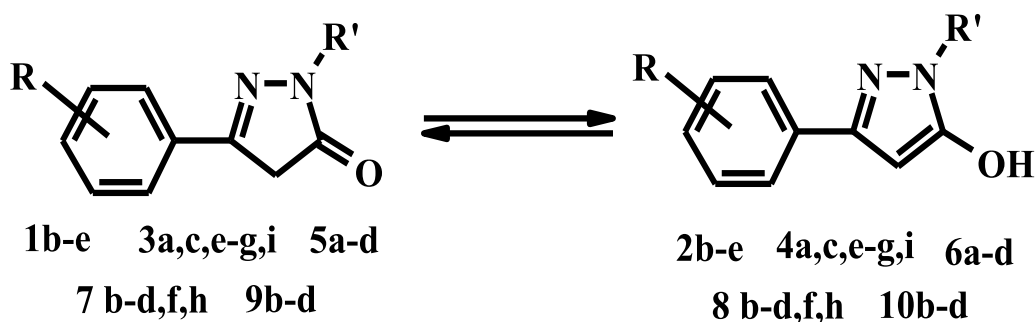


УДК 547.775

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

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯМР ^1H И ^{13}C СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 1,3-ДИАРИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОВ

Интерес к замещенным 4-ацилпиразолонам связан с их способностью образовывать устойчивые хелатные комплексы с катионами металлов. Это позволяет использовать соединения данного ряда в качестве эффективных экстрагентов для выделения и определения катионов металлов. Устойчивость соответствующих хелатов и эффективность экстракции зависит от способности 4-ацилпиразолонов существовать в форме соответствующих 4-ацилпиразол-5-олов[1].



a R= H; b R= 4-OC₃H₇; c R=4-OC₇H₁₅; d R=4-OC₈H₁₇;
e R=4-F; f R=2-F; g R=3-F,4-OMe; h R=4-Cl,3,6-F,F; i R=Ph
1,2 R'= H; 3,4 R'=Ph; 5,6 R'=4-OMe-C₆H₄
7,8 R'=4-NO₂; 9,10 R'=2,4-NO₂,NO₂

Соединения ряда 3-арилпиразолонов являются ключевыми промежуточными веществами при получении 4-ацилпиразолонов. Нашей исследовательской группой синтезирован ряд 3-арилпиразолонов 1,3,5,7,9 [2–4]. Известно, что для замещенных пиразол-5-онов характерна кето-енольная таутомерия и данные вещества могут существовать в виде 5-гидроксипиразолов. При проведении синтетического исследования для доказательства строения синтезированных соединений нами использовались данные спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . При этом используя ЯМР спектры синтезированных веществ можно оценить относительную устойчивость соответствующих енольных

форм **2,4,6,8,10** для растворов в различных дейтерированных растворителях. Данная информация полезна, в частности, при планировании направленного синтеза новых 4-ацилпиразолонов.

По ЯМР ^1H спектрам различные формы синтезированных 3-арилпиразолонов можно идентифицировать по соответствующим сигналам групп 4- CH_2 пиразол-5-онов или 4- CH групп пиразол-5-олов. Также наблюдаются различия в сигналах ароматических протонов 3-арильного заместителя.

ВЯМР ^1H спектрах кетонной форме соответствует сигнал 4- CH_2 протонов в области δ 4.1–4.2 м.д. Для енольной формы синтезированных соединений характерен однопротонный синглет 4- CH в области δ 6.0–6.1 м.д. Также для енольной формы может наблюдаться уширенный синглет протона группы OH , химический сдвиг которого зависит от типа растворителя. В частности, для растворов в диметилсульфоксиде сигнал OH группы проявляется при δ 12.5 м.д., для растворов в дейтеродиоксане при δ 10.4 м.д.

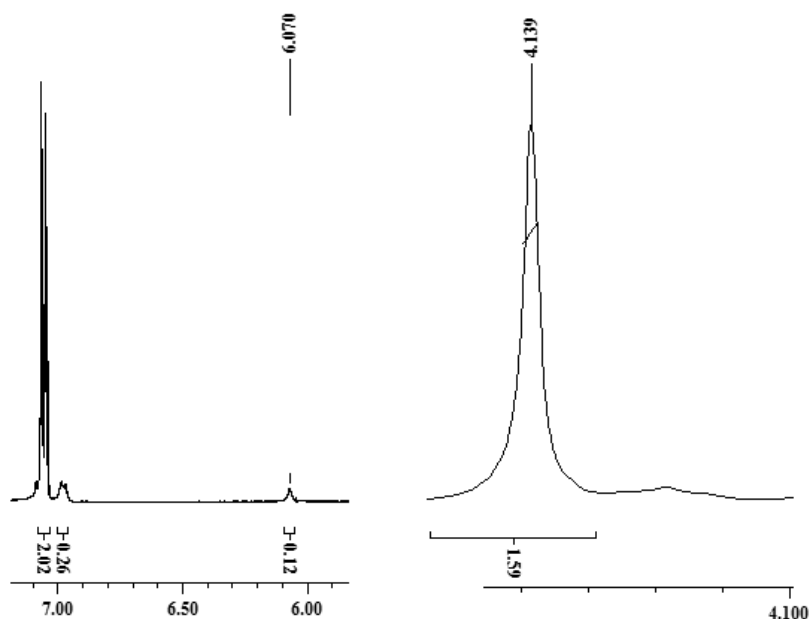


Рисунок 1 – Фрагменты ЯМР ^1H спектра **1-(4-нитрофенил)-3-(4-гептилоксифенил)-пиразол-5-она** в дейтероацетоне

На рис. 1 показаны фрагменты ЯМР ^1H спектра соединения **7с**, зарегистрированного в дейтероацетоне. Преобладающей кетонной форме **7с** соответствует синглет при δ 4.14 м.д. Енольной форме **8с** соответствует синглет при 6.07 м.д.

