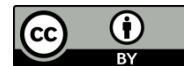


Оригинальная статья / Original article

УДК 547

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-386-392>



Синтез и идентификация 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана

© Д.В. Бабадеев*, Е.А. Строганова**

*Казанский федеральный университет, г. Казань, Российская Федерация

**Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Российская Федерация

Резюме: Пиразольные производные представляют практическую ценность как аналитические реагенты, красящие и лекарственные вещества. Известно, что 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенилпиразол-3H-он (антипирин) и его бидентатные производные являются хорошими аналитическими реагентами на ионы d-металлов (Cd^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.). Проявление хелатирующей способности открывает возможность использования би-, три- и тетраидентатных производных антипирина в качестве органических лигандов при синтезе металлоорганических координационных полимеров, что обуславливает актуальность синтеза ряда новых тетраидентатных производных 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенилпиразол-3H-она. Целью настоящей работы являлись синтез и идентификация нового вещества – 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана (тетраантипирилпропана). В ходе работы проведен обзор существующих методик синтеза производных антипирина, полученных путем конденсации 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3H-пиразол-3-она с альдегидами алифатического и ароматического ряда. Отработана методика получения и очистки нового, не описанного в литературе соединения – 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана, по реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце оксопиразольного гетероцикла протонированной формы пропандиала (малонового диальдегида) с выходом 17,1%. Соединение представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в органических полярных и неполярных растворителях, но не растворимое в воде. Чистоту перекристаллизованного продукта синтеза подтверждали путем измерения температуры плавления и проведения качественной реакции с нитритом натрия на обнаружение незамещенного оксопиразольного цикла субстрата реакции. Структуру 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана устанавливали методами масс-спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: антипирин, 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропан, тетраантипирилалканы, масс-спектр, спектр комбинационного рассеяния

Информация о статье: Дата поступления 22 мая 2020 г.; дата принятия к печати 31 августа 2020 г.; дата онлайн-размещения 30 сентября 2020 г.

Для цитирования: Бабадеев Д.В., Строганова Е.А. Синтез и идентификация 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 3. С. 386–392. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-386-392>

Synthesis and identification of 1,1,3,3-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane

Dmitrii V. Babadeev*, Elena A. Stroganova**

*Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

**Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

Abstract: Pyrazole derivatives are of practical value as analytical reagents, dyes and medicinal substances. It is known that 1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3H-one (antipyrine) and its bidentate derivatives are good analytical reagents for d-metal ions (Cd^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , etc.). The chelating ability of bi-, tri- and tetradentate antipyrine derivatives make them promising organic ligands for the synthesis of organometallic coordination polymers. Therefore, synthesis of new tetradentate derivatives of 1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3Hpyrazole-one seems to be a highly relevant research task. The aim of this work was to synthesize and study a new substance – 1,1,3,3-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane (tetraantipyril-propane). A review of existing methods for the synthesis of antipyrine derivatives through condensation of 1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-one with aliphatic and aromatic aldehydes was carried out. A method was developed for the preparation and purification of 1,1,3,3-tetra-[1,2-

dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane by the reaction of electrophilic substitution of the protonated form of propandial (malonic dialdehyde) in the aromatic ring of the oxopyrazole heterocycle with a yield of 17.1%. The resulting compound is a white crystalline substance, readily soluble in organic polar and non-polar solvents, but insoluble in water. The purity of the recrystallized synthesis product was confirmed by measuring its melting point and conducting a qualitative reaction with sodium nitrite to detect an unsubstituted oxopyrazole cycle in the reaction substrate. The structure of 1,1,3,3-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane was established by mass spectrometry and Raman spectroscopy.

Keywords: antipyrine, 1,1,4,4-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane, tetraantipyrilalkanes, mass spectrum, Raman spectrum

Information about the article: Received May 22, 2020; accepted for publication August 31, 2020; available online September 30, 2020.

For citation: Babadeev DV, Stroganova EA. Synthesis and identification of 1,1,3,3-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):386–392. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-386-392>

ВВЕДЕНИЕ

Использование пиразолоновых производных в роли аналитических реагентов впервые было рассмотрено в сороковых годах прошлого столетия С.И. Гусевым, И.М. Коренманом, Д.И. Рябчиковым, а позднее А.К. Бабко, А.И. Бусевым, Е. Судо и другими. После 1950 г. началось изучение реакций комплексообразования, были предложены способы избирательного выделения ионов металлов и концентрирования микроэлементов. Работы по экстракции ионов металлов демонстрируют эффективность применения оксопиразолоновых производных в качестве экстрагентов ионов переходных металлов, а также редких и рассеянных элементов [1–12]. Кроме того, производные пиразолона нетоксичны, что обуславливает актуальность их применения в качестве реагентов для импрегнирования с целью получения избирательных сорбентов, применяемых в экологических технологических схемах концентрирования ионов металлов из промышленных стоков или растворов гидрометаллургической переработки руд и шлаков цветной металлургии [13, 14].

Пиразольные производные имеют ценность и как лекарственные вещества, что подтверждается биохимическими исследованиями, продолжающимися и сегодня [15–20].

Несмотря на большой объем накопленного теоретического и практического материала в области производных пиразолона, химия тетраантипирилалканов остается слабо изученной. Поэтому перед авторами настоящей статьи стояла задача отработки методов получения ряда новых, не описанных в литературе производных антипирина с целью последующего исследования их экстракционных способностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тетрадентатных производных алифатического ряда 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона (далее антипирина) осуществляется путем конденсации антипирина с альдегидом по механизму электрофильного замеще-

ния в ароматическом кольце гетероцикла. В синтезе производного использовали реагенты квалификации х.ч. производства компании Merck (Германия).

Образование активных центров на углеродах альдогруппы происходит при введении в реакционную среду минеральной кислоты. Конденсация проводилась при нагревании в течение 2–3 ч. В качестве исходных реагентов использовали метиловый диацеталь пропандиала (метиловый диацеталь малонового альдегида), антипирин, соляную кислоту и раствор аммиака. Количество 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана (далее – тетраантипирилпропан) рассчитывали из предположения полной конденсации антипирина с диальдегидом. Мольное соотношение пропандиала и антипирина – 1:4.

Малоновый альдегид добавляли к подкисленному раствору антипирина (5 г антипирина на 50 мл соляной кислоты 0,5 моль/л). Смесь нагревали на водяной бане при 80–90 °С в течение 2–3 ч. Схема протекающего процесса приведена на рис. 1.

После нагрева смесь разбавляли дистиллированной водой и добавляли 25%-й раствор аммиака до нейтральной реакции среды для осаждения продуктов конденсации. Выпавший аморфный осадок белого цвета отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили. После сушки проводили перекристаллизацию из этанола. При фильтрации вещество образует на фильтре тонкую переливающуюся пленку, после высушивания приобретает форму белых игольчатых кристаллов. Выход перекристаллизованного продукта составил 17,1%. Продукт синтеза растворим в спирте, не растворим в воде и ацетоне. Интервал температур плавления, определенных на приборе Жукова, составил от 244 до 246 °С.

Структуру 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана устанавливали методами масс-спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

