bases derived from 6-amino-2H-chromen-2-one. Synthesis and ¹H NMR spectra / *Chemical kinetics course: Textbook.* Moscow, 1984. 183 p. (in Russian).
7. Electronic reference book of a chemist 21. *Chemistry and chemical technology* (in Russian).
8. Ganushchak N. I., Kobrin L. O., Bilaya E. E., Mizyuk V. L. Schiff bases derived from 6-amino-2H-chromen-2-one. Synthesis and ¹H NMR spectra // *Russ. J. Org. Chem.* 2005. Vol. 41, No 7. P. 1064–1070. DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s11178-005-0294-8>
9. Bila E. UV absorption spectra of substituted styrylarylsulfones // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2018. Vol. 59, Part 2. P. 332–340 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.332>
10. Sabat N. M., Bila E. E., Kinzhybalo V. V., Dzikovska M. I. Semi-empirical studies of the structure of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2015. Vol. 56, Part 2. P. 259–265 (in Ukrainian)
11. Bila E. 5-Arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2008. Vol. 49, Part 2. P. 60–64 (in Ukrainian)

PECULIARITIES OF NMR ¹H SPECTRA OF 5-ARYLSULFONYL-1,5-DIPHENYL-1-PENTEN-3-ONES**E. Bila, L. Kobryn**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Differential spectral parameters $\Delta\delta^n$ of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones have been calculated. Such parameters are the differences between the two basic spectral parameters $-\delta^n$ values in NMR ¹H spectra. To analyze the parameters of ¹H NMR spectra, we used the values δ^i of the shift of their centers. The displacements of signals of the methylene group CH₂ $\Delta\delta'$, the methine group CH $\Delta\delta''$, the protons of the vinyl group $\Delta\delta'''$ and $\Delta\delta''''$ relative to the unsubstituted 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-one were analyzed. The effect of substituents was evaluated by the parameter $\Delta\delta^i$, which was calculated as the difference of chemical shifts of the groups CH₂, CH and vinyl protons for unsubstituted and substituted arylsulfonyl nuclei. Different correlation constants were used to perform correlation dependences: Hammett constants σ_p ; σ^+ ; Okamoto-Brown constants σ_p^+ and constants σ_ϕ . The maximum difference $|\Delta\delta''|$ was observed for the methine group CH, much smaller $|\Delta\delta'|$ for the methylene group CH₂, the smallest values – for $|\Delta\delta'''|$ and $|\Delta\delta''''|$, which characterize changes in the chemical shifts of vinyl protons. Different correlation constants σ were used to perform correlation dependences, but the best correlations were observed for Hammett constants σ_n ; Okamoto-Brown constant σ_n^+ ; σ^+ and constants σ_ϕ . The best correlations with the substituent constants for these ¹H NMR spectra are observed for protons of the CH group, which is directly linked to the arylsulfonyl group. Note that for the CH₂ group an almost perfect correlation was obtained by subtracting the results of the methyl group. An interesting regularity was established that for vinyl protons, more distant from the arylsulfonyl group vinyl protons, obtained good linear correlations for the Hammett constants σ_n and σ^+ with a high value of R (0.915 and 0.994). It is evident the transmission of electronic influence occurs through the aromatic nucleus and the SO₂ group due to the mesomeric effect, and the sulfonyl group is the active conductor of such influence.

The effective usage of differential spectral parameters has been shown using particular spectral task for value of relation influence of atoms and space structure of molecules. Correlation dependences $\Delta\delta-\sigma$ for chemical shifts of proton signals in ¹H NMR spectra using basic constants σ , which take into account resonant interactions, can be successfully used to predict the physicochemical characteristics of 5-arylsulfonyl-1,5-diphenyl-1-penten-3-ones.

Keywords: arylsulfones, ¹H NMR spectra, basic and differential spectral parameters, correlation dependences.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021