УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 148, кн. 4 Естественные науки *2006*

УДК 547.541

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХАЛЬКОГЕНОПИРАЗОЛОНОВ-5 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В РАСТВОРАХ

Э.Р. Исмагилова, Г.А. Чмутова

Аннотация

В рамках различных сольватационных моделей (D-PCM, IEF-PCM, C-PCM, IPCM, SCIPCM) на разных уровнях теории (ab initio, DFT) рассчитаны и обсуждены энергетические, геометрические, электронные характеристики анионов и нейтральных таутомерных форм 1-метилпиразол-5-она, 1-фенил-3-метилпиразол-5-она и их тио(селено) аналогов в газовой фазе и различных растворителях (воде, ДМСО, ацетонитриле, хлороформе, CCl_4, циклогексане, метаноле). При варьировании гетероатома кислотность соединений систематически изменяется в ряду $Se \geq S \gg O$. Учет сольватации понижает абсолютные значения протоносродства анионов по сравнению с газовой фазой, как и усложнение метода расчета (учет эффектов электронной корреляции, использование диффузных и поляризационных функций на тяжелых атомах и атоме водорода) в рамках одного растворителя. Наибольшее влияние на структуру и кислотность оказывает вода, наименьшее – неполярные апротонные растворители.

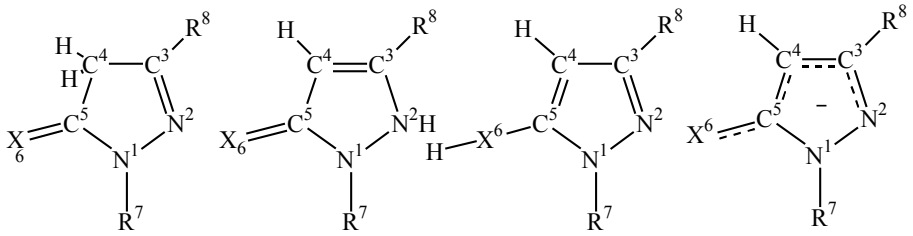
Введение

Пиразолин-2-оны-5 – гетероциклические соединения, являющиеся ближайшими структурными родственниками 1,2-диазолов, – встречаются во многих природных соединениях, входят в состав лекарственных препаратов, эстрагентов и красителей [1]. Многообразие областей применения обусловлено широким спектром различных химических свойств, проявляемых данными соединениями, к которым относятся и кислотно-основные свойства. Склонность к отщеплению или присоединению протона определяет способность пиразолонов образовывать ассоциаты, комплексы, в том числе с растворителем, вступать в донорно-акцепторные взаимодействия. Это оказывает влияние на положение таутомерного равновесия в данных системах, которое при замещении по атому азота N^1 может быть представлено тремя формами, называемыми CH-, NH- и XH-формами по положению подвижного атома водорода в цикле (рис. 1).

Влияние структурных факторов на кислотно-основные свойства пиразолонов достаточно хорошо исследовано как на экспериментальном, так и на теоретическом уровнях [2–8]. Тио- и селеноаналоги изучены в гораздо меньшей степени, в основном, в работах нашей группы [6–8]. Из работ, связанных с изучением влияния растворителей на кислотно-основные свойства халькогенопиразолонов, отметим работу [9], в которой на полуэмпирическом уровне рассматривались кислотно-основные свойства замещенных пиразолонов в газовой фазе и в воде. При этом регулярно предпринимаются попытки объяснить влияние

сольватации на таутомерию пиразолонов, в основном, в рамках континуального подхода [10–12].

Ранее нами были выполнены расчеты гидратации модельных соединений I – III с использованием различных моделей сольватации (континуальные, дискретные, комбинированные), варьированием методов расчета (без учета и с учетом эффектов электронной корреляции в рамках разных программ), базисных наборов, способов оптимизации геометрии.



