

DOI: 10.12731/2658-6649-2023-15-6-965

УДК 54.057:547.773:54.061



Научная статья

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ ДЕРЕВА ЗА СЧЕТ ПРИДАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

*М.А. Зырянов, С.О. Медведев, А.А. Кукушкин, И.С. Пономарев,
Н.А. Гаврилова, Д.С. Волкова, Е.В. Роот*

Обоснование. Ввиду большого количества постоянно образующихся отходов лесозаготовок поиск способов их использования является отдельным научным направлением. Важность таких изысканий связана с необходимостью сокращения потерь ценного древесного сырья в виде отходов лесозаготовок. Одним из возможных направлений использования отходов лесозаготовительных производств является производство щепы при помощи мобильного комплекса машин с дальнейшей переработкой ее в древесноволокнистый полуфабрикат. Как известно, на сегодняшний день, древесноволокнистый полуфабрикат является одним из экологически чистых видов изоляционных и отделочных материалов. Существенным ограничением в применении древесного волокна в различных видах производств является его низкая огне- и биостойкость. В результате, придание специфических свойств древесноволокнистому полуфабрикату в виде огне- и биостойкости является актуальной проблемой современной деревоперерабатывающей промышленности.

Цель. Синтез 4-азотфункционализованных пиразолов с перфторалкильным заместителем путем циклоконденсации полифторированных бета-дикетоннов для придания древесноволокнистому полуфабрикату специальных свойств.

Материалы и методы. Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР и ^1H - ^{13}C HSQC зарегистрированы в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН на Фурье-спектрометре Bruker Avance III с частотой 600 МГц, оснащенным чувствительными гелиевыми зондами диаметром 5 мм и 1,7 мм. В качестве внутреннего стандарта применен ТМС.

Хромато-масс-спектры получены на приборах ISQ 7610 Single Quadrupole GC-MS и Shimadzu LC/MS-2020. В качестве подвижной фазы применяли метиловый спирт.

ИК-спектры регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801) «СИМЕКС» со спектральным диапазоном от 450 до 5700 см⁻¹.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре HELIOS OMEGA, оснащенным вольфрамово-галогенной лампой, в кварцевых кюветах диаметром 1 см при концентрации 1·10⁻⁴ моль/л для 200-400 нм и концентрации 1·10⁻² моль/л для 400-800 нм в этаноле.

Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25-11-1144-76).

Результаты. Синтезировано 3 новых соединения: 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол, 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол и 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол.

Заключение. Впервые были получены 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол, 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол и 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол. Однореакторным способом образованы сложно-разделимые смеси веществ, содержащие пиразолин, β-дикетон и целевые нитрозопиразолы. Предложенный нами двухстадийный способ получения увеличивает чистоту и выход целевых продуктов.

Ключевые слова: пиразол; нитрозопиразол; константа кислотности; полифторированные пиразолы; оксимы дикетонов; полифторированные дикетоны

Для цитирования. Зырянов М.А., Медведев С.О., Кукушкин А.А., Пономарев И.С., Гаврилова Н.А., Волкова Д.С., Рот Е.В. Повышение эффективности использования биомассы дерева за счет придания специальных свойств // Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. 2023. Т. 15, №6. С. 180-196. DOI: 10.12731/2658-6649-2023-15-6-965

Original article

INCREASING THE EFFICIENCY OF USING WOOD BIOMASS BY PROVIDING SPECIAL PROPERTIES

**M.A. Zyryanov, S.O. Medvedev, A.A. Kukushkin, I.S. Ponomarev,
N.A. Gavrilova, D.S. Volkova, E.V. Root**

Background. The search for ways to use logging waste is a distinct scientific direction, due to the large number of their permanent formation. The importance of such studies is associated with the need to reduce the loss of valuable wood raw

materials in the form of logging waste. One of the possible ways of using waste from logging industries is the production of wood chips using a mobile complex of machines with its further recycling into a wood-fiber semi-finished product. Wood-fiber semi-finished product is, as it is known nowadays, one of the environmentally friendly types of insulation and finishing materials. A significant limitation in the use of wood fiber in various types of production is low fire and bio-resistance. As a consequence, imparting specific properties to a wood-fiber semi-finished product in the form of fire and bio-resistance is an acute problem of the modern wood processing industry.

Purpose. Synthesis of 4-azofunctionalized pyrazoles with perfluoroalkyl substituent by cyclocondensation of polyfluorinated beta-diketones to confer special properties to the wood-fiber semi-finished product.

Materials and methods. The ^1H , ^{13}C NMR and ^1H - ^{13}C HSQC spectra were registered at the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FITC KNC SB RAS on a Bruker Avance III Fourier spectrometer with a frequency of 600 MHz equipped with sensitive helium probes with a diameter of 5 mm and 1.7 mm. TMS is used as an internal standard. Chromato-mass spectra were obtained using ISQ 7610 Single Quadrupole GC-MS and Shimadzu LC/MS-2020 instruments. Methyl alcohol was used as the mobile phase. IR spectra were recorded on the FT-801 (FT-801) SIMEX IR Fourier spectrometer with a spectral range from 450 to 5700 cm^{-1} . UV spectra were recorded on a HELIOS OMEGA spectrophotometer equipped with a tungsten-halogen lamp in quartz cuvettes with a diameter of 1 cm at a concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l for 200-400 nm and a concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l for 400-800 nm in ethanol. Melting temperatures were determined in open capillaries on a PTP device (TU 25-11-1144-76).

