

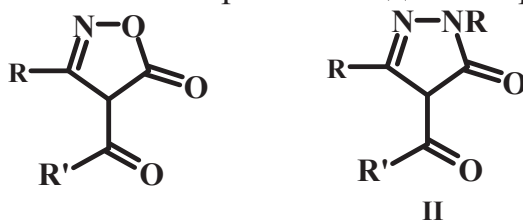
УДК 547.77

Студ. В.И. Кручик, вып. Д.С. Дорошук  
 Науч. рук. доц. В.Н. Ковганко  
 (кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

### 1,3-ДИАРИЛПИРАЗОЛОНЫ – КЛЮЧЕВЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА В СИНТЕЗЕ ЭКСТРАГЕНТОВ РЯДА ПИРАЗОЛОНОВ

На протяжении последних нескольких лет на кафедре физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ проводятся исследования по получению новых экстрагентов ряда 4-ацелизоксазолонов **I** и 4-ацилпиразолонов **II**.

Замещенные 4-ацелизоксазолоны и 4-ацилпиразолоны в своей структуре имеют 1,3-дикетонную группу и поэтому способны образовывать устойчивые хелатные комплексы с различными металлами. Это свойство позволяет использовать соединения данных рядов в качестве аналитических реагентов для экстракции [1].



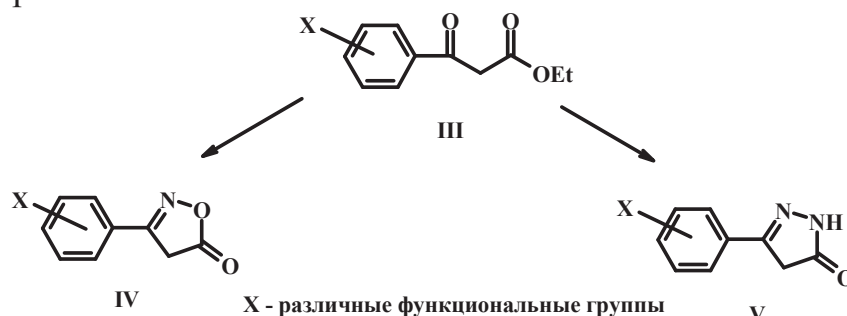
**I**  
**R, R'- арил, алкил**

Ключевыми промежуточными веществами при получении замещенных изоксазолонов и пиразолонов являются 3-кетозэфиры. При этом, не смотря на достаточно большое число исследований, посвященных изучению свойств 4-ацелизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов, для их синтеза чаще всего используют простейшие коммерчески доступные 3-кетозэфиры – ацетоуксусный эфир и бензоилуксусный эфир. Изменение свойств в исследованных изоксазолонах и пиразолонах чаще всего достигается за счет изменения типа 4-ацильного заместителя.

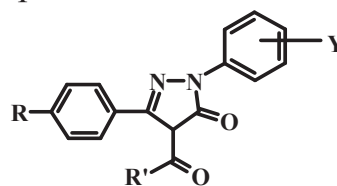
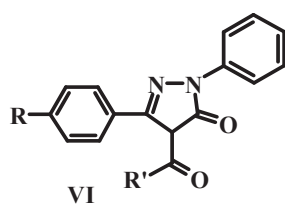
В основе нашего исследования лежит предположение о том, что расширение возможностей практического применения 4-ацелизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов для экстракции может быть достигнуто за счет использования для синтеза этих веществ замещенных 3-кетозэфиров. Для реализации данного предположения наибольший интерес представляют 3-арил-3-кетозэфиры, которые могут содержать различные заместители в арильном фрагменте молекулы. Полярные заместители в арильном фрагменте молекул за счет сопряжения могут оказывать существенное влияние на

устойчивость енольной формы 4-ацелизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов. Это скажется на устойчивости хелатов, а, следовательно, и на экстрагирующей способности. Введение неполярных алкильных или алкоксильных заместителей с большой долей вероятности понизит растворимость хелатов в воде за счет увеличения гидрофобности молекул в целом.

