

УДК 547.544

УФ-СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ЗАМІЩЕНИХ СТИРИЛАРИЛСУЛЬФОНІВ

С. Біла

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

Досліджено УФ спектри поглинання стириларилсульфонів і α -хлорстириларилсульфонів. Сполуки отримували взаємодією хлоростиролів з хлоридами арилдіазонію і діоксидом сульфуру у середовищі оцтова кислота–вода (метод **A**) та взаємодією хлоростиролів з арилсульфохлоридами в ацетонітрилі в умовах купрокаталізу (метод **B**). Будову сполук встановлювали на основі даних ЯМР ^1H спектроскопії. Конформаційні перетворення молекул визначали дослідженням УФ спектрів розчинів сполук у етиловому спирті. Показано, що сульфонільна група бере участь у ланцюгу спряження. Для стириларилсульфонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -р (**I** R=H; **II**, R=CH₃; **III**, R=OCH₃; **IV**, R=NO₂) найстабільнішою є трансoidна конформація, для якої характерне поглинання в ділянці 277–288 нм. Введення замісників у *para*-положення бензольного кільця арилсульфонільної групи веде до значного bathochromного зсуву і гіпоchromного ефекту для цієї смуги, що не корелює з індукційними константами замісників. Електронні ефекти, які виникають при введенні електронодонорних груп в арилсульфонільний радикал, сприяють утворенню *gauche*-конформації. Особливим є вплив метоксильної групи (сполука **III**): спостерігали наявність додаткової довгохвильової смуги поглинання при 246 нм, що вказує на утворення *gauche*-конформації; після опромінення ця смуга зміщується до 281 нм. Для α -хлорстириларилсульфонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -р (**V** R = H; **VI**, R = CH₃; **VII**, R = OCH₃; **VIII**, R = NO₂; **IX**, R = Br) можливе існування трьох конформацій – цисoidної, трансoidної і *gauche*-конформації. Аналіз УФ спектрів вказує на участь неподілених пар електронів атома хлору у спряженні етиленового фрагменту з ароматичним ядром. Для цисoidної і трансoidної конформацій характерним є поглинання в ділянці 254–257 нм і 273–286 нм, відповідно. Опромінення сполук **V–IX** веде до істотних змін їх УФ-спектральних характеристик: утворюються *gauche*-конформери зі смугою поглинання 262–266 нм. У *gauche*-конформері зв'язки C=C затулені одним із зв'язків S=O. Важливу роль у стабілізації *gauche*-конформації відіграють неподілені електронні пари π -донорних замісників.

Ключові слова: стириларилсульфони, α -хлорстириларилсульфони, УФ спектри, конформації.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.332>

Останніми роками велику увагу у науковій хімічній літературі приділяють арилсульфонільним сполукам. Щомісяця декілька публікацій, присвячених арилсульфонам, з'являється у відомих наукових журналах [1–4]. Така широка популярність цих сполук пов'язана з їхньою потенційною біологічною активністю, фармацевтичною значимістю, синтетичним використанням. Вони можуть бути інтермедіатами в органічних синтезах, будівельними блоками для конструювання

біологічно активних молекул та функціональних матеріалів. Арилсульфонільні групи можуть бути хорошими відхідними групами, активуючими угрупованнями, тимчасовими модуляторами реакційної здатності, елімінувати SO_2 . За різноманітність трансформацій за участю цих груп їх часто називають "хімічними хамелеонами" [5].

Особливо широко використовують у синтетичній органічній хімії вінілсульфони. Перспективний напрям їх використання пов'язаний з їх високою біологічною активністю. Вінілсульфонільні групи, як свідчать недавні дослідження, володіють хорошими фунгіцидними властивостями [6], є потенційними інгібіторами різноманітних ферментативних процесів, що робить їх перспективними у дизайні лікарських препаратів та у медичній хімії [7]. Арил- та гетарилсульфонільні групи входять до складу більшості фармакофорних сульфуровмісних молекул та патентованих лікарських форм. *Bicalutamide (Casodex)*, *Eletriptan*, *Mesotrione*, *Cafenstrole* є лише кількома прикладами їх використання [7].