Results. 3 new compounds were synthesized: 3(5)-(thiophene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, 3(5)-phenyl-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole and 3(5)-(naphthalene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole.

Conclusion. Thus, 3(5)-(thiophene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, 3(5)-phenyl-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole and 3(5)-(naphthalene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole. Complex separable mixtures of substances containing pyrazoline, β -diketone and target nitrosopyrazoles were formed by a single-reactor method. The two-stage method of production proposed by us increases the purity and yield of the target products.

Keywords: pyrazole; nitrosopyrazole; acidity constant; polyfluorinated pyrazoles; diketone oximes; polyfluorinated diketones

For citation. Zyryanov M.A., Medvedev S.O., Kukushkin A.A., Ponomarev I.S., Gavrilova N.A., Volkova D.S., Root E.V. Increasing the efficiency of using wood

biomass by providing special properties. Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture, 2023, vol. 15, no. 6, pp. 180-196. DOI: 10.12731/2658-6649-2023-15-6-965

Введение

Как известно, древесная биомасса обладает невысокими био- и огнезащитными свойствами, что является существенным ограничением ее использования в качестве изоляционного и отделочного материала. В результате, исследования направленные на разработку веществ придающих древесине специальные свойства являются актуальными на сегодняшний день. Анализ литературных источников показал, что пиразол является одним из наиболее распространенных гетероциклических соединений и нашел свое применение в качестве агрохимиката и модификатора различных материалов [1-5]. С другой стороны, включение атомов фтора в органические молекулы, из-за высокой прочности связи C-F и ее полярности, часто используется для точной настройки их физико-химических свойств: изменение значений рКа функциональных групп, повышение стабильности, влияние на липофильность, повышение эффективности и селективности использования биомассы [6-9, 11].

Введение в пиразольное кольцо полифторированных функциональных групп позволит получить перспективные соединения для создания новых материалов специального назначения, которые потенциально могут стать модификаторами изделий из древесного волокна, придав дополнительные свойства за счет повышения биостойкости и снижения горючести биомассы [16, 19].

Поэтому данная работа посвящена поиску методов синтеза азотфункционализированных пиразолов на основе арил(гетероарил)замещенных полифторированных- β -дикетонов.

Материалы и методы исследования

Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР и ^1H - ^{13}C HSQC зарегистрированы в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН на Фурье-спектрометре Bruker Avance III с частотой 600 МГц, оснащенным чувствительными гелиевыми зондами диаметром 5 мм и 1,7 мм. В качестве внутреннего стандарта применен ТМС.

Хромато-масс-спектры получены на приборах ISQ 7610 Single Quadrupole GC-MS и Shimadzu LC/MS-2020. В качестве подвижной фазы применяли метиловый спирт.

ИК-спектры регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801) «СИМЕКС» со спектральным диапазоном от 450 до 5700 см⁻¹.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре HELIOS OMEGA, оснащенным вольфрамово-галогенной лампой, в кварцевых кюветах диаметром 1 см при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для 200-400 нм и концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для 400-800 нм в этаноле.

Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25-11-1144-76).

Обсуждение результатов

Введение в молекулу пиразола нитрозогруппы с последующим её восстановлением позволит синтезировать ранее недоступные соединения с трифторалкильным заместителем. Прямое нитрозирование пиразолов в данном случае невозможно из-за наличия трех молекул электроноакцепторного заместителя – фтора, поэтому для синтеза 4-нитрозопиразолов необходимо использовать нитрозирование β-дикетонов с последующей циклоконденсацией.

Известно, что фторированные β-дикетоны способны образовывать гетероциклические соединения [10, 14, 17, 18, 20]. В условиях циклоконденсации с гидразин-гидратом образуются пиразольные циклы [12, 13, 18]. Но до настоящего времени 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион **Па**, 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-фенилбутан-1,3-дион **Пб** и 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дион **Пс** в реакцию введены не были.

Синтез трифторметилсодержащих 4-нитрозопиразолов **П** осуществляли обработкой полифторированных оксимов β-дикетонов **П** эквимолярным количеством гидразин-гидрата (рис. 1).

Циклоконденсация 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-фенилбутан-1,3-диона **Пб** проходит активнее по сравнению с соединениями 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дионом **Па** и 4,4,4-трифтор-2-(гидроксиимино)-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионом **Пс**, о чем свидетельствует изменение окраски растворенного в спирте **Пб** на зеленый при добавлении всего количества гидразин-гидрата при комнатной температуре. Выдерживание соединений **Па,с** в аналогичных условиях не дало целевого результата.

