

УДК 547.544

## ОСОБЛИВОСТІ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРІВ ЯМР $^1\text{H}$ 1,3-ДИФЕНІЛ-3-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1-ПРОПАНОНІВ

Є. Біла, М. Дзіковська

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

Для заміщених у арилсульфонільне ядро 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів розраховано деякі диференційні спектральні параметри  $\Delta\delta^n$ , які є різницею між двома базовими спектральними параметрами – значеннями  $\delta^n$  – у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . З'ясовано ефективність використання цих характеристик для оцінки взаємного впливу атомів та просторової будови молекул.

*Ключові слова:* арилсульфони, спектри ЯМР  $^1\text{H}$ , базові та диференційні спектральні параметри.

Проведення кореляцій структура–фізико-хімічні параметри–реакційна здатність є цікавим теоретичним аспектом органічної хімії. Вивчення таких кореляцій дає змогу прогнозувати хімічну поведінку органічних сполук. Для характеристики фізико-хімічних властивостей атомів або функціональних груп часто використовують їхні спектральні характеристики. Емпіричне порівняння спектральних властивостей сполук з особливостями їхньої структури дає змогу визначити залежність певних параметрів від природи замісників у певному ряді речовин.

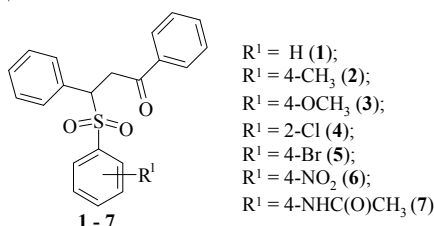
Раніше ми виявили закономірності впливу замісників на параметри електронних спектрів 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів, які одержували за методикою [1, 2], з'ясували вплив природи замісників на спектральні характеристики та просторову будову [3]. Цікавим є порівняння цих результатів з параметрами їхніх ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів.

Відомо, що введення замісників у ароматичне ядро призводить до змін хімічних властивостей ароматичних сполук. Найадекватніше описують вплив замісника R в ароматичному ядрі в *para*-положенні константи Гаммета  $\sigma^+$  та константи Окамото–Брауна  $\sigma_p^+$ .

Аналіз спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів 1–7 засвідчив (табл. 1), що найсуттєвіші зміни виявляються в положенні сигналів, характерних не лише для ароматичних протонів арилсульфонільної групи, в ароматичному ядрі якої безпосередньо міститься замісник, а й для метинової групи СН, яка безпосередньо зв'язана з арилсульфонільною групою, та досить віддаленої метиленової групи  $\text{CH}_2$ .

У положеннях *o*-протонів (2-H) ароматичного фрагмента, що зв'язаний з метиновою групою, також існує деяка відмінність, однак вона є в межах похибки. Похибку експерименту ми прийняли такою, що дорівнює 0,01–0,02 м.ч., враховуючи різницю між нашими та літературними даними [5].

У спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сполук **1–7** сигнали протонів групи  $\text{CH}_2$  подібні за формою, але відрізняються в деяких випадках за мультиплетністю. Це пов'язано з додатковим розщепленням сигналів на асиметричному атомі карбону групи  $\text{CH}$  – спостерігаємо д.д. або д.



Для аналізу параметрів спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  використовували значення зсуву  $\delta^i$  їхніх центрів (табл. 2) [4]. Аналізували зміщення  $\Delta\delta$  сигналів метинової групи  $\text{CH}$   $\Delta\delta''$ , метиленової групи  $\text{CH}_2$   $\Delta\delta'$ , *o*- (2-Н)  $\Delta\delta'''$  та *m*-протонів (3-Н)  $\Delta\delta''''$  арилсульфонільної групи сполук **2–7** стосовно незаміщеного 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанону **1**. Вплив замісників оцінювали параметром  $\Delta\delta^n$ , який обчислювали як різницю хімічних зсувів груп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  та *o*- і *m*-протонів арилсульфонільної групи для незаміщеного і заміщених ароматичних ядер. Загалом простежується загальна кореляція значень  $\Delta\delta'$ ,  $\Delta\delta''$ ,  $\Delta\delta'''$  та  $\Delta\delta''''$  з константами Гаммета  $\sigma^+$  та константами Окамото–Брауна  $\sigma_p^+$ . Цікавим виявився той факт, що досить добра кореляція є для різниці хімічних зсувів груп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  –  $\Delta\delta'$  та  $\Delta\delta''$ .