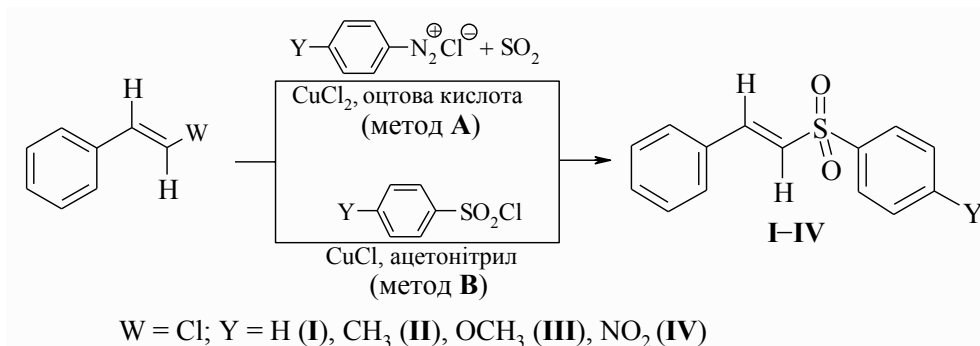
Активність таких сполук, особливо біологічна, значною мірою залежить від їх стереохімічної будови і наявних замісників. У монографії [8] наголошують, що ковалентні модифікації в активному центрі ферментів (зокрема β -лактамази) повністю залежать від конформації сульфонілативованих регуляторів. Активаційний/інактиваційний ефект добре корелює з конформаційними змінами у молекулах сульфонів [9].

Опублікована низка праць присвячена дослідженню конформацій вінілсульфонів залежно від природи радикалів, сполучених з сульфонільною групою [10, 11]. Йдеться про можливість існування заміщених сульфонів як у *гош*-, так і в *транс*-конформаціях у бензольних розчинах [12, 13]. Для кристалічних β -заміщених арилвінілсульфонів загальної формули $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH=CHX}$ ($\text{X}=\text{Br}$, SCH_3 , SC_2H_5) [14] характерне *гош*- та *транс*-розташування замісників.

Особливо цікаво вивчити конформаційні перетворення сульфонів, що містять одночасно стирильну й арилну групи у розчині, оскільки біологічна активність сполук пов'язана саме з конформаційними змінами у молекулах сульфонів [9].

Ми продемонстрували результати досліджень конформаційних перетворень низки заміщених стириларилсульфонів **I–IX** в етиловому спирті до та після УФ опромінення.

Сполуки **I–IV** отримували різними методами: метод **A** – взаємодією хлоростиролів з хлоридами арилдіазонію й діоксидом сульфуру в середовищі оцтова кислота–вода, метод **B** – взаємодією хлоростиролів з арилсульфохлоридами в ацетонітрилі [15] в умовах купрокаталізу:



Константи речовин **I–IV** (температури плавлення, дані ЯМР¹H спектроскопії), отриманих обома методами (**I–IVa** – метод **A**, і **I–IVb** – метод **B**), повністю збіглися з літературними даними для *E*-ізомерів [1–3, 15].

Конформаційні перетворення молекул визначали дослідженням їх УФ спектрів для розчинів сполук **I–IX** в етиловому спирті.

Для усіх стириларилсульфонів **I–IX** спостерігали три основні групи смуг поглинання (див. таблицю). Смуга в ділянці 215–221 нм (у таблиці не наводиться) належить до поглинання ароматичного ядра.

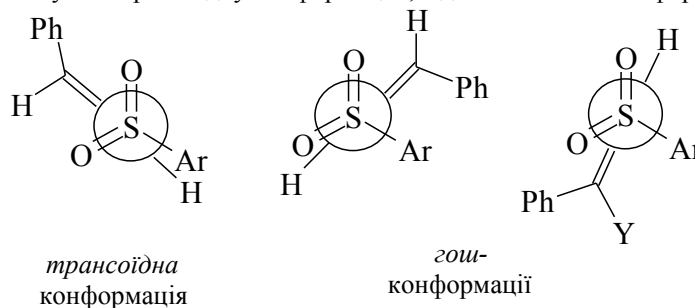
Для стириларилсульфонів **I–IV** наявна смуга поглинання в ділянці 230,0 (**Ia**), 233,0 (**IIa**), 228,9 (**IIIa**) і 227,3 (**IVa**) нм відповідає структурному фрагменту –CH=CH–C₆H₅ [16]. Найінтенсивніша ця смуга для сполуки (**IIIa**), що узгоджується з донорними властивостями групи ОСН₃.