Установлено, что соединения **Па-с** циклоконденсируются при температуре 75°C. Однако, резкий нагрев приводит, вероятно, к обратимой стадии реакции (5), поэтому для образования целевых соединений **Па-с**

реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем нагревали до кипения (рис. 1).

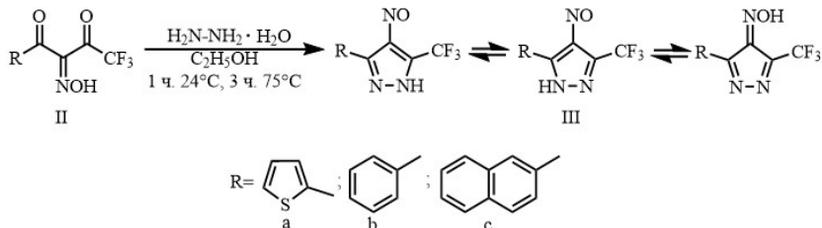


Рис. 1. Синтез 4-нитропиразолов

Взаимодействие трифторметилсодержащих 2-гидроксиимино-β-дикетонов с гидразин-гидратом является многостадийным процессом, который может протекать согласно механизму, приведенному на рис. 2.

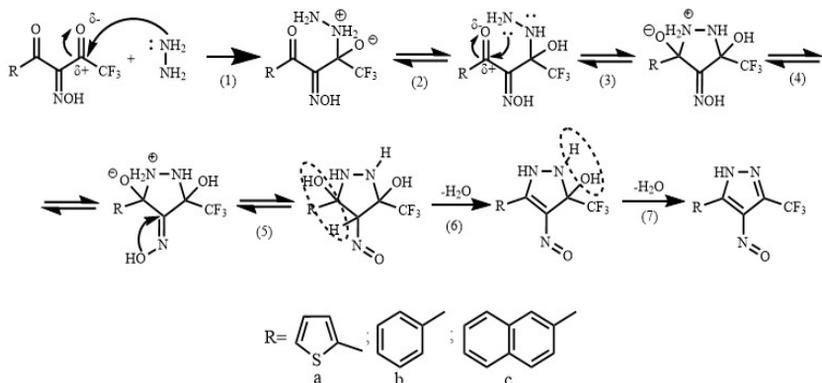


Рис. 2. Предполагаемый механизм реакции

Вероятно, реакция циклоконденсации полифторированных оксимов β-дикетонов II начинается с нуклеофильного присоединения одним из атомов азота гидразина по наиболее реакционноспособной карбонильной группе – связанной с CF₃. После таутомерного превращения образуется промежуточное соединение - гидразиноспирт. Второй атом азота по такому же принципу атакует карбонильный атом углерода, расположенный у ароматического заместителя, образуя пятичленный цикл. Последующее элиминирование двух молекул воды приводит к сопряжению системы и образованию устойчивой циклической системы пиразола III.

Стадия отщепления воды (6) является лимитирующей, т.к. на стадии (7) происходит энергетически выгодное образование ароматического цикла. Поэтому на стадиях (6-7) для образования пиразола **III** требуется нагрев до кипения.

Для синтеза трифторметилсодержащих 4-нитропиразолов **IIIa-c** проведен *one-pot* синтез по методике (рис. 3) [10].

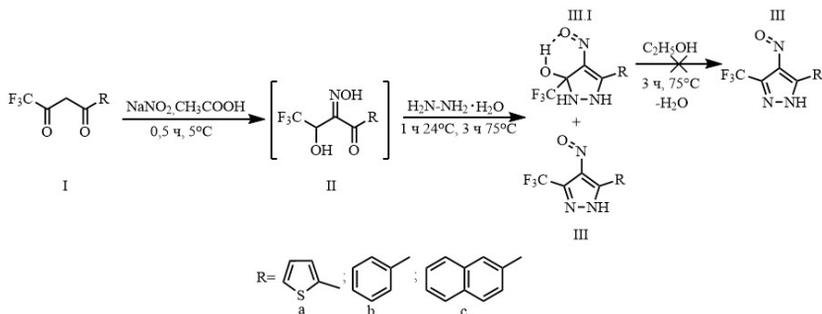


Рис. 3. *One-pot* синтез 4-нитропиразолов

Нитрозирование исходного β-дикетона **I** приводит к образованию промежуточного продукта реакции – гидросимино-β-дикетону **II**. Последующая циклоконденсация оксимов **II** с гидразин-гидратом протекает с образованием производных пиразола **III** и **III.I**.

Корректировку температуры и времени нагрева проводили в соответствии с предыдущим опытом, т.е. циклоконденсацию осуществляли 1 ч при комнатной температуре и 3 ч при 75°C. Выделенные смеси продуктов **III** и **III.I** обладали соответствующей окраской 4-нитропиразолов, только с нафтильным заместителем **IIIc** и **III.Ic** был выделен димер коричневого цвета.

Смесь продуктов **III** и **III.I** растворяли в этаноле и кипятили в течение 3 ч для удаления OH-группы пиразолинов **III.I**. Однако, методами ТСХ и ¹H, ¹³C ЯМР было определено, что дегидратация не произошла.