Максимальна різниця  $|\Delta\delta'| = 0.07$  м.ч. для метиленової групи  $\text{CH}_2$ . Максимальна різниця  $|\Delta\delta''| = 0.40$  м.ч. для метинової групи  $\text{CH}$  (сполука **4**). Максимальна різниця  $|\Delta\delta'''| = 0.50$  м.ч. для *o*- (2-Н) (сполука **3**). Максимальна різниця  $|\Delta\delta''''| = 0.58$  м.ч. для *m*- (2-Н) (сполука **6**). Як бачимо,  $\Delta\delta'''$  та  $\Delta\delta''''$  мають найвищі значення відхилень для сигналів протонів у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Це свідчить про значний вплив природи замісника на хімічні зміщення протонів, які розташовані в безпосередній близькості до нього.

На підставі одержаних результатів ми побудували кореляційні залежності параметрів  $\Delta\delta^i$  від констант Гаммета (рис. 1) та Окамото–Брауна (рис. 2). Значення параметра  $R$ , що описує середнє відхилення кожної з експериментальних точок від прямої і характеризує “прямолінійність” графіка, коливається в межах 0,74–0,92, що свідчить про високу кореляцію. Як бачимо з рис. 1, 2 та з аналізу параметрів  $R$ , загалом ліпші кореляції отримано з використанням констант Окамото–Брауна ( $R = 0,85\text{--}0,92$ ).

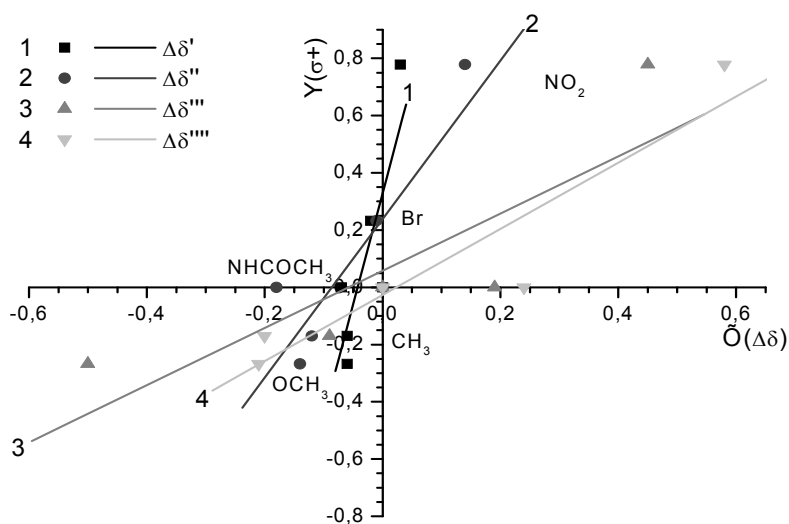
З лінійної залежності  $\Delta\delta^n$  від значень констант Гаммета  $\sigma^+$  випадає група  $\text{NHC(O)CH}_3$ . Це можна пояснити недосконалістю параметра Гаммета  $\sigma^+$  для цієї групи:  $\sigma^+ = 0$ . Досить висока кореляція простежується для метиленової групи, ліпша, ніж для метинової, хоча метинова безпосередньо зв'язана з арилсульфонільною групою. Цей цікавий факт засвідчує, що в молекулі існує складна система передавання електронного впливу, яка зумовлена не лише індуктивними ефектами груп, а має складнішу природу, про що, зокрема, зазначено в праці [3].

Досить високу кореляцію з електронними параметрами Гаммета та Окамото–Брауна для групи  $\text{CH}_2$  можна пояснити стекінг-взаємодією цих ароматичних ядер. Хоча група  $\text{CH}_2$  досить віддалена від замісника в ароматичному ядрі, однак через неї відбувається зближення ароматичних ядер, що необхідно для стекінг-взаємодії.