Довгохвильова смуга в ділянці 277–288 нм належить фрагменту –CH=CHSO₂– [17]. Це свідчить про те, що сульфонільна група є активним учасником у ланцюгу спряження. Автори [17] схиляються до думки про участь 3d-орбіталей атома сульфуру в цьому процесі.

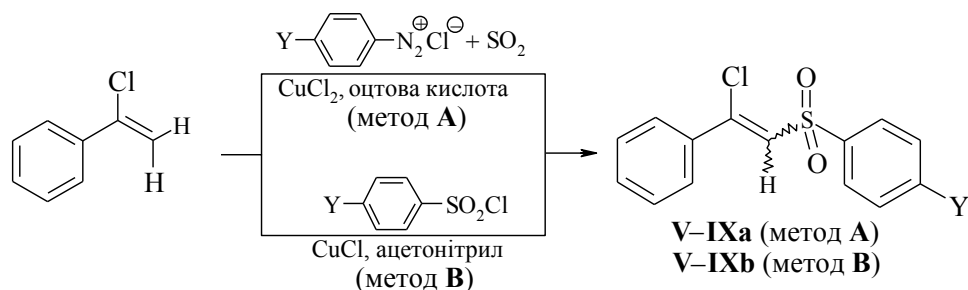
Уведення замісників у *para*-положення бензольного кільця арилсульфонільної групи веде до значного батохромного зсуву і гіпохромного ефекту для смуги 277–288 нм, що не корелює з індукційними константами замісників (див. таблицю). Очевидно, зміщення смуги в довгохвильову ділянку свідчить про збільшення π-акцепторної взаємодії сульфонільної групи з ненасиченим фрагментом подвійного зв'язку стирильної групи, що веде до посилення спряження [15, 18], водночас послаблюється спряження з ароматичним ядром арилсульфонільної групи.

Спектральні характеристики цих сульфонів під дією опромінення не змінюються. Однак для сульфону **IIIa** простежували наявність додаткової довгохвильової смуги поглинання при 246,1 нм; після опромінення ця смуга зміщується до 281,4 нм. Наявність додаткової смуги поглинання свідчить про додаткове спряження у молекулі. Цю смугу поглинання при 246 нм для неопроміненої сполуки **IIIa** можна віднести до фрагмента –CH=CHSO₂– у *gauche*-конформації, що стабілізується внаслідок електронодонорних властивостей групи ОСН₃. Особливий вплив метоксильної групи в *para*-положенні до стирильного фрагмента відмічали й автори [19]. Це засвідчує, що у спиртовому розчині *E*-ізомерні конфігурації стириларилсульфонів **I–IV** можуть існувати у різних конформаціях.

Згідно з літературними даними [12–14] для сполук **Ia,b**, **IIa,b**, **IIIb**, **IVa,b** можна запропонувати трансoidну конформацію, а для **IIIa** – *gauche*-конформацію.



Сполуки **V–IX** також отримували методами **A** та **B** [15]:



Y = H (**V**), CH₃ (**VI**), OCH₃ (**VII**), NO₂ (**VIII**), Br (**IX**)

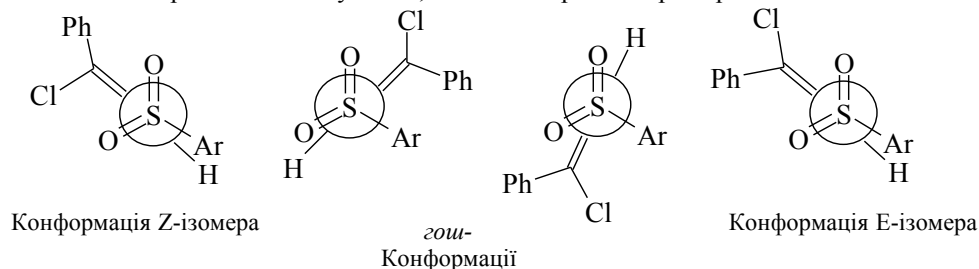
На основі даних ЯМР¹H спектроскопії та температур плавлення одержаних сполук визначено, що за методом **A** отримували *Z*-ізомери (**V–IXa**) [15, 20, 21], за методом **B** – *E*-ізомери (**V–IXb**) [20–23].

Аналіз результатів УФ-спектрів α -хлорстирларилсульфонів **V–IX** дає не такі однозначні результати, як для стирларилсульфонів **I–IV**. Вплив природи замісників у бензольному кільці на зміну інтенсивностей і розташування максимумів смуг поглинання сполук **V–IX** оцінити важко.

