

УДК 547.77

Студ. В.И. Кручик

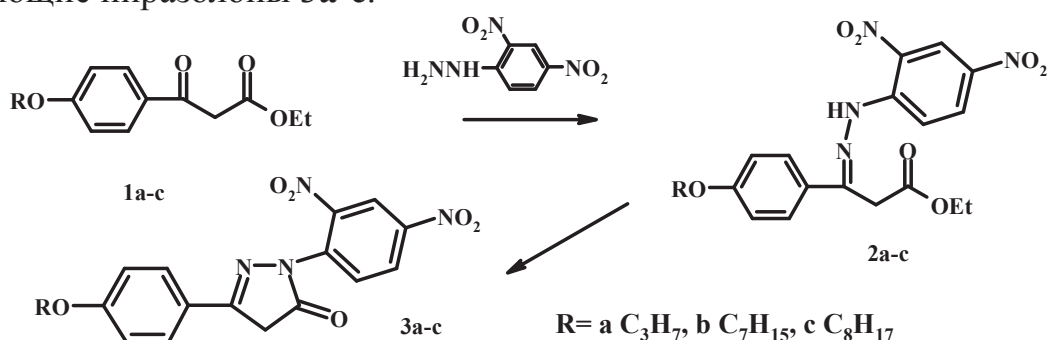
Науч. рук. доц. В.Н. Ковганко

(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 1-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)-3-(4-АЛКОСИФЕНИЛ)-ПИРАЗОЛ-5- ОНОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИХ СИНТЕЗА

Соединения рядов 4-ацилизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов используют в качестве аналитических реагентов для экстракции [1].

Нами ранее сообщалось о разработке метода синтеза 1-(2,4-динитрофенил)-3-(4-алкосифенил)-пиразол-5-онов. Эти вещества могут быть использованы при получении соединений ряда ацилпиразолонов, содержащих в арильном фрагменте у атома азота электроноакцепторные заместители [2]. Разработанный метод синтеза включает реакцию кетоэфиров **1a-c** с 2,4-динитрофенилгидразином. Полученные гидразоны **2a-c** далее подвергали внутримолекулярной циклизации в присутствии метилата натрия. При этом получались соответствующие пиразолоны **3a-c**.



Как правило, циклизация промежуточного гидразона протекает быстро уже в условиях первой стадии синтеза [3]. Особенность синтеза пиразолонов **3a-c** в том, что стадию внутримолекулярной циклизации проводили отдельно. Это связано с тем, что нитрогруппы понижают основность атома азота гидразина [4].

В данном сообщении нами приводятся обобщенные данные по спектральной идентификации синтезированных соединений.

Для подтверждения строения синтезированных соединений нами использованы современные физико-химические методы анализа: УФ, ИК и ЯМР спектроскопия на ядрах ¹H и ¹³C.

В УФ спектрах соединений **2** наблюдается четкий максимум при 392 нм, который соответствует поглощению ароматического хромофора, содержащего нитрогруппы. Это подтверждает присоединение 2,4-динитрофенилгидразина на первой стадии синтеза.

В ИК спектрах соединений **2** наблюдаются все необходимые полосы поглощения. Так, в ИК спектре гидразона **2b** присутствуют полосы, которые соответствуют колебаниям связей N-H (3259 см^{-1}), C-H ароматического заместителя (3110 см^{-1}), C-H алкильного заместителя ($2952, 2928, 2855\text{ см}^{-1}$), C=O сложноэфирной группы (1737 см^{-1}), C=N (1622 см^{-1}), связей C=C бензольных колец ($1606, 1498\text{ см}^{-1}$), нитрогрупп ($1594, 1340\text{ см}^{-1}$). Наличие этих полос подтверждает присоединение 2,4-динитрофинил гидразина, а также то, что на первой стадии синтеза все остальные функциональные группы остаются в неизменном виде.