CH (I-VI а) NH (I-VI б) XH (I-VI в) анион(I-VI г)

X^6: O (I,IV), S(II,V), Se(III,VI)

R^7: $-CH_3$ (I-III), $-C_6H_5$ (IV-VI)

R^8: -H (I-III), $-CH_3$ (IV-VI)

Рис. 1

В данной работе мы задались целью охарактеризовать влияние растворителей различного типа на кислотные свойства пиразолонов-5, их тио- и селеноаналогов в рамках тех же методов и подходов, которые использовались для характеристики сольватации нейтральных форм соединений: 1-метилхалькогенопиразолонов (I – III) и 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов (IV – VI) в воде, метаноле, диметилсульфоксиде, ацетонитриле, хлороформе, циклогексане.

1. Методы расчета

В качестве основных методов расчета нами были выбраны метод ограниченного Хартри – Фока и метод теории функционала плотности B3LYP с использованием базисных наборов 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p). Последний признан наиболее подходящим для описания межмолекулярных взаимодействий и геометрии в конденсированных фазах, а также для характеристик электронного распределения [13]. Учет сольватации осуществлялся в рамках теории самосогласованного реакционного поля с применением континуальных моделей D-PCM [14] и IEF-PCM [15], реализованных в программе Gaussian 98, Revision A.7, поскольку эти модели хорошо зарекомендовали себя в проведенных ранее расчетах сольватации нейтральных таутомеров, в которых подробно рассматривались различные версии PCM модели (D-PCM, IEF-PCM, C-PCM, IPCM, SCIPCM). Расчеты проводили с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии, для всех стационарных точек вычисляли матрицу вторых производных. Все обсуждаемые структуры характеризуются положительными частотами. Масштабирующие множители [16] не вводили.

Табл. 1

Энергии сольватации (ΔG_{solv}, ккал/моль) анионов (I – VI *г*) по данным метода B3LYP/6-31G(d,p)

№	$-\Delta G_{solv}$			
	water	DMSO	CH_3CN	$CHCl_3$
I *г*	65.5	54.2	50.4	43.3
II *г*	59.3	49.6	45.7	39.9
III *г*	57.8	46.5	44.5	37.4
IV *г*	56.1	45.9	41.6	36.4
V *г*	53.8	–	37.1	33.0
VI *г*	52.9	41.1	36.9	32.5

Ввиду большого количества полученных расчетных параметров, в данной статье мы не привели оригинальные значения энергий анионов и нейтральных форм, а ограничились рассчитанными на их основе относительными характеристиками. Так, энергия сольватации (ΔG_{solv}) оценивалась как разница в свободных энергиях Гиббса соединений в газовой фазе и в растворителе, рассчитанных на одном теоретическом уровне. В качестве количественной характеристики кислотности гетеропиразолонов использовали абсолютные величины энергий протоносродства анионов каждой таутомерной формы изученных соединений $PA_a = \Delta G_{298}$(анион) – ΔG_{298}(BH), где ΔG_{298}(анион) и ΔG_{298}(BH) – свободные энергии Гиббса аниона и нейтральных таутомеров соответственно. Наиболее значимые результаты приведены в табл. 1–8 и последовательно обсуждаются ниже.

2. Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены значения свободной энергии сольватации анионов модельных 1-метилхалькогенопиразолонов-5 (I – III *г*) в воде, ДМСО, ацетонитриле и хлороформе по данным B3LYP/6-31G(d,p) расчетов в рамках модели D-PCM (далее PCM), принятой в качестве стандартной в программе Gaussian 98 [16]. Как и следовало ожидать, наибольшие энергии сольватации наблюдаются для водных растворов анионов (I – III *г*), значения энергии сольватации в ДМСО немного выше, чем в ацетонитриле, наименьшая стабилизация характерна для растворов в хлороформе как в апротонном малополярном растворителе, так и в растворах CCl_4 и циклогексане (результаты расчетов последних в статье не приведены). Стоит отметить, что изменения в свободной энергии сольватации при варьировании растворителя определяются не только электростатическими эффектами, но и вкладами неэлектростатических взаимодействий, что особенно заметно в случае нейтральных форм. Так, значения $\Delta G_{pol.solute/solv}$ в растворах ДМСО и ацетонитрила достаточно близки друг к другу (табл. 2), в то же время, общие энергии неэлектростатических взаимодействий отличаются более чем на 2 ккал/моль, что обусловливает меньшие значения свободной энергии сольватации в ацетонитриле.