У спектрах сполук **VIa**, **VIIa** і **IXa** є смуга поглинання в ділянці 237,5, 239,0 і 242,0 нм, відповідно. Ця смуга відповідає енергетичним переходам фрагмента C₆H₅–CCl=CH– [12, 20, 21], вона характерна лише для сполук з електродонорними властивостями замісників R в арильній групі, для сполук **Va**, **VIIIa** (R=H, NO₂, відповідно) цієї смуги немає. Крім того, введення атома хлору в α -положення сприяє незначному гіпсохромному зсуву (2–7 нм) для смуги поглинання вільної групи щодо стирларилсульфонів **I–IV**. Це свідчить про можливу участь неподілених пар електронів атома хлору у спряженні етиленового фрагмента з ароматичним ядром.

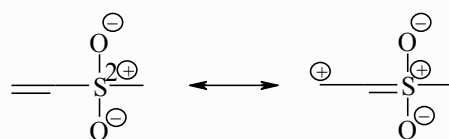
Для *Z*-ізомерів α -хлорстирларилсульфонів **V–IXa** інтенсивне поглинання в ділянці 273–285 нм відповідає *Z*-конфігурації вільного зв'язку [10, 11, 15, 20, 21]. Отримані за методом **B** *E*- α -хлорстирларилсульфони **V–VIIIb** характеризуються смугою поглинання в ділянці 254–257 нм. Після опромінення сполук **Vb**, **VIb** і **VIIIb** ця смуга зникає і з'являється нова смуга поглинання при 263–266 нм. Опромінення сполук **V–IXa** також веде до суттєвих змін їх УФ-спектральних характеристик: зникає смуга поглинання сполук **Va–IXa** в ділянці 273–286 нм і з'являється аналогічна до опромінених **Vb**, **VIb** і **VIIIb** нова смуга 262–266 нм. Для сполуки **IXa** повністю зникає і поглинання при 242,0 нм.

Після опромінення сполук **VIIb**, **IXb** їх спектральні характеристики не змінюються.



Можна припустити, що для неопромінених **Va–IXa**, отриманих за методом **A**, характерне трансoidне, а для отриманих за методом **B** сполук **Vb–VIIIb** цисoidне розташування фенільної та арилсульфонільної груп. Очевидно, що під час опромінення відбувається зміна конфігурації з утворенням стабільної *gosh*-конформації [6]. Сполука **IXb** зі смугою поглинання в ділянці 260,1 нм утворюється саме в *gosh*-конформації, що не змінюється після опромінення. Це свідчить про стабільність *gosh*-конформації.

Стабільність *gosh*-конформацій α -хлорстириларилсульфонів узгоджується з моделлю “відштовхування електронних пар валентної оболонки” [16, 17, 24]: неподілені електронні пари атомів кисню сильніше відштовхуються від сусідніх електронних пар атома хлору, аніж від зв’язуючих електронних пар фенільного ядра. Зазначимо, що високу стабільність *gosh*-конформацій для вінілсульфонів простежували автори [11]. Дослідження конформаційних властивостей вінілсульфонів, проведене цими авторами на основі аналізу даних ІЧ та КР спектроскопії, засвідчує, що більш стабільною конформацією є *eclipsed (gosh-)* конформація, яка на 0,7 ккал/моль стабільніша за *s-cis*-конформацію. Дані спектральних досліджень підтверджені також теоретичними розрахунками, які проведені методами *ab initio* ХФ та МР2. Переважання затуленої конформації теоретично обґрунтоване даними праці [25]. Автор допускає можливість додаткової електронної взаємодії сульфонільної групи з π -електронами подвійного зв’язку, яка пов’язана з існуванням можливих резонансних структур для сульфонільної групи, з координаційним зв’язком S–O:



Можливість існування таких структур підтверджена як дослідженнями електронних спектрів, так й експериментальними дослідженнями довжин хімічних зв’язків [11]. Важливу роль неподілених електронних пар у стабілізації *gosh*-конформації α -галогеносульфонів відводили і автори [13] під час дослідження їх дипольних моментів у бензольних розчинах. Аналогічні конформації були зафіксовані авторами [8] для дивінілсульфонів. Рентгеноструктурний аналіз, проведений авторами [26], також свідчить про те, що у *gosh*-конформації зв’язки C=C затулені одним із зв’язків S=O.