Таблиця 1

Дані спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів 1–7

Номер сполуки	Хімічні зсуви, $\delta$ , м.д.
1	3,92 д.д. (1H, CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> 18,2 Гц, J <sup>3</sup> 4,5 Гц), 4,05 д.д. (1H, CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> 8,7 Гц), 5,08 д.д. (1H, CH), 7,25 с (5H, Ar), 7,48–7,72 м (8H, H <sup>2,6</sup> Ar), 7,98 д (2H, H <sup>2,6</sup> Ar)
2	2,43 с (3H, H <sup>2,6</sup> Ar), 3,39 д (2H, CH <sub>2</sub> ), 4,96 т (1H, CH), 7,25 с (5H, Ar), 7,39д (2H, H <sup>2,6</sup> Ar), 7,50 м (2H, H <sup>3</sup> Ar), 7,52 д (2H, Ar), 7,62 м (1H, H <sup>4</sup> Ar), 7,97 д (2H, H <sup>2</sup> Ar)
3	3,85 с (3H, CH <sub>3</sub> O), 3,93 д (2H, CH <sub>2</sub> ), 4,94 т (1H, CH), 6,98 д (2H, Ar), 7,25с (5H, H <sup>2,6</sup> Ar), 7,50 т (2H, H <sup>3</sup> Ar), 7,51 д (2H, Ar), 7,61 м (1H, H <sup>4</sup> Ar), 7,98 д (2H, H <sup>2</sup> Ar)
4	3,91 д.д. (1H, CH <sub>2</sub> ), 4,08 д.д. (1H, CH <sub>2</sub> ), 5,48 д.д. (1H, CH), 7,15–7,70 м (12H, Ar), 7,97 д (2H, H <sup>2</sup> Ar)
5	3,95 ш.с. (1H, CH <sub>2</sub> ), 3,98 д (1H, CH <sub>2</sub> ), 5,07 д.д. (1H, CH), 7,26 с (5H, Ar), 7,45-7,70 м (7H, H <sup>2</sup> Ar), 7,98 д (2H, H <sup>2</sup> Ar)
6	4,02 м (1H, CH <sub>2</sub> ), 5,22 д.д. (1H, CH), 7,29 м (5H, H <sup>2</sup> Ar), 7,51 т (2H, H <sup>3</sup> Ar), 7,63 м (1H, H <sup>4</sup> Ar), 7,99 д (2H, H <sup>2</sup> Ar) 8,30 д (2H, H <sup>3</sup> Ar)
7	2,08 с (3H, H <sup>4</sup> Ar), 2,43 с (2H, CH), 3,90 д.д. (1H,CH <sub>2</sub> ), 3,94 д.д. (1H,CH <sub>2</sub> ), 4,90 т (1H,CH), 7,22 ш.с (5H, H <sup>3</sup> Ar), 7,44 с (2H, H <sup>3</sup> Ar), 7,48 т (2H, H <sup>2</sup> Ar), 7,60 д (1H, H <sup>4</sup> Ar), 7,67 д (2H, H <sup>4</sup> Ar), 7,97 д (2H, H <sup>4</sup> Ar), 10,23 с (1H, NH)

Рис. 1. Залежність значень  $\Delta\delta^n$  для 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів 1–7 від констант Гаммета  $\sigma^+$

Таблиця 2

Аналіз спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів **1–7**

Номер сполуки	R <sup>1</sup>	Хімічні зсуви, $\delta$ , м.д.									
		CH <sub>2</sub>	$\Delta\delta'$	CH	$\Delta\delta''$	<i>o</i> -H (R <sup>1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	$\Delta\delta'''$	<i>m</i> -H (R <sup>1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	$\Delta\delta''''$	$\sigma^+$	$\sigma^+_{\text{п}}$
<b>1</b>	H	3,99	0	5,08	0	7,48	0	7,72	0	0	0
<b>2</b>	4-Me	3,93	-0,06	4,96	-0,12	7,39	-0,09	7,52	-0,20	-0,170	-0,256
<b>3</b>	4-MeO	3,93	-0,06	4,94	-0,14	6,98	-0,50	7,51	-0,21	-0,268	-0,648
<b>4</b>	2-Cl	4,00	0,01	5,48	0,40						
<b>5</b>	4-Br	3,97	-0,02	5,07	-0,01					0,232	0,025
<b>6</b>	4-NO <sub>2</sub>	4,02	0,03	5,22	0,14	7,93	0,45	8,30	0,58	0,778	0,740
<b>7</b>	4- NHCOCH <sub>3</sub>	3,92	-0,07	4,90	-0,18	7,67	0,19	7,96	0,24	0	-0,249