Табл. 2

Составляющие энергии сольватации[1] CH-таутомера (I *а*) и аниона (I *г*) 1-метилпиразолона-5, аниона 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (IV *г*) в различных растворителях по данным метода B3LYP/6-31G(d,p)

№	$-\Delta G_{solv}$	$-G_{pol.\ solute/solv}$	G_{cav}	$-G_{disp}$	G_{rep}	$G_{non/el}$
	water					
I *а*	10.1	12.6	13.8	17.1	4.69	0.95
I *г*	65.5	70.4	13.2	17.3	4.94	0.87
IV *г*	56.1	65.8	22.5	26.4	6.14	2.32
	DMSO					
I *а*	4.67	5.07	13.1	17.1	3.80	–0.19
I *г*	54.2	56.1	12.6	17.3	4.41	–0.25
IV *г*	46.0	49.4	21.5	26.4	5.46	0.49
	CH_3CN					
I *а*	2.10	5.01	11.9	12.0	2.63	2.46
I *г*	50.4	55.7	11.4	12.2	3.05	2.30
IV *г*	41.6	49.0	19.4	18.6	3.77	4.58
	$CHCl_3$					
I *а*	3.30	3.55	10.0	12.3	2.22	–0.04
I *г*	43.3	44.5	9.62	12.3	2.58	–0.13
IV *г*	36.4	38.3	16.3	18.9	3.21	0.61

При этом значения энергии сольватации анионов (I – III *г*) в несколько раз больше соответствующих значений для нейтральных форм (I – III *а*), в основном, за счет электростатических взаимодействий (табл. 2). Величины неэлектростатических вкладов в энергию сольватации, рассчитанные для анионов и нейтральных форм в рамках одного и того же растворителя, достаточно близки друг к другу (табл. 2).

В работах нашей группы [7] было показано, что на относительную энергию анионов и нейтральных форм значительное влияние оказывает варьирование базиса и уровней оптимизации геометрии, а также учет эффектов электронной корреляции. Мы провели расчеты свободной энергии сольватации анионов 1-метилгетеропиразолонов-5 (I – III *г*) на разных уровнях теории в рамках модели PCM.

Из данных табл. 3 следует, что добавление поляризационных функций на атоме водорода понижает энергию анионов. Влияние диффузных функций на тяжелых атомах и атоме водорода [базис 6-31++G(d,p)] сопоставимо с изменением энергии при дальнейшем усложнении базиса 6-311++G(d,p). Значительно сильнее на энергетических характеристиках сказывается учет эффектов электронной корреляции (расчеты методом B3LYP по сравнению с RHF). Аналогичные выводы позволяют сделать расчеты на разных уровнях в газовой фазе и в других растворителях.

[1] Составляющие энергии сольватации: $G_{pol.solute/solv}$ – энергия взаимодействия поляризованного растворенного вещества с растворителем; G_{cav} – энергия образования полости; G_{disp} – энергия дисперсионных взаимодействий; $G_{non/el}$ – суммарная энергия неэлектростатических взаимодействий.

Табл. 3

Свободные энергии анионов 1-метилхалькогенопиразолонов-5 (I – III *г*) в воде (G298, ккал/моль) по данным различных методов

№	$-G_{298}$(water)
	RHF/6-31G(d)
I *г*	338.154565
II *г*	660.786596
III *г*	2660.954770
	RHF/6-31G(d,p)
I *г*	338.164771
II *г*	660.825945
III *г*	2660.901457
	B3LYP/6-31G(d,p)
I *г*	340.214593
II *г*	663.198667
III *г*	2664.387116
	B3LYP/6-31++G(d,p)
I *г*	340.250543
II *г*	663.222885
III *г*	2664.445270
	B3LYP/6-311++G(d,p)
I *г*	340.327603
II *г*	663.302592
III *г*	2666.639008