Зауважимо високу стабільність *Z*-ізомера **VIIb**, який не змінює конформації після опромінення. Як і для стириларилсульфонів (**III**), простежується особливий вплив на УФ-спектр метоксильної групи в *para*-положенні арилсульфонільної групи α -хлорстириларилсульфонів (**VII**), що також добре узгоджується з результатами [25].

Отже, для $C_6H_5CH=CHSO_2C_6H_4R$ -р найстабільнішою є трансoidна конформація, для якої характерне поглинання в ділянці 277–288 нм. Для $C_6H_5CCl=CHSO_2C_6H_4R$ -р можливим є існування трьох конформацій – цисoidної, трансoidної і *gosh*-конформації. Під час опромінення *E*- та *Z*-ізомерів з поглинанням у ділянці 254–257 нм, 273–286 нм утворюються *gosh*-конформери зі смугою поглинання 262–266 нм. У *gosh*-конформері зв’язки C=C затулені одним із зв’язків S=O. π -Донорні замісники сприяють утворенню *gosh*-конформацій.

Стириларилсульфони **I–IV** та α -хлорстириларилсульфони **V–IX** одержували згідно з методикою [15]. Спектри ЯМР 1H записували на приладі Bruker (300 МГц), розчинник $DMCO-d_6$. Віднесення ізомерів проводили для сполук **I–IV** на основі

визначення констант спін-спінової взаємодії вінільних протонів ($J \sim 15$ Hz). Віднесення ізомерів для сполук **V–IX** проводили на основі положення вінільного протону ($\sim 7,15$ s, 1H для *Z*-конфігурації і $\sim 6,93$ s, 1H для *E*-конфігурації). Електронні спектри поглинання знімали для 10^{-4} M розчинів в етиловому спирті на спектрофотометрі Spereord M-40. Під час дослідження УФ спектрів зразки в розчинах опромінювали ртутною лампою ДРС-30 протягом 30 хв., потім повторно знімали їх спектри поглинання. Результати досліджень наведені у таблиці.

УФ-спектри поглинання спиртових розчинів заміщених стириларилсульфонів
UV spectra of solutions in ethyl alcohol of substituted styrylarylsulphones



X	R	№	До опромінення		Після опромінення	
			λ , нм	ϵ	λ , нм	ϵ
H	H	Ia	230,0	10 120	230,0	10 000
			277,0	20 300	277,1	20 050
		Ib	229,5	9 400	230,0	9 100
			277,0	20 000	277,0	19 500
H	CH ₃	IIa	233,0	8 060	233,0	8 040
			278,5	25 800	278,3	26 200
		IIb	233,0	8 200	233,5	8 600
			278,4	28 700	278,0	28 380
H	OCH ₃	IIIa	228,9	14 180	229,0	14 210
			246,1	14 520	246,6	12 960
		IIIb	228,9	14 650	228,9	14 560
			281,2	13 730	281,5	13 990
H	NO ₂	IVa	227,3	12 900	227,5	13 100
			288,2	8 200	288,3	8 150
		IVb	227,5	12 380	227,5	12 400
			288,0	8 100	287,7	7 990
Cl	H	Va			262,5	14 200
			276,0	15 000		
		Vb	256,8	14 960		
					262,8	15 060
Cl	CH ₃	VIa	237,5	7 570	236,1	10 000
					265,7	10 920
		VIb	273,2	16 000		
			257,0	13 480		
Cl	OCH ₃	VIIa	239,0	10 500	238,7	8 170
					261,7	13 400
		VIIb	281,7	12 500		
			254,7	7 200	254,8	8 400
Cl	NO ₂	VIIIa			262,9	21 960
			285,4	27 910		
		VIIIb	255,6	15 500		
					263,0	15 400
Cl	Br	IXa	242,0	10 200		
					260,3	20 080
		IXb	277,1	10 400		
		260,1	20 200	260,1	20 100	