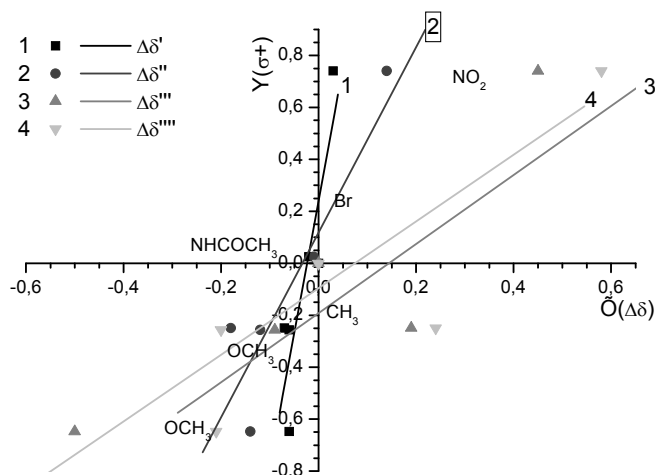


Рис. 2. Залежність значень  $\Delta\delta^n$  для 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів 1–7 від констант Окамото–Брауна  $\sigma_p^+$

Аналіз спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  сполук 1–7 добре узгоджується з дослідженнями електронних спектрів та квантово-хімічними розрахунками молекул 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів 1–7 [3] і підтверджує копланарне розташування арилсульфонільного та бензоїльного фрагментів і реалізацію стекінг-взаємодії між ними.

**Експериментальна частина.** Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на приладі Bruker (300 МГц), розчинник – ДМСО- $d_6$ . Хімічні зсуви ( $\delta$ , м.ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м.ч.). Продукти синтезували за методикою [1, 2]. Диференційні спектральні параметри  $\Delta\delta^n$  розраховували згідно з [4].

1. Біла Є., Обушак М., Кобрин Л. та ін. Синтез 1,3,5-трифеніл-1H-піразолів з  $\beta$ -аренсульфоніл- $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2007. Вип. 48. Ч.2. С. 44-47.
2. Біла Є., Мединська С., Дзіковська М. Уведення триазольного циклу в молекулу бензиліденацетофенону // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 239–242.
3. Біла Є., Дзіковська М. Особливості електронних спектрів 1,3-дифеніл-3-арилсульфоніл-1-пропанонів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 52. 2011. С. 238–243.
4. Ganushchak N.I., Kobrin L.O., Bilaya E.E. et al. Schiff bases derived from 6-amino-2H-chromen-2-one. Synthesis and  $^1\text{H}$  NMR spectra // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 7. P. 1064–1070.
5. Обушак М., Біла Є., Матійчук В. та ін. Приєднання арилсульфінатів натрію до  $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 41. 2002. С. 167–169.

## PECULIARITIES OF NMR $^1\text{H}$ SPECTRA OF 1,3-DIPHENYL-3-ARYLSULFONYL-1-PROPANONES

**E. Bila, M. Dzikovska**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: ebila@txnet.com*

Differential spectral parameters  $\Delta\delta^n$  of 1,3-diphenyl-3-arylsulfonyl-1-propanones have been calculated. Such parameters are the differences between the two basic spectral parameters –  $\delta^n$  values in NMR  $^1\text{H}$  spectra. 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.

*Key words:* arylsulfone, NMR  $^1\text{H}$  spectra, basic and differential spectral parameters.

## ОСОБЕННОСТИ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ЯМР $^1\text{H}$ 1,3-ДИФЕНИЛ-3-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1-ПРОПАНОНОВ

**Е. Біла, М. Дзиковська**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: ebila@txnet.com*

Для замещенных в арилсульфонильное ядро 1,3-дифенил-3-арилсульфонил-1-пропанонов рассчитано некоторые дифференциальные спектральные параметры  $\Delta\delta^n$ , которые представляют собой разницу между двумя базовыми спектральными параметрами – значениями  $\delta^n$  – в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Показано эффективность использования этих характеристик для оценки взаимного влияния атомов и пространственного строения молекул.

*Ключевые слова:* арилсульфоны, спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , базовые и дифференциальные спектральные параметры.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013