Выходы целевого пиразола **III**, находящегося в смеси с пиразолином **III.I** в *one-pot* синтезе, намного ниже, что связано с образованием побочных продуктов реакции на каждой стадии, которые в свою очередь тоже вступают во взаимодействие с добавляемыми реагентами. Также данный метод синтеза 4-нитропиразолов **III** не привел к ожидаемым результатам, т.к. наблюдаются сложности с выделением целевого продукта из смеси **III** и **III.I**.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители марок «ч.д.а.» (пентан, этилацетат изоамиловый спирт, хлороформ, диэтиловый эфир, калий бромистый) и «х.ч.» (нитрит натрия, палладий на угле, натрий углекислый, натрий серно-кислый, концентрированная серная кислота, гексан, этанол, соляная кислота, гидразин-гидрат, ледяная уксусная кислота, сульфат магния, гидроксид натрия, йод, йодистый калий) применяли без дополнительной подготовки.

Сульфат натрия выдерживали в течение 7 ч при 300°C в муфельной печи. Сульфат магния осушали в муфельной печи, постепенно нагревая в течение 30 мин каждые 50°C до 238°C.

4 ммоль нитрозодикетона **II** растворяли в этаноле и по каплям прибавляли 4 ммоль гидразин-гидрата. Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре и 3 ч при 75°C, после чего добавляли 5 мл воды, экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки упаривали, затирали с пентаном.

3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол IIIa – осадок зеленого цвета. Выход = 93%. $T_{пл} = 150^\circ\text{C}$. УФ (EtOH), λ_{max} , нм (ϵ): 716 (34) NO. ВЭЖХ-МС, m/z (%): 494,01 (100). ГХ-МС, m/z (%): 247,01 (100), 233,01 (64), 188,00 (27), 110,02 (87), 68,97 (38), 51,04 (1). ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.д.: 15.17 (1H_{пир.}), 12.51 (1H_{пир.}), 11.94 (1H_{пир.}), 8.83 (1H_{пир.}), 8.19 (J = 3.8, 1.2 Гц, 2H_{аром.}), 8.09 (J = 18.5, 4.9, 1.2 Гц, 3H_{аром.}), 7.77 (J = 3.8, 1.2 Гц, 1H_{аром.}), 7.61 (J = 3.7, 1.2 Гц, 1H_{аром.}), 7.56 (J = 5.1, 1.2 Гц, 1H_{аром.}), 7.44 (J = 5.1, 3.8 Гц, 2H_{аром.}), 7.28 (J = 4.9, 3.8 Гц, 1H_{аром.}), 7.11 (J = 5.1, 3.6 Гц, 1H_{аром.}). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.д.: 120.76, 125.60, 126.09, 126.54, 127.43, 128.70, 131.51, 132.76, 134.39, 135.57, 136.11, 138.52, 142.44, 150.37, 153.29, 183.91. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3512 (NOH), 1650 (C=N), 1606 (N=O), 1413, 1390 (N=O), 936 (N-O), 1327 (CF₃).

3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол IIIb – осадок сине-зеленого цвета. Выход = 98%. $T_{пл} = 110^\circ\text{C}$. УФ (EtOH), λ_{max} , нм (ϵ): 713 (37) NO. ВЭЖХ-МС, m/z (%): 482,09 (100). ГХ-МС, m/z (%): 241,04 (21), 227,07 (74), 132,05 (20), 104,06 (100), 77,06 (71), 51,04 (26). ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.д.: 15.09 (1H_{пир.}), 12.40 (J = 11.4 Гц, 2H_{пир.}), 8.88 (1H_{пир.}), 8.24 – 8.19 (3H_{аром.}), 7.95 – 7.90 (3H_{аром.}), 7.87 (2H_{аром.}), 7.70 (J = 14.5, 8.6, 6.2, 2.2 Гц, 6H_{аром.}), 7.44 – 7.31 (6H_{аром.}). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.д.: 86.94, 87.17, 119.03, 120.82, 123.73, 126.37, 127.34, 128.17, 128.21, 128.46, 129.23, 129.79, 130.75, 131.65, 141.55, 150.68, 151.53, 154.70, 166.71, 192.75. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3501 (NOH), 1653 (C=N), 1601 (N=O), 1410, 1392 (N=O), 936 (N-O), 1323 (CF₃).