1. Zhao Y., Lai Y.-L., Du K.-S., Lin D.-Z., Huang J.-M. Electrochemical Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Aromatic Sulfonylhydrazides to Vinyl Sulfones // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. P. 9655–9661. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01741>
2. Gao J., Lai J., Yuan G. Iodine-mediated Synthesis of (*E*)-Vinyl Sulfones from Sodium Sulfinates and Cinnamic Acids in Aqueous Medium // *RSC Adv.* 2015. No. 5. P. 66723–66726. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA10896A>
3. Kadari L., Palakodety R. K., Yallapragada L. P. Iodine-Catalyzed Facile Approach to Sulfones Employing TosMIC as a Sulfonylating Agent. // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. No. 10. P. 2580–2583. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00896>
4. Zheng D., Kuang Y., Wu J. A four-component reaction of aryldiazonium tetrafluoroborates? Sulfur dioxide, 1,2-dibromoethane, and hydrazines. // *Org. & Biomol. Chem.* 2015. No. 13. P. 10370–10375. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5OB01765C>
5. Trost B.M., Chadiri M.R. Sulfones as Chemical Chameleons. Heteratom Substituted Allyl Sulfones as Conjunctive Reagents // *Bull. Soc. Chim. France.* 1993. Vol. 130. P. 433–463.
6. Pujari Jagan Naik, Lakkakula Vinay Kumar et al. Synthesis and characterization of some isomeric unsaturated (*E*)- and (*Z*)-sulfide-sulfones and bis-sulfones // *J. Chem. Pharm. Res.* 2012. Vol. 4. No. 2. P. 980–985.
7. Bartholow M. Top 200 Drugs of 2011. *Pharmacy Times.* <http://www.pharmacytimes.com/publications/issue/2012/July2012/Top-200-Drugs-of-2011>, accessed on Jan 9, 2013.
8. D'Souza V. T., Fede J. The Biorganic Chemistry of Enzymatic Catalysis: An Homage to Myron L. Bender // *CRC Press.* 1991. 224 p.
9. Wei Ke, Pattanaik P., Bethel C. R., Sheri A., Buynak J., Bonomo R. A., Akker F. Structures of SHV-1 β -Lactamase with Penem and Penam Sulfone Inhibitors That Form Cyclic Intermediates Stabilized by Carbonyl Conjugation // *PLOS ONE.* Vol. 7. No. 11: e49035. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049035>
10. Manijeh Mohraz, Wang Jian-qi, Edgar Heilbronner et al. Some Comments on the Conformations of Methyl Phenyl Sulfides, Sulfoxides and Sulfones // *Helv. Chim. Acta.* 1981. Vol. 64. No. 1. P. 97–112.
11. Fantoni A. C., Marañón J. Conformational properties of methyl vinyl sulfone: Ab initio geometry optimization and vibrational analysis // *Struct. Chem.* 1996. Vol. 7. No. 1. P. 51–58. DOI: <https://doi.org/10.1007/2FBF02275449>
12. Remizov A. B., Bilalov F. S., Pominov I. S. The spectra and structure of sulphur-containing organic compounds–IV. The vibrational spectra and conformations of haloidmethylmethylsulphones $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{X}$ // *Spectr. acta.* 1987. Vol. 43A. No 3. P. 309–315, P. 475–481.
13. Exner O., Engberts Jan B.F.N. // *Coll. Chem. Commun.* The gauche effect on conformation. α -Substituted sulfones and N-substituted sulfonamides 1979. Vol. 44. No. 10. P. 3378–3384.
14. Hargittai I. The Structure of Volatile Sulphur Compounds. Reidel. Publ. Co., Dordrecht. Boston. Lancaster. 1985 (Russian translation. Nauka. Moscow. 1986. P. 166–169).
15. Obushak N. D., Bilaya E. E., Ganushchak N. I. Reaction of α - and β -halogenostyrenes with arenediazonium chlorides and sulphur dioxide. Syntheses of substituted styrylarylsulphones // *Zh. Org. Khim.*, 1991. Vol. 27. No. 11. P. 2372–2376.

