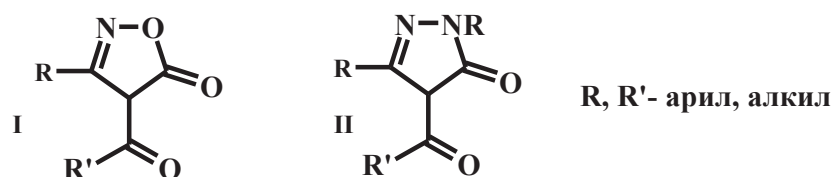


В. Н. Ковганко, доц., канд. хим. наук;
 Д. С. Дорощук, инженер;
 А. А. Маслаков, студент
 (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ЭКСТРАГЕНТОВ РЯДА 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОВ

Замещенные 4-ацилизоксазолонны **I** и 4-ацилпиразолонны **II** 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].

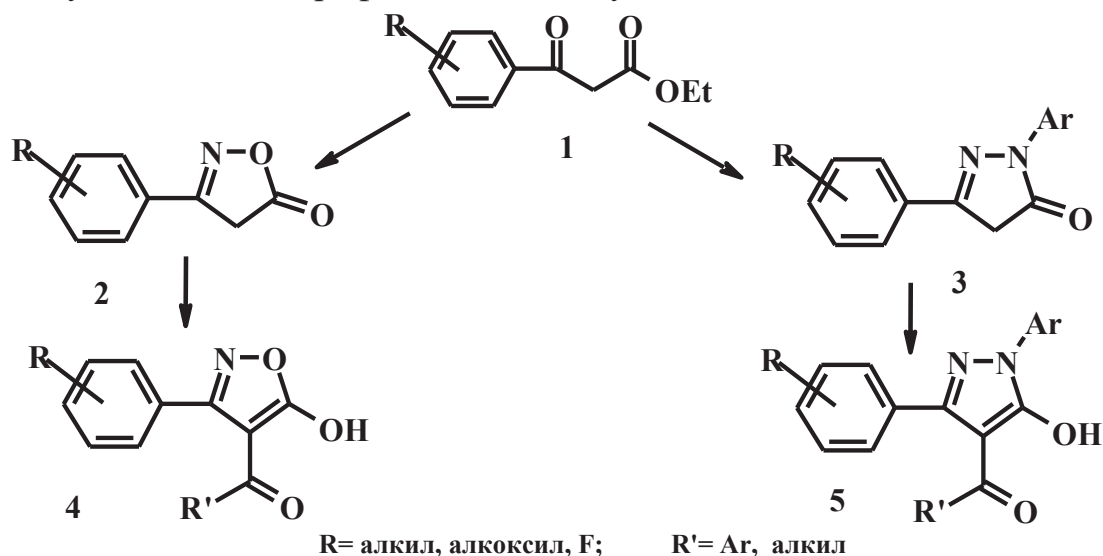


Ключевыми промежуточными веществами при получении замещенных изоксазолонов и пиразолонов являются 3-кетоефиры. При этом, не смотря на достаточно большое число исследований, посвященных изучению свойств 4-ацилизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов, для их синтеза чаще всего используют простейшие коммерчески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