3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол
IIIc – осадок коричневого цвета. Выход = 68%. $T_{пл} = 170^{\circ}\text{C}$. УФ (EtOH), λ_{max} , нм (ϵ): 713 (44) NO. ВЭЖХ-МС, m/z (%): 582,12 (100). ГХ-МС, m/z (%): 291,05 (5), 277,05 (100), 154,07 (75), 127,08 (62), 77,05 (18), 51,04 (3). ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.д.: 15.15 ($1\text{H}_{\text{пир}}$), 12.52 ($J = 1.9$ Гц, $1\text{H}_{\text{пир}}$), 11.95 ($J = 2.4$ Гц, $2\text{H}_{\text{пир}}$), 8.83 ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.19 ($J = 3.7$ Гц, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 8.08 ($J = 13.9, 4.7$ Гц, $5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.94 ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.89 ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.87 – 7.82 ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.77 ($J = 3.5, 1.7$ Гц, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.67 – 7.59 ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.55 ($J = 4.5$ Гц, $1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.43 ($J = 4.3$ Гц, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.34 – 7.25 ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.11 ($J = 6.7, 5.8, 3.6$ Гц, $1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.07 – 7.03 ($1\text{H}_{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.д.: 119.01, 120.79, 121.65, 123.57, 125.64, 126.13, 126.55, 126.66, 127.32, 127.46, 128.70, 128.73, 128.95, 129.51, 131.54, 132.80, 134.38, 135.58, 135.94, 136.13, 137.47, 138.35, 138.57, 142.48, 150.41, 153.30, 153.64, 183.95. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3503 (NOH), 1658 (C=N), 1603 (N=O), 1410, 1392 (N=O), 955 (N-O), 1334 (CF_3).

Однореакторный синтез

9,3 ммоль дикетона растворяли в уксусной кислоте, охлаждали до 5°C и по каплям прибавляли 11 ммоль NaNO_2 , растворенного в 0,37 мл воды. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин и постепенно прикапывали 9,3 ммоль гидразин-гидрата, после чего температуру доводили до комнатной и выдерживали в течение 1 ч, затем 3 ч при 75°C . По истечению времени, приливали 5 мл воды, промывали 10% раствором Na_2CO_3 до $\text{pH}=8$, экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки сушили MgSO_4 на холоду, водный слой охлаждали и экстрагировали этилацетатом. Вытяжки упаривали, затирали с пентаном. Получившийся осадок растворяли в спирте и кипятили 3 часа. Реакционную массу упаривали.

3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол
IIIa и *2,3-дигидро-3-гидрокси-4-нитрозо-3-(трифторметил)-5-(тиофен-2-ил)-1H-пиразол* **III.Ia** – осадок зелено-желтого цвета. Выход = 49%. $T_{пл} = 110^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.д.: 15.16 (1H), 12.76 (1H), 12.51 (1H), 8.82 (1H), 8.20 – 8.06 (7H), 7.98 (2H), 7.93 (1H), 7.62 ($J = 3.6$ Гц, 1H), 7.56 ($J = 5.1, 1.2$ Гц, 1H), 7.45 – 7.40 (2H), 7.27 ($J = 7.8, 5.0, 3.9$ Гц, 2H), 7.11 ($J = 5.1, 3.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.д.: 86.86, 87.09, 117.27, 119.04, 120.83, 121.64, 122.61, 123.53, 125.78, 126.14, 126.59, 127.50, 128.50, 128.62, 128.73, 131.50, 132.82, 134.42, 135.06, 136.35, 137.04, 137.37, 138.56, 138.62, 140.67, 144.75, 147.40, 150.41, 153.37, 164.23, 180.11, 180.53.

3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол **IIIb** и *2,3-дигидро-3-гидрокси-4-нитрозо-3-(трифторметил)-5-фенил-1H-пиразол* **III.Ib** – зелено-голубой осадок. Выход = 65%. $T_{пл} = 98^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР

(DMSO-d₆), δ, м.д.: 11.85 (J = 1.2 Гц, 2H), 8.24 – 8.19 (4H), 7.97 (J = 8.3, 1.4 Гц, 1H), 7.77 (J = 7.5 Гц, 2H), 7.74 – 7.59 (13H), 7.56 (J = 1.7 Гц, 2H), 7.56 – 7.49 (4H). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 91.50, 91.72, 119.08, 120.86, 121.68, 123.60, 128.66, 128.95, 128.99, 129.28, 129.47, 129.85, 133.83, 135.05, 150.84, 151.17, 154.16, 154.75, 189.72, 192.22.

3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол IIIc и *2,3-дигидро-3-гидрокси-4-нитрозо-3-(трифторметил)-5-(нафталин-2-ил)-1H-пиразол IIIc* – темно-коричневый осадок. Выход = 36%. T_{пл} = 127°C. ¹H ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 14.36 (1H), 13.36 (1H), 11.88 (1H), 11.05 (1H), 9.29 (1H), 8.07 (1H), 8.00 (J = 1.8 Гц, 4H), 7.85 (J = 1.7 Гц, 1H), 7.65 (J = 1.7 Гц, 1H), 7.55 (J = 1.8 Гц, 1H), 7.42 (J = 8.5, 1.9 Гц, 5H), 7.38 – 7.33 (8H), 7.26 (J = 7.5 Гц, 8H), 6.96 (J = 8.3 Гц, 1H), 6.56 (J = 8.6, 1.8 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 117.34, 119.13, 120.91, 123.18, 124.08, 124.47, 125.82, 126.20, 126.87, 127.43, 127.89, 128.39, 128.92, 128.96, 129.96, 130.63, 131.98, 132.15, 132.53, 132.82, 133.24, 133.99, 135.02, 139.43, 150.76, 154.91, 158.07, 161.91.