16. *Talaykine Z. A., Talene V. R., Vidugirene V. I. et al.* Spectra of S-contained unsaturated acids and its derivatives. 3. UV spectra unsaturated acids and its derivatives contained arylsulphinyl and arylsulphonyl groups // *Dokl. Akad. Nauk Lyt. SSR. Ser. B.* 1985. Vol. 4 (149). P. 73–79.
17. *Hunter C. A., Sanders J. K. M.* The nature of π - π interaction // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. P. 5525–5534.
18. *Bila E., Dzikovska M.* Peculiarity of Electronic absorption spectra of 3-arylsulphonyl-1,3-diphenyl-1-propanones / *Visn. Lviv. Univ. Ser. Chem.* 2011. Issue 52. P. 238–243.
19. *Aleksiev D. I.; Ivanova S.* Kinetic studies on the reaction of sulfinic acids with Conjugated Alkenes: II. Kinetics of the addition of arenesulfinic acids to 4-substituted 2-nitroethenylarenes // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994. Vol. 90. No. 1–4. P. 41–45.
20. *Amiel Y.* Addition of Sulfonyl Chlorides to Acetylenes // *Tetrahedron Lett.* 1971. No. 8. P. 661–663.
21. *Amiel Y.* Addition of Sulfonyl Chlorides to Acetylenes. II. Stereoselective Control in the Syntheses of β -Chlorovinyl Sulfones // *J. Org. Chem.* 1971. Vol. 36. No. 24. P. 3697–3702.
22. *Huang X., Duan D., Zheng W.* Studies on Hydrozirconation of 1-Alkynyl Sulfoxides or Sulfones and the Application for the Synthesis of Stereodefined Vinyl Sulfoxides or Sulfones // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 1958–1963.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo0111154>
23. *Zeng X., Ilios L., Nakamura E.* Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14. No. 3. P. 954–956. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol203446t>
24. *Brzezovsky V. M., Valeev R. B., Kalabin G. A. et al.* Study of coupling effects. 25. NMR spectra of ^{13}C , ^{17}O and ^{33}S methylaryl sulfones // *Izv. AN SSSR. Ser. chem.* 1987. No. 5. P. 1014–1018.
25. *Hossain M. S.* Scope and Mechanism of a Novel Base Induced Cyclization of Benzyl 1-Alkynyl Sulfones. Ontario. Canada. 2012. P. 20–27.
26. *Sun Y., Abdukader A., Lu D., Zhang H., Liu C.* Synthesis of (E)- β -iodo vinylsulfones via iodine-promoted iodosulfonylation of alkynes with sodium sulfinates in aqueous medium at room temperature. // *Green Chem.* 2017. Vol. 19. P. 1255–1258. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6gc03387c>

UV SPECTRA OF SUBSTITUTED STYRYLARYLSULPHONES

E. Bila

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

In the current work we investigated absorption spectra of styrylarylsulphones and α -chlorostyrylarylsulphones. Compounds were obtained by distinct methods: **A**) interaction of chlorostyrenes with arenediazonium chlorides and sulphur dioxide in the medium of acetic acid-water; **B**) interaction of chlorostyrenes with arylsulphochlorides in acetonitrile under copper catalysis.

The structure was determined based on NMR¹H spectra. Conformational transformations of molecules were studied by UV spectra of solutions in ethyl alcohol. Sulfonic group was shown to be an active participant in the conjugation chain. For styrylarylsulphones C₆H₅CH=CHSO₂C₆H₄R-*p* (**I** R = H; **II**, R = CH₃; **III**, R = OCH₃; **IV**, R = NO₂) the most stable is *anti*-conformation described by absorption in the field of 277–288 nm. Insertion of substitutes in *para*-position of the benzene ring of arylsulphonylic group leads to significant bathochromic with hypochromic effect for the mentioned band, which is not correlated with inductive constants of substitutes. The electronic effects arising at the introducing of electron-donating groups in arenesulphonil-radical stimulate the formation of *gauche*-conformation. Methoxygroup (compound **III**) possess prominent features, characterized by the presence of additional longwave absorption band at 246 nm, indicating the formation of *gauche*-conformation; after irradiation this band shifts to 281 nm. Existence of 3 conformation is possible for α -chlorostyrylarylsulphones C₆H₅CCl=CHSO₂C₆H₄R-*p* (**V** R = H; **VI**, R = CH₃; **VII**, R = OCH₃; **VIII**, R = NO₂; **IX**, R = Br): *syn*-, *anti*- and *gauche*-conformations. Analysis of UV spectra indicates the involvement of unshared electron pairs of a chlorine atom in coupling of theylene fragment with aromatic nucleus. For *syn*- and *anti*-conformations absorption at 254–257 nm and at 273–286 nm served as prominent features. Irradiation of compounds **V–IX** resulted in significant changes in the UV-spectral properties with the formation of *gauche*-conformers with the absorption band at 262–266 nm. In *gauche*-conformers C=C bonds were masked by one of S=O bonds. Electron pairs of π -donated substitutions play an important role in stabilization of *gauche*-conformation.

Keywords: styrylarylsulfones, α -chlorostyrylarylsulphones, UV spectra, conformations.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018