Важная информация о строении может быть получена из ЯМР спектров. Например, в спектре ЯМР на ядрах ^1H соединения **2** присутствуют сигналы протонов этокси группы. Это подтверждает, что на первой стадии не происходит циклизация, которая сопровождается отщеплением молекулы этанола. В области сигналов ароматических протонов в спектрах гидразонов присутствуют сигналы атомов водорода 2,4-динитробензольного кольца. Сигналы атомов углерода 2,4-динитробензольного заместителя присутствуют в ЯМР ^{13}C спектрах гидразонов **2**. На второй стадии синтеза происходит внутримолекулярная циклизация. При этом образуется пиразолоновый гетероцикл и отщепляется молекула этанола.

Строение полученных пиразолонов **3** также подтверждено данными спектров. Так, в УФ спектре соединений **3** виден четкий максимум при 388 нм, который соответствует поглощению бензольного кольца с нитрогруппами. Также по сравнению со спектром соединений **2** наблюдается менее интенсивный максимум при 255 нм, что соответствует поглощению сопряженного пиразольного цикла.

В ИК спектре пиразолона **3b** присутствуют полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям связей C-H ароматического заместителя (3108 см^{-1}), C-H алкильного заместителя ($2928, 2857\text{ см}^{-1}$), C=O группы пиразолонового гетероцикла (1737 см^{-1}), связей C=C бензольных колец (1605 см^{-1}), нитрогрупп (1345 см^{-1}).

В ЯМР спектрах на ядрах ^1H гетероциклических соединений **3** видно, что сигналы этоксигруппы исчезли, т. е. происходит циклизация и отщепляется этанол. Важной особенностью растворов пиразолонов **3** является то, что эти соединения могут существовать в двух изомерных формах: пиразол-5-оной и 5-гидроксипиразольной.

Существование такого кето-енольного равновесия для синтезированных нами соединений фиксируется в ЯМР спектрах. На представленном рисунке приведен фрагмент ЯМР спектра вещества **3c** в

области сигналов ароматических протонов. Более интенсивные сигналы соответствуют енольной форме. В случае приведенного соединения **3c** соотношение кетон : енол составляет около 1 : 2.

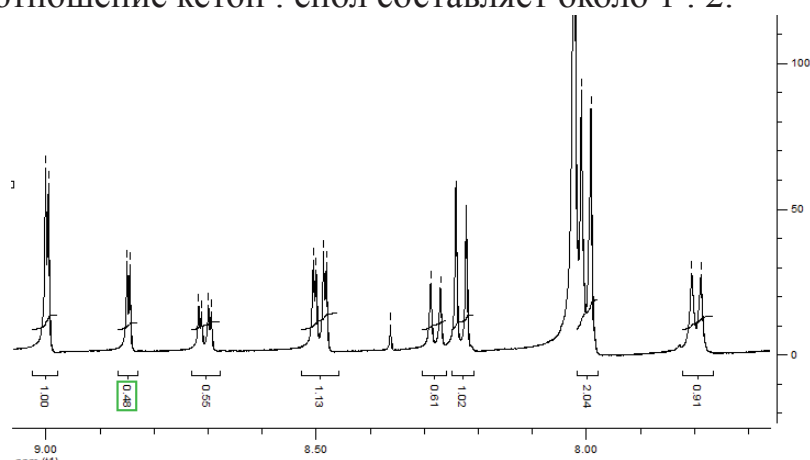


Рисунок – Фрагмент ЯМР ^1H спектра соединения **3c** (раствор в дейтеродиметилформиде, δ , м.д.).

Существование кето-енольного равновесия для синтезированных нами соединений **3** также фиксируется в спектрах ЯМР ^{13}C . При этом в ЯМР спектре ^{13}C также отсутствуют сигналы углеродов эитоки-группы.

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. Кручик В.И. 1,3-Диарилпиразолоны – ключевые промежуточные вещества в синтезе экстрагентов ряда пиразолонов. / В.И. Кручик, Д.С. Дорожук // *Сборник научных работ 69-й науч.-техн. конференции студентов и магистрантов БГТУ, 2–13 апреля 2018 года*. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч. 2. – С. 293-295.
3. 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.
4. Silverstein, R.M. Identities of Ethyl Benzoylacetate 2,4-Dinitrophenylhydrazone and Its Derived Pyrazolone. Absolute Configuration of *syn* and *anti* Isomers. / R.M. Silverstein, J.N. Shoolery. // *J. Org. Chem.* 1960. – Vol. 25, №8. – P. 1355-1358.