Заключение

Так впервые были получены 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол, 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол и 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол. Однореакторным способом образованы сложноразделимые смеси веществ, содержащие пиразолин, β-дикетон и целевые нитрозопиразолы. Предложенный нами двухстадийный способ получения увеличивает чистоту и выход целевых продуктов.

Информация о конфликте интересов. Отсутствие конфликта интересов.

Информация о спонсорстве. Исследование выполнено при финансовой поддержке Краевого фонда науки и ООО «Красресурс 24» в рамках научного проекта № 2022052708731.

Благодарности. Настоящая работа была проведена с использованием оборудования Красноярского регионального центра исследовательского оборудования СО РАН.

Список литературы

1. 05.04-190.358П N,N-Дизамещенные 4-амино-3(5)-арил-1(2)H-пиразола, способ их получения и их применение // РЖ 190.

2. Исследование процесса структурирования эластомерных композиций в присутствии замещенных пиразолов / Ворончихин В.Д., Селютина П.Е., Мельникова П.С., Персидская Д.И., Любяшкин А.В. // Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 602-603.
3. Иттербиевые комплексы порфиринов и их применение в медицине / Румянцева В.Д., Щелкунова А.Е., Горшкова А.С., Алексеев Ю.В., Шилов И.П., Иванов А.В., Давыдов Е.В., Миронов А.Ф. // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12, № 2. С. 72-80.
4. Лемперт Д. Б. Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ / Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И. // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45, № 2. С. 58-67.
5. Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Технология органических лекарственных веществ, ветеринарных препаратов и пестицидов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : Материалы конференции. Минск., 2008. С. 365-369.
6. Летучие комплексы железа(III) с метоксизамещенным β -дикетонатом / Уркасым.кызы. С, Рыбалова Т.В., Комаров В.Ю., Корольков И.В., Крисюк В.В. // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63, № 4. С. 425-434. https://doi.org/10.26902/JSC_id89894
7. Митрофанов А.Ю., Бычкова В.А., Белецкая И.П. Подходы к синтезу перфторалкилзамещенных гетероциклических фосфонатов // Журнал органической химии. 2022. Т. 58, № 7. С. 665-685. <https://doi.org/10.31857/S0514749222070011>
8. Новые каталитические системы для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена и олефиновых эластомеров на основе фторсодержащих алкоксидов титана(IV) / Тускаев В.А., Богданов В.С., Гагиева С.Ч., Курмаев Д.А., Шагохин С.С., Симикин В.Е., Евсеева М.Д., Голубев Е.К., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Булычев Б.М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 1. С. 76-82. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3379-4>
9. Филоненко В.П., Хабашеску В.Н. Перспективы использования фторированных наноалмазов для синтеза сверхтвердых композитов // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17, № 4. С. 509-514. <https://doi.org/10.56304/S1992722322040082>
10. Худина О.Г. Однореакторный синтез трифторметил- и нитрозозамещенных пиразолинов и пиразолов, их туберкулостатическая активность // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. №. 10. С. 1917-1923.
11. Черникова И.Б., Юнусов М.С. Синтез и свойства фторированных урацилов - перспективных лекарственных средств для медицины // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 1. С. 1-6.

12. $(CF_3CO)_2O/CF_3SO_3H$ -mediated synthesis of 1,3-diketones from carboxylic acids and aromatic ketones / Kim J., Shokova E., Tafeenko V., Kovalev V. Beilstein // J. Org. Chem. 2014. V. 10. P. 2270–2278. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.236>
13. Akula R., Xiong Y. Ibrahim H. Electrophilic α -cyanation of 1,3-dicarbonyl compounds // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 10731-10735. <https://doi.org/10.1039/C3RA41376D>
14. Discovery of 3-(1-Amino-2-phenoxyethylidene)-6-methyl-2*H*-pyran-2,4(3*H*)-dione Derivatives as Novel Herbicidal Leads / Wang C.C., Chen K., Li N., Wang X.K., Wang S.B., Li P., Hua X.W., Lei K., Ji L.S. // Agronomy. 2023. V. 13, №1. P. 202. <https://doi.org/10.3390/agronomy13010202>
15. Heller S.T., Natarajan S.R. 1,3-Diketones from Acid Chlorides and Ketones: A Rapid and General One-Pot Synthesis of Pyrazoles // Org. Lett. 2006. V. 8, №13. P. 2675–2678. <https://doi.org/10.1021/ol060570p>
16. Molecular and polymeric uranyl and thorium hybrid materials featuring methyl substituted pyrazole dicarboxylates and heterocyclic 1,3-diketones / Carter K.P., Kerr A.T., Taydakov I.V., Cahill C.L. // Solid State Sciences. 2018. V. 76. P. 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.12.002>
17. Navjeet K., Pooja G., Komal P. Dicarbonyl compounds in O-heterocycle synthesis // Synthetic Communications. 2021. V. 51, №16. P. 2423-2444. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1941114>
18. Podyachev S.N., Zairov R.R., Mustafina A.R. 1,3-Diketone Calix[4]arene Derivatives—A New Type of Versatile Ligands for Metal Complexes and Nanoparticles // Molecules. 2021. V. 26, № 5. P. 1214. <https://doi.org/10.3390/molecules26051214>
19. Reheim A., Hafiz A., Rady A. Microwave assisted the short time clean synthesis of 1,3-diketones as building blocks in heterocyclic synthesis: a facile synthesis and antimicrobial evaluation of new dihydropyridine, 4*H*-pyrane, dihydropyridazine, pyrimidine and pyrazole derivatives // Mol. Divers. 2022. V. 26. P. 741–755. <https://doi.org/10.1007/s11030-020-10152-9>
20. Sharma K., Sharma S.C., Kapoor M. Synthesis of Heterocyclic Compounds Via 1,3-Diketones. // ECS Transactions. 2022. V. 107, № 1. <https://doi.org/10.1149/10701.9747ecst>