В последнее время в БГТУ разработаны методы синтеза замещенных 3-арил-3-кетоефиров III. Эти соединения использованы для получения новых экстрагентов ряда 4-ацил-3-арилизоксазолонов и 4-ацил-3-арилпиразолонов, содержащих различные заместители в 3-ариле фрагменте. При этом в качестве промежуточных веществ получено достаточно большое количество 3-арилизоксазолонов IV и 3-арилпиразолонов V.



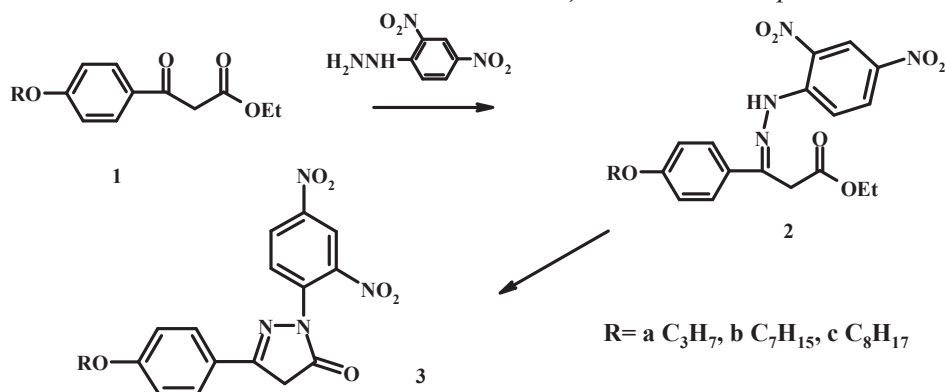
Дополнительное улучшение экстрагирующей способности 4-ацилпиразолонов может быть достигнуто за счет модификации заместителя при атоме азота. В настоящее время известны экстрагенты, содержащие незамещенный фенильный радикал VI, а также ароматические циклы с электронодонорными заместителями VII.



VII Y - Электронодонорные группы

VIII Y - Электроноакцепторные группы

Целью нашей работы является получение соединений VIII, содержащих в арильном фрагменте у атома азота электроноакцепторные заместители. В настоящее время получены ключевые промежуточные вещества для получения целевых ацилпиразолонов. Их синтез представлен на схеме. Замещенные кетоефиры 1a-c вводили в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином. Полученные гидразоны 2a-c далее подвергали внутримолекулярной циклизации под действием метилата натрия. При этом получались соответствующие пиразолоны 3a-c.



Особенность данной схемы в том, что стадию внутримолекулярной циклизации проводили отдельно. Обычно циклизация протекает быстро уже в условиях первой стадии синтеза. Это связано с тем, что нитрогруппы понижают основность атома азота гидразина. В качестве примера можно привести методику синтеза 1-(2,4-динитрофенил)-3-(4-гептилоксифенил)-пиразол-5-она **3b**. К раствору 0.498 г (1.024 ммоль) гидразона **2b** в смеси 25 мл метанола и 5 мл толуола прибавили раствор метилата натрия, полученный растворением 0.072 г натрия в 10 мл метанола. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 40 минут. Затем добавили 1 мл уксусной кислоты. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровали, промыли смесью метанола и толуола. Получено 0.345 г пиразолона **3b**. Выход 85%. Аналитический образец получен после дополнительной перекристаллизации из смеси 2-пропанола с толуолом (3:1). Температуры фазовых переходов: *Cr* 81 *SmC* 130 *SmA* 136 *N* 151 *I*.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан метод синтеза новых 1,3-диарил-5-пиразолонов, содержащих нитрогруппы в арильном фрагменте молекул. Эти соединения, по нашему мнению, могут служить ценными полупродуктами для получения новых эффективных экстрагентов ряда 4-ацилпиразолонов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Arichi, J. Solvent extraction of europium(III) from nitrate medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents. / J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette // *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol. 82. – P. 100–109.

2. Ковганко, В.Н. Синтез новых мезогенных веществ ряда 3-арил-изоксазолонов и 3-арил-пиразолонов. / В.Н. Ковганко, Н.Н. Ковганко, М.А. Половков // *Жур. орг. хим.* – 2010. – Т. 46, №. 12. – С. 1803–1807.