

DOI: 10.15643/vnpm-2023-19

МОДИФИКАЦИЯ 4-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕНПИРАЗОЛ-3-ОНОВ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

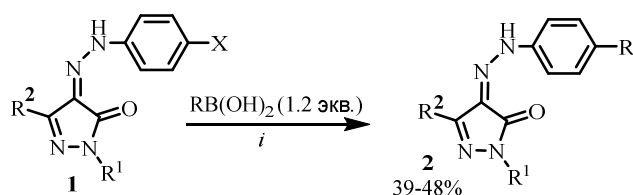
Осминин А.Э.^{1,2}, Елькина Н.А.¹, Щегольков Е.В.¹, Бургарт Я.В.¹, Салютин В.И.¹

¹ Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: sasha13710@yandex.ru

4-Арилгидразинилиденпиразол-3-оны, как известно, обладают красящими свойствами, что может быть использовано для визуализации биообъектов [1]. Удлинение цепи сопряжения в таких пиразолонах за счет введения еще одного (гет)ароматического цикла должно привести к усилению их красящих свойств. Для модификации 4-арилгидразинилиден-5-трифторметилпиразол-3-онов **1** нами использованы реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания Сузуки. Показано, что 4-бром- и 4-иодфенилгидразинилиденпиразолы **1** в реакциях кросс-сочетания с (гет)арилбороновыми кислотами под действием тетраakis(трифенилфосфин)палладия в присутствии K_2CO_3 образуют 4-[(гет)арилфенилгидразинилиден]пиразол-3-оны **2**. На основании данных РСА (рисунок 1), ИК и ЯМР спектроскопии установлено, что соединения **2** существуют в *Z*-изомерной форме, стабилизированной внутримолекулярной Н-связью, аналогично исходным пиразолонам **1**.



i: Pd[P(Ph)₃]₄ (0.05 экв.), K_2CO_3 (1.5 экв.),
EtOH–H₂O, 100 °C

X = Br, I; R¹ = Ph, H; R² = CF₃, Me

R = Ph, 4-MeC₆H₄, фуранил-2, тиенил-2,

4-*t*Bu-C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄.

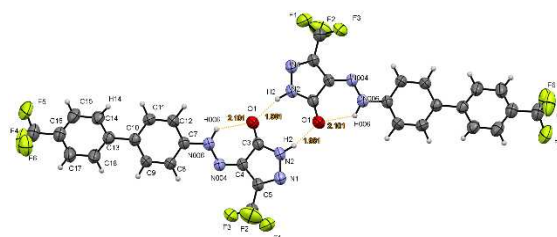


Рисунок 1 – Общий вид молекулы соединения **2** (R = 4-CF₃C₆H₄, R¹ = Ph, R² = CF₃) по данным РСА

Введение второго (гет)ароматического цикла в арилгидразиниленовый заместитель приводит к повышению их коэффициентов экстинкции, что подтверждено их измерением для пиразол-3-онов **2** (R² = CF₃, R¹ = Ph, R = Ph, фуранил-2, тиенил-2) в сравнении с пиразолоном **1** (R² = CF₃, R¹ = Ph, X = H) в растворах хлороформа с помощью спектроскопии в УФ и видимой области. При этом наибольший коэффициент экстинкции был найден для тиенилзамещенного пиразолона **2** ($\epsilon = 29400 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$). Введение дополнительного π -донорного заместителя в фенилгидразонный остаток приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (π - π^* переход) на 33-67 нм в спектрах поглощения пиразолонов **2** по сравнению с предшественником **1**.

Литература

- Burgart Y. V., Elkina, N. A., Shchegolkov, E. V. et al. Powerful Potential of Polyfluoroalkyl-Containing 4-Arylhazinylidene pyrazol-3-ones for Pharmaceuticals //Molecules. – 2022. Т. 28. №. 1. С. 59.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119012490007-8