References

1. 05.04-190.358P N,N-Disubstituted 4-amino-3(5)-aryl-1(2)*H*-pyrazole, method of their preparation and their application. *RZh* 190.
2. Voronchikhin V.D., Selyutina P.E., Mel'nikova P.S., Persidskaya D.I., Lyubyashkin A.V. *Reshetnevskie chteniya*, 2018, vol. 1, pp. 602-603.

3. Rumyantseva V.D., Shchelkunova A.E., Gorshkova A.S., Alekseev Yu.V., Shilov I.P., Ivanov A.V., Davydov E.V., Mironov A.F. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2017, vol. 12, no. 2, pp. 72-80.
4. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Soglasnova S.I. *Fizika goreniya i vzryva*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 58-67.
5. Lenartovich L.A., Prokopchuk N.R., Yatsenko V.V. *Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii : Materialy konferentsii* [Resource- and energy-saving technologies and equipment, environmentally safe technologies : Conference Proceedings]. Minsk, 2008, pp. 365-369.
6. Urka-sym.kyzy. S, Rybalova T.V., Komarov V.Yu., Korol'kov I.V., Krisyuk V.V. *Zhurnal strukturnoy khimii*, 2022, vol. 63, no. 4, pp. 425-434. https://doi.org/10.26902/JSC_id89894
7. Mitrofanov A. Yu., Bychkova V.A., Beletskaya I.P. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2022, vol. 58, no. 7, pp. 665-685. <https://doi.org/10.31857/S0514749222070011>
8. Tuskaev V.A., Bogdanov V.S., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Shatokhin S.S., Simikin V.E., Evseeva M.D., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Bulychev B.M. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2022, no. 1, pp. 76-82. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3379-4>
9. Filonenko V.P., Khabashesku V.N. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2022, vol. 17, no. 4, pp. 509-514. <https://doi.org/10.56304/S1992722322040082>
10. Khudina O.G. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2010, no. 10, pp. 1917-1923.
11. Chernikova I.B., Yunusov M.S. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2022, no. 1, pp. 1-6.
12. Kim J., Shokova E., Tafeenko V., Kovalev V. Beilstein (CF3CO)2O/CF3SO3H-mediated synthesis of 1,3-diketones from carboxylic acids and ar-omatic ketones. *J. Org. Chem.*, 2014, vol. 10, pp. 2270–2278. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.236>
13. Akula R., Xiong Y. Ibrahim H. Electrophilic α -cyanation of 1,3-dicarbonyl compounds. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 10731-10735. <https://doi.org/10.1039/C3RA41376D>
14. Discovery of 3-(1-Amino-2-phenoxyethylidene)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione Derivatives as Novel Herbicidal Leads / Wang C.C., Chen K., Li N., Wang X.K., Wang S.B., Li P., Hua X.W., Lei K., Ji L.S. *Agronomy*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 202. <https://doi.org/10.3390/agronomy13010202>
15. Heller S.T., Natarajan S.R. 1,3-Diketones from Acid Chlorides and Ketones: A Rapid and General One-Pot Synthesis of Pyrazoles. *Org. Lett.*, 2006, vol. 8, no. 13, pp. 2675–2678. <https://doi.org/10.1021/ol060570p>

16. Molecular and polymeric uranyl and thorium hybrid materials featuring methyl substituted pyrazole dicarboxylates and heterocyclic 1,3-diketones / Carter K.P., Kerr A.T., Taydakov I.V., Cahill C.L. *Solid State Sciences*, 2018, vol. 76, pp. 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.12.002>
17. Navjeet K., Pooja G., Komal P. Dicarbonyl compounds in O-heterocycle synthesis. *Synthetic Communications*, 2021, vol. 51, no. 16, pp. 2423–2444. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1941114>
18. Podyachev S.N., Zairov R.R., Mustafina A.R. 1,3-Diketone Calix[4]arene Derivatives—A New Type of Versatile Ligands for Metal Complexes and Nanoparticles. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 5, p. 1214. <https://doi.org/10.3390/molecules26051214>
19. Reheim A., Hafiz A., Rady A. Microwave assisted the short time clean synthesis of 1,3-diketones as building blocks in heterocyclic synthesis: a facile synthesis and antimicrobial evaluation of new dihydropyridine, 4H-pyrane, dihydropyridazine, pyrimidine and pyrazole derivatives. *Mol. Divers.*, 2022, vol. 26, pp. 741–755. <https://doi.org/10.1007/s11030-020-10152-9>
20. Sharma K., Sharma S.C., Kapoor M. Synthesis of Heterocyclic Compounds Via 1,3-Diketones. *ECS Transactions*, 2022, vol. 107, no. 1. <https://doi.org/10.1149/10701.9747ecst>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку статьи для публикации.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

The authors contributed equally to this article.