При этом качественная картина кислотности 1-метилхалькогенопиразолонов-5 (I – III) одинакова во всех использованных методах (табл. 4). Из значений протоносродства анионов следует, что кислотность соединений при варьировании гетероатома систематически изменяется в одном и том же ряду Se ≥ S ≫ O в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [8]. Это справедливо как для изолированных молекул, так и для растворов, где абсолютные значения протоносродства анионов уменьшаются (табл. 4, 5). Как и следовало ожидать, наибольшие изменения в кислотности гетеропиразолонов вызывает гидратация, наименьшие изменения наблюдаются для растворов в хлороформе, CCl_4 и циклогексане. Что касается кислотности различных таутомерных форм, можно отметить, что в газовой фазе наибольшая кислотность соответствует NH таутомерам халькогенопиразолонов, в растворителях значения сродства к протону анионов с образованием различных таутомеров сближаются, и в воде несколько большую кислотность проявляют халькогенопиразолоны в ЭН форме.

Считается [15], что IEF-PCM модель лучше описывает сольватацию изотропных диэлектриков, анизотропных диэлектриков и ионных растворов по сравнению с классической версией PCM. Поэтому мы провели серию расчетов сольватации анионов с использованием IEF модели. Не останавливаясь подробно на полученных энергетических характеристиках, отметим, что они лишь незначительно отличаются от таковых в рамках модели D-PCM.

Табл. 4

Кислотность различных таутомерных форм (I – III) в газовой фазе по данным различных методов (PA, ккал/моль)

№	Gas			
	RHF/ 6-31G(d)	RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)
I *а*	359	360	341	340
I *б*	349	351	334	335
I *с*	349	353	336	336
II *а*	335	336	325	325
II *б*	327	330	321	321
II *с*	335	337	330	329
III *а*	331	332	322	321
III *б*	324	326	318	318
III *с*	335	338	326	326

Табл. 5

Кислотность таутомерных форм соединений (I – III) в газовой фазе и в растворителях (ккал/моль) по данным метода B3LYP/6-31G(d,p)

№	gas	$CHCl_3$	CH_3CN	DMSO	water
I *а*	354	314	305	305	299
I *б*	347	309	301	300	297
I *с*	348	310	302	300	296
II *а*	335	298	291	290	285
II *б*	330	296	290	290	289
II *с*	338	300	293	292	284
III *а*	331	295	289	287	281
III *б*	328	295	288	288	286
III *с*	340	302	293	292	283

Табл. 6

Кислотность различных таутомерных форм 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов в газовой фазе и растворителях (PA, ккал/моль) по данным расчетов B3LYP/6-31G(d,p)

№	gas	$CHCl_3$	CH_3CN
IV *а*	345	312	304
IV *б*	338	299	298
IV *с*	337	305	296
V *а*	331	300	293
V *б*	327	299	292
V *с*	333	301	294

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что свободные энергии сольватации анионов 1-фенил-3-метилпиразолонов уступают по величине соответствующим энергиям анионов 1-метилпиразолонов. Подобная разница обусловлена как возрастанием вклада неэлектростатических взаимодействий, так и умень-

шением энергии электростатических взаимодействий при переходе к 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонам-5 (табл. 2). В то же время, изменения энергии сольватации и ее составляющих при варьировании растворителя примерно одинаково описываются для всех рассмотренных анионов халькогенопиразолонов (I – VI).

Как и в случае модельных халькогенопиразолонов-5 (I – III), кислотность 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов (IV – VI) увеличивается при переходе от кислорода к сере (табл. 6). Сохраняются и тенденции в относительной кислотности таутомерных форм, отмеченные ранее. В то же время, значения сродства к протону аниона 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (IV) в газовой фазе примерно на 10 ккал/моль ниже, чем соответствующие значения для аниона 1-метилпиразолона-5 (I) (табл. 2). При переходе из газовой фазы в раствор разница в кислотности соединений (IV) и (I) уменьшается до 2–3 ккал/моль. Напротив, кислотность таутомеров 1-фенил-3-метилтиопиразолона-5 (V) лишь незначительно отличается от данных модельного тиопиразолона (II) как в газовой фазе, так и в растворителях.