По ЯМР ^{13}C спектрам различные формы синтезированных 3-арилпиразолонов также можно идентифицировать по соответствующим сигналам атомов углерода групп 4- CH_2 пиразол-5-онов или 4- CH групп пиразол-5-олов. ВЯМР ^{13}C спектрах кетонной форме соответ-

стствует сигнал 4-CH₂ группы около δ 40.0 м.д. Для енольной формы синтезированных соединений характерен сигнал 4-CH в области δ 85.5 м.д. Кроме того, для кетонной формы в спектрах ЯМР ¹³C фиксируется сигнал углерода C=O группы около δ 171.0 м.д.

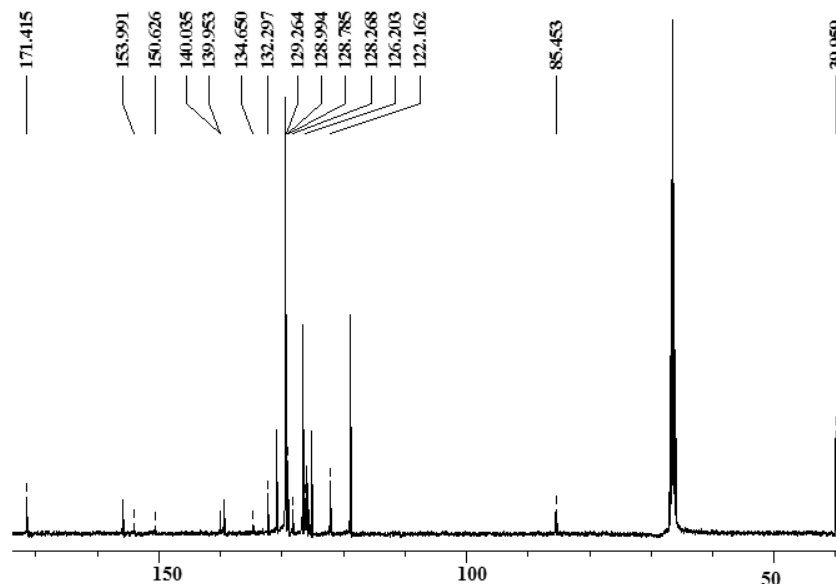


Рисунок 2—ЯМР ¹³C спектр 1,3-дифенилпиразол-5-она
3i,4iv дейтеродиоксане

Указанные особенности проиллюстрированы на рис. 2, на котором представлен ЯМР ¹³C спектр раствора в дейтеродиоксане пиразола в кетонной и енольной форме (3i:4i= 2 : 1, по данным спектра ЯМР ¹H).

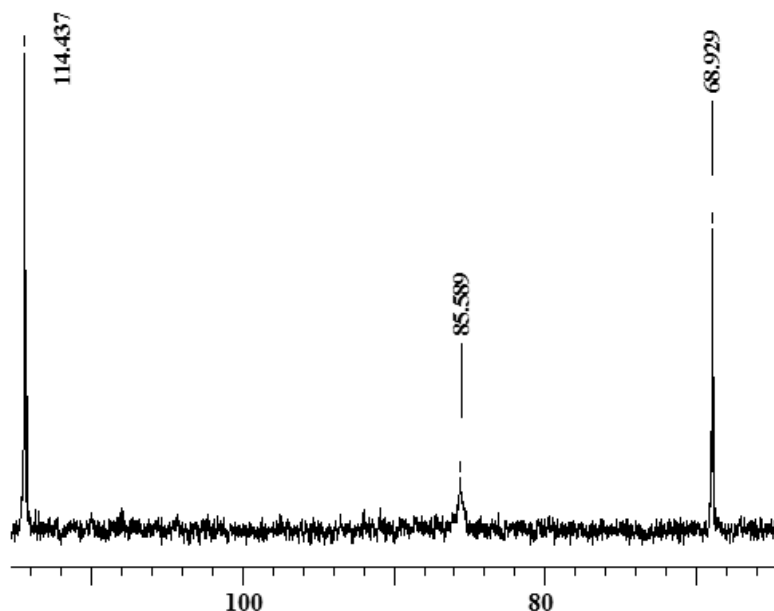


Рисунок 3— Фрагменты ЯМР ¹³C спектра 1-(4-нитрофенил)-3-(4-пропилоксифенил)-пиразол-5-она8b в дейтеродиметилсульфоксиде

В растворах в дейтеродиметилсульфоксиде синтезированные пиразолы находятся только венольной форме. Это подтверждается как спектрами ЯМР ^1H , так и спектрами ЯМР ^{13}C . На рис. 3 показан фрагмент ЯМР ^{13}C спектра соединения **8b**, зарегистрированного в дейтеродиметилсульфоксиде. Енольной форме **8b** соответствует сигнал атома углерода группы 4-СН пиразольного цикла при δ 85.59 м.д.

Судя по данным ЯМР ^1H спектров растворов изученных соединений в дейтеропиридине, дейтеродиметилформамиде и дейтеродиметилсульфоксиде более стабильна енольная форма. Для растворов в дейтеродиоксане, дейтероацетонитриле и дейтероацетоне характерно равновесие с преобладанием кетонной формы (от 2:1 до 4:1).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (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., Дорощук 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., Дорощук Д.С. Новый подход к синтезу пиразолсодержащих жидкокристаллических соединений. // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 4. – С. 63–67.

4. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Симоненко Л.И., Слабко И.Н., Зинькова Т.Н., Креч А.В. 3-Арил-3-кетозэфиры в синтезе микобактерицидов // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 94–99.