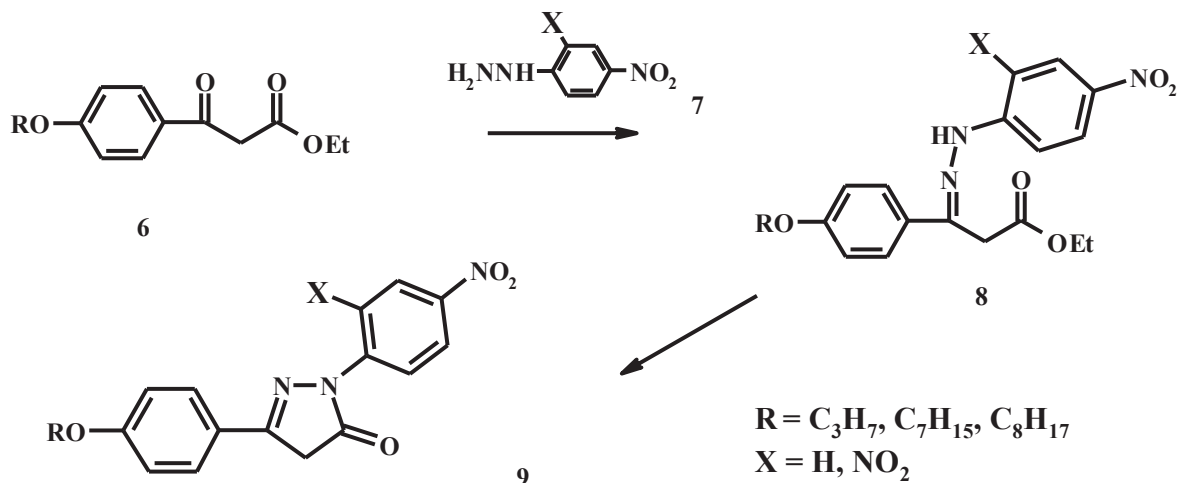
В основе нашего исследования лежит предположение о том, что расширение возможностей практического применения 4-ацилизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов для экстракции может быть достигнуто за счет использования для синтеза этих веществ замещенных 3-кетоефиров.

Для реализации данного предположения наибольший интерес представляют 3-арил-3-кетоефиры **1**, 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-ацилизоксазолонов **4** и 4-ацилпиразолонов **5**. 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.



Нашей исследовательской группой на протяжении последних лет также синтезирован ряд новых замещенных пиразолонов и изоксазолонов на основе 3-кетоефиров. В основе одного из разработанных нами подходов лежит взаимодействие мезогенных 3-арил-3-кетоефиров с 4-замещенными арилгидразинами [2, 3].



Нами установлено, что при реакции 3-кетоефиров **6** с 4-нитрофенилгидразином или 2,4-динитрофенилгидразином **7** в присутствии уксусной кислоты образуются арилгидразоны **8**. В условиях синтеза мононитропроизводные претерпевают дальнейшую циклизацию в соответствующие пиразолоны **9**, тогда как в случае реакции с 2,4-динитрофенилгидразином могут быть выделены соответствующие гидра-

зоны [2]. В этом случае полученные гидразоны далее подвергали внутримолекулярной циклизации под действием метилата натрия.

Строение синтезированных соединений **9** подтверждено данными УФ, ИК и ЯМР спектров. Так, в ЯМР ^1H спектрах соединений **9** отсутствуют характерные триплеты и квартеты этилокси группы, которые наблюдаются в спектрах исходных β -кетозэфиров **6**.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан метод синтеза новых соединений ряда 1-(4-нитрофенил)-3-(4-алкоксифенил)-пиразол-5-онов и 1-(2,4-динитрофенил)-3-арилпиразол-5-онов. Эти соединения, по нашему мнению, могут служить ценными полупродуктами для получения новых эффективных экстрагентов ряда 4-ацилпиразолонов.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма Синтез и направленное модифицирование регуляторов биопроцессов) (Биорегуляторы), задание 2.1 (НИР 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette. 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 / Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 82. – P. 100–109.

2. Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Слабко И. Н., Дорошук Д. С., Кручик В. И. Использование замещенных 3-арил-3-кетозэфиров в синтезе биологически активных и мезогенных пиразолов / Сборник тезисов докладов Республиканской конференции с международным участием «Физико-химическая биология как основа современной медицины», посвященной 110-летию со дня рождения В. А. Бандарина. Ч. 1 / под ред. В. В. Хрусталёва, Т. А. Хрусталёвой. – Минск: БГМУ, 2019. С. 144.

3. Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Дорошук Д. С. Новый подход к синтезу пиразолсодержащих жидкокристаллических соединений // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 4. – С. 63–67.