Наряду с изменениями энергетических параметров, мы проанализировали влияние сольватации на электронную структуру анионов; эффективные заряды на атомах приведены в табл. 7, 8.

Характеризуя электронную структуру анионов гетеропиразолонов в растворах, необходимо отметить высокую степень делокализации отрицательного заряда во всех изученных системах, особенно в случае 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов (IV – VI), где в распределении заряда принимают участие атомы фенильного заместителя (табл. 7). Наибольший в анионах эффективный заряд несут гетероатомы O, S и Se. Большие величины отрицательных зарядов имеют также атомы N^2 и C^4, причем в анионе пиразолона оба эти атома заряжены более отрицательно, чем в тио- и селеноаналогах. Это позволяет предполагать меньшую активность тиопиразолонов в реакциях с зарядовым контролем реакционной способности.

В присутствии растворителя заряды на гетероатоме, углероде 4 и азоте 2 увеличиваются по абсолютной величине, причем изменения заряда в анионах по порядку совпадают с изменением заряда в нейтральных молекулах при учете растворителя. Заряды на других атомах практически не изменяются. Наибольшее влияние на зарядовое распределение во всех изученных системах оказывает гидратация. Несколько меньшие изменения наблюдаются в ацетонитриле и ДМСО, причем величины зарядов в этих растворителях практически совпадают.

Стоит отметить, что варьирование базиса и метода расчета оказывает значительное влияние на зарядовые характеристики исследуемых соединений как в газовой фазе, так и при учете сольватации. В качестве примера в табл. 8 представлены данные, полученные при газофазном расчете анионов 1-метилхалькогенопиразолонов-5 в рамках различных методов. Стоит отметить, что добавление диффузных функций на тяжелых атомах и атоме водорода [использование базиса 6-31++G(d,p) вместо 6-31G(d,p) в хартри-фоковских расчетах и в расчетах методом теории функционала плотности] приводит к значительным изменениям зарядов на атомах азота 1 и углеродов 3 и 5. Заряды на интересующих нас центрах – азоте 2 и гетероатоме – изменяются не столь кардинально.

Табл. 7

Эффективные заряды на атомах (а. е) анионов (I – VI) в растворах по данным метода B3LYP/6-31G(d,p)

№	N^2	C^4	X^6	N^2	C^4	X^6
	gas			$CHCl_3$		
I *г*	–0.414	–0.273	–0.692	–0.446	–0.297	–0.712
II *г*	–0.381	–0.219	–0.605	–0.405	–0.238	–0.630
III *г*	–0.378	–0.226	–0.717	–0.397	–0.245	–0.754
IV г	–0.438	–0.301	–0.647	–0.449	–0.322	–0.671
V *г*	–0.411	–0.243	–0.538	–0.419	–0.252	–0.583
VI *г*	–0.409	–0.248	–0.652	–0.416	–0.267	–0.712
	CH_3CN			water		
I *г*	–0.459	–0.306	–0.717	–0.463	–0.352	–0.754
II *г*	–0.415	–0.245	–0.637	–0.405	–0.280	–0.702
III *г*	–0.405	–0.252	–0.765	–0.394	–0.283	–0.841
IV *г*	–0.454	–0.327	–0.676	–0.480	–0.361	–0.705
V *г*	–0.424	–0.252	–0.593	–0.451	–0.290	–0.656
VI *г*	–0.419	–0.270	–0.721	–0.440	–0.301	–0.790

Табл. 8

Эффективные заряды на атомах пиразолонового кольца (а. е) анионов 1-метилпиразолонов (I – III *г*) в газовой фазе по данным различных методов

