

# Кинетика образования пиразольного кольца из $\alpha,\beta$ -ненасыщенных арилгидразонов

Д.А. Школьников, С.А. Соков

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

**Обоснование.** Уникальная электронная структура гетероциклов пиразола и его производных привлекают большое внимание химиков. Доказано, что пиразолы и их частично гидрированные аналоги являются наиболее удобными базовыми структурами для создания соединений с широким спектром биологической активности и практическими фотофизическими свойствами. Так стирилпиразолы, стирилпиразолины и вещества аналогичной структуры обладают противоопухолевыми антиоксидантными, антибактериальными, противомаларийными, противогрибковыми, и противовоспалительными свойствами. Также указанные соединения находят применение в качестве флуоресцентных зондов, необходимых для обнаружения ионов металлов и биологических исследований [1]. В связи с ценностью этих соединений возникает необходимость в изучении кинетики получения пиразолов.

**Цель** — определение кинетических закономерностей реакции гетероциклизации арилгидразонов, получение общих представлений о механизме данной реакции.

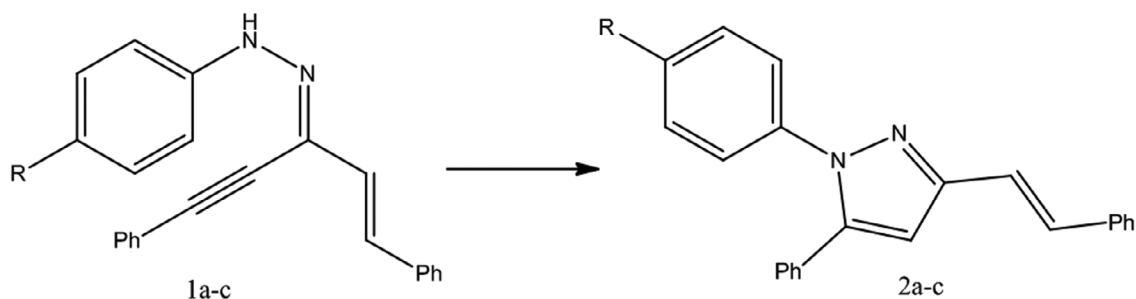
**Методы.** Были использованы стандартные методы исследования. Ход реакции контролировался спектрофотометрически при максимумах поглощения исходных соединений.

**Результаты.** За основу изучения кинетики была взята реакция, представленная на рис. 1.

Реакция проводилась при разных температурах, в протонных и апротонных растворителях, а также в присутствии катализатора — DBU. В результате варьирования условий проведения экспериментов были получены общие кинетические закономерности, на основе которых были вычислены константы скорости и энергии активации для молекул с различными заместителями, представленные в таблице 1. В этом случае реакция проводилась в этиленгликоле.

Таблица 1. Значения констант скоростей в зависимости от температуры и заместителей

Заместители	T, °C			
	134	125	115	99,5
R-H $K \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	12,5	8,43	3,14	1,17
R-Me $K \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	8,94	4,53	2,24	0,61
R-NO <sub>2</sub> $K \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	30,60	19,10	9,34	3,07



1a: R=H, 1b: R=Me, 1c: R=NO<sub>2</sub>, 2a: R=H, 2b: R=Me, 2c: R=NO<sub>2</sub>

Рис. 1. Реакция образования пиразолов из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных арилгидразонов

В апротонных растворителях, таких как ДМСО, ГМФТА, пропиленкарбонат, кроме целевого продукта — пиразола образовывался пиразолин. По этой причине концентрация реакции снижалась, а получаемые данные не воспроизводились достоверно.

Для более детального изучения механизма реакции нами было изучено влияние дейтерированного растворителя на примере уксусной и дейтероуксусной кислот. Константы скорости реакций в этих растворителях совпадали.

При введении в реакцию смесь 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена наблюдается увеличение скорости реакции соответственно увеличению концентрации катализатора.

**Вывод.** В ходе экспериментов было показано, что реакция гетероциклизации арилгидразонов имеет первый порядок. Наибольшая скорость реакции ожидаемо достигается в присутствии электроноакцепторных заместителей. Также скорость реакции зависит от количества основного катализатора в реакционной смеси. Отсутствие изотопного эффекта и приведенные ранее исследования позволили нам предложить общий механизм реакции образования пиразольного кольца из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных арилгидразонов.

**Ключевые слова:** кинетика;  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные арилгидразоны; пиразольное кольцо; закономерности реакции; механизм реакции.

### Список литературы

1. Itakhunov R.N., Odin I.S., Gusev D.M., et al. Cyclization of arylhydrazones of cross-conjugated enynones: synthesis of luminescent styryl-1H-pyrazoles and propenyl-1H-pyrazoles // Org Biomol Chem. 2022. No. 44. ID 8693. DOI: 10.1039/d2ob01427k

#### *Сведения об авторах:*

**Данила Алексеевич Школьников** — студент, группа ХТм-2204а, институт химии и энергетики, Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия. E-mail: skolnikov1999@mail.ru

**Сергей Александрович Соков** — научный руководитель, доцент, Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия. E-mail: s.sokov@tlttsu.ru