ДАнные ОБ АВТОРАХ

Зырянов Михаил Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры информационных и технических систем
*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Лесосибирский филиал
ул. Победы, 29, г. Лесосибирск, 662543, Российская Федерация
zuryanov13@mail.ru*

Медведев Сергей Олегович, к.э.н., доцент кафедры экономических и естественнонаучных дисциплин
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Лесосибирский филиал

*ул. Победы, 29, г. Лесосибирск, 662543, Российская Федерация
medvedev_serega@mail.ru*

Кукушкин Алексей Александрович, к.х.н., доцент кафедры органической химии и технологии органических соединений
*Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева
просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск,
660037, Российская Федерация
alekseykukushkin@bk.ru*

Пономарев Илья Сергеевич, младший научный сотрудник
*Институт химии и химической технологии СО РАН; Сибирский
Федеральный Университет, Институт Цветных Металлов
ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, 660036, Российская Федерация;
пр-кт Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Российская Федерация
il.ponomarew@yandex.ru*

Гаврилова Наталья Алексеевна, к.х.н., доцент кафедры органической химии и технологии органических соединений
*Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева
просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск,
660037, Российская Федерация
nataliagavrilova@yandex.ru*

Волкова Дарья Сергеевна, младший научный сотрудник
*Институт химии и химической технологии СО РАН
ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, 660036, Российская Федерация
2198vds@gmail.com*

Роот Евгений Владимирович, к.х.н., заведующий кафедрой органической химии и технологии органических соединений; доцент кафедры фармации с курсом ПО
*Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева; ГОУ ВПО КрасГМУ им. проф.
В.Ф. Войно-Ясенецкого Минздрава России
просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск,
660037, Российская Федерация; ул. Партизана Железняка, 1, г.
Красноярск, 660022, Российская Федерация
rootev@mail.ru*

DATA ABOUT THE AUTHORS

Mikhail A. Zyryanov, Ph.D., Associate Professor of the Department of Information and Technical Systems

Lesosibirsk branch of Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

29, Pobedy Str., Lesosibirsk, 662543, Russian Federation

zuryanov13@mail.ru

SPIN-code: 6516-9680

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4525-2124>

ResearcherID: N-6950-2016

Scopus AuthorID: 57210187878

Sergey O. Medvedev, Ph.D., Associate Professor of the Department of Economic and Natural Sciences

Lesosibirsk branch of Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

29, Pobedy Str., Lesosibirsk, 662543, Russian Federation

medvedev_serega@mail.ru

SPIN-code: 1652-1042

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7459-3150>

ResearcherID: N-8240-2016

Scopus AuthorID: 57194876019

Alexey A. Kukushkin, Ph.D., Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and Technology of Organic Compounds

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

31, Krasnoyarsky Rabochoy Ave., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

alekseykukushkin@bk.ru

SPIN-code: 9153-3347

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2039-5471>

ResearcherID: O-9240-2017

Scopus AuthorID: 53984240200

Ilya S. Ponomarev, Junior Research Assistant

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS; Siberian Federal University, School of Non-Ferrous Metals

*50/24, Akademgorodok Str., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation;
79, Svobodny pr., 660041, Krasnoyarsk, Russian Federation
il.p0nomarew@yandex.ru
SPIN-code: 6906-3942
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7027-7177>
ResearcherID: AAE-3263-2022*

Natalya A. Gavrilova, Ph.D., Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and Technology of Organic Compounds
*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarsky Rabochy Ave., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
nataliagavrilova@yandex.ru
SPIN-code: 3761-8716
ResearcherID: AAH-8663-2019
Scopus AuthorID: 8586923900*

Darya S. Volkova, Junior Research Assistant
*stitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24, Akademgorodok Str., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation
2198vds@gmail.com*

Evgeny V. Root, Ph.D., Head of the Department of Organic Chemistry and Technology of Organic Compounds; Associate Professor of the Department of Pharmacy
*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology; Krasnoyarsk State Medical University named after Prof. V.F.Voino-Yasenetsky
31, Krasnoyarsky Rabochy Ave., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation; 1, Partizana Zheleznyaka Str., Krasnoyarsk, 660022, Russian Federation
rootev@mail.ru
SPIN-code: 8058-6443
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7093-4701>
ResearcherID: S-2420-2018
Scopus AuthorID: 16239806700*

Поступила 20.04.2023

После рецензирования 15.05.2023

Принята 29.05.2023

Received 20.04.2023

Revised 15.05.2023

Accepted 29.05.2023