№	N^1	N^2	C^3	C^4	C^5	X^6	C^7
	RHF/6-31G(d)						
I *г*	–0.494	–0.430	0.081	–0.516	0.758	–0.810	–0.240
II *г*	–0.419	–0.386	0.054	–0.409	0.245	–0.621	–0.248
III *г*	–0.433	–0.319	0.048	–0.407	0.351	–0.723	–0.250
	RHF/6-31G(d,p)						
I *г*	–0,511	–0.437	0.140	–0.456	0.751	–0.811	–0.079
II *г*	–0.433	–0.393	0.113	–0.349	0.237	–0.620	–0.085
III *г*	–0.447	–0.386	0.107	–0.347	0.343	–0.722	–0.086
	B3LYP/6-31G(d,p)						
I *г*	–0.320	–0.414	0.090	–0.273	0.535	–0.692	–0.136
II *г*	–0.278	–0.381	0.090	–0.219	0.191	–0.605	–0.139
III *г*	–0.295	–0.378	0.088	–0.226	0.320	–0.717	–0.141
	B3LYP/6-31++G(d,p)						
I *г*	0.095	–0.421	–0.301	0.182	–0.080	–0.725	–0.391
II *г*	0.261	–0.422	–0.301	0.282	–0.490	–0.604	–0.341
III *г*	0.178	–0.244	–0.382	0.209	–0.544	–0.532	–0.330
	B3LYP/6-311++G(d,p)						
I *г*	0.154	–0.412	–0.271	0.055	–0.190	–0.552	–0.293
II *г*	0.350	–0.411	–0.220	0.070	0.000	–1.031	–0.296
III *г*	0.283	–0.258	–0.329	–0.046	–0.267	–0.681	–0.314

Поскольку в рамках континуальных моделей специфическая сольватация в явном виде не учитывается, а склонность пиразолонов к Н-комплексообразованию и самоассоциации хорошо известна [6, 17], мы провели расчеты «парных» комплексов анионов и нейтральных форм халькогенопиразолонов с водой различного состава на разных уровнях теории с полной оптимизацией геометрии. Сразу же необходимо отметить, что расчеты всех уровней принципиально одинаково отражают понижение энергии анионов и нейтральных таутомерных форм соединений (I – III) при образовании Н-комплексов с водой. Повышение уровня расчета приводит к увеличению энергии водородной связи, рассчитанной как разница в энергиях Н-комплекса и компонентов, его составляющих. Как и при учете гидратации в рамках континуальных моделей, расчеты в приближении «супермолекулы» также отражают большую стабилизацию анионов, чем нейтральных форм. Так, энергия Н-комплекса NH формы 1-метилпиразолона с 2 молекулами воды, рассчитанная как разница в полных энергиях с учетом нулевых колебаний (ΔE_0), составляет –15.68 ккал/моль, в то время как соответствующее значение для комплекса аниона (I *г*) равно –30.61 ккал/моль.

Summary

E.R. Ismagilova, G.A. Chmutova. Quantum-chemical studies of acidity of halcogenopyrazolones-5 in the gas phase and solution.

Ab initio and DFT calculations on the different tautomers and anions of 1-methylpyrazolin-5-one, 1-phenyl-3-methylpyrazolin-5-one and their thio- and selenoanalogues were carried out at the different level of theory in the gas phase and solution (water, methanol, DMSO, acetonitrile, chloroform, cyclohexane). The influence of the solvent was included by employing D-PCM, IEF-PCM, C-PCM, IPCM, SCIPCM models of the self-consistent reaction field theory. Continuum computations predict essentially the same acidity ordering, Se ≥ S ≫ O, as for gas phase, but the absolute proton affinities of anions become smaller in going from the gas phase to solution, especially for water solution. The largest variation in the acidity of tautomers was obtained after inclusion of electron correlation, polarization and diffusion functions on heavy and hydrogen atoms.

Литература

1. *Elguero J., Marzin C., Katritzky A.R., Linda P.* The Tautomerism of Heterocycles. – N. Y.: Academic Press, 1976. – 266 p.
2. *Katritzky A.R., Maine F.W.* The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings. IV. 1-substituted pyrazolin-5-ones // Tetrahedron. – 1964. – V. 20. – P. 299–314.
3. *Tutalkova A., Vecera M., Vetesnik P.* Azo coupling kinetics of substituted pyrazoline-5-ones and their amphoteric character // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1976. – V. 41. – P. 1377–1387.
4. *Mann G., Wilde H., Labus D., Hoppner F., Reissig W.* Oxidative Kupplung CH-acider Verbindungen mit p-Phenylendiaminen. I. Einfluβ von Substituenten an CH-aciden Verbindungen auf die Farbkupplung // J. Prakt. Chem. – 1978. – B. 320, H. 5. – S. 705–714.
5. *Arriau J., Chaillet M., Deschamps J.* Etude par des methodes semi-empiriques de la chimie theorique dans la serie des pyrazolones. III. Anions et cations des pyrazolones-5 et des pyrazolones-3 // Tetrahedron. – 1971. – V. 27, No 23. – P. 5807–5811.

6. *Chmutova G.A., Kataeva O.N., Ahlbrecht H., Kurbangalieva A.R., Movchan A.I., Lenstra A.T.H., Geise H.J., Litvinov I.A.* Molecular Structure of 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolones in the crystalline phase and their tautomeric transformations in solutions and in the gas phase // J. Mol. Struct. – 2001. – V. 570, No 1–3. – P. 215–223.
7. *Чмутова Г.А, Альбрехт Х., Ведерников А.Н, Курбангалиева А.Р.* Квантовохимическое исследование структуры и реакционной способности пиразолонов-5, их тио- и селеноаналогов. VI. Таутомерия и кислотно-основные свойства 1-фенил-3-метил-4,4-дегидропиразол-5-она, -тиона и -селенона // Журн. общей химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 10. – С. 1719–1724.
8. *Мовчан А.И., Курбангалиева А.Р., Катаева О.Н., Литвинов И.А., Чмутова Г.А.* Таутомерия и кислотно-основные свойства формильных производных 1- фенил-3-метилгпиразол-2-ин-5-она и его тиоаналога // Журн. общей химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 7. – С. 1198–1205.
9. *Guven A., Kaniskan N.* A study on the pyrazoles: tautomerism, conformation, acidity, and basidity by means of AM1 semiempirical method in the gas and aqueous solution // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1999. – V. 488. – P. 125–134.
10. *Krebs C., Forster W., Kohler H.-J., Weiss C., Hofmann H.-J.* Semiempirical and initio calculations on the tautomerism of pyrazolin-5-ones in the gas phase and in solutuin // J. Prakt. Chem. – 1982. – B. 324, H. 5. – S. 827–831.
11. *Yranzo G.I., Moyano E.L., Dardonville C., Elguero J.* An experimental flash vacuum pyrolysis and theoretical study of the tautomerism of pyrazolinones at high temperatures // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1999. – V. 2. – P. 211–216.
12. *Kleinpeter E., Koch A.* Tautomerism in 4-substituted 1-phenyl-3-methyl-pyrazolin-5-ones – a theoretical ab initio and ^{13}C NMR study // J. Phys. Org. Chem. – 2001. – V. 14. – P. 566–576.
13. *Szabo A., Češljevic V.I., Kovacs A.* Tautomerism, hydrogen bonding and vibrationel properties of 4-acetyl-3(5)-amino-5(3)-methylpyrazole // Chem. Phys. – 2001. – V. 270. – P. 67–78.
14. *Orozco M., Roca R., Alemán C., Busquets M.A., López J.M., Luque F.J.* Theoretical representation of solvent effects in the study of biochemical systems // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1996. – V. 371. – P. 269–278.
15. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1999. – V. 464. – P. 211–226.
16. *Scott A.P., Radom L.* The harmonic vibtational frequences: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interation, density functional theory, and semiempirical scale factors // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 100, No 41. – P. 16502–16513.
17. *Bechtel F., Gaultier J., Hauw C.* 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone // Cryst. Struct. Comm. – 1973. – V. 3. – P. 469–472.

Поступила в редакцию
05.06.06

Исмагилова Эльвира Рафаиловна – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *Elvira.Ismaguilova@ksu.ru*

Чмутова Галина Алексеевна – доктор химических наук, профессор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *Galina.Tschmutowa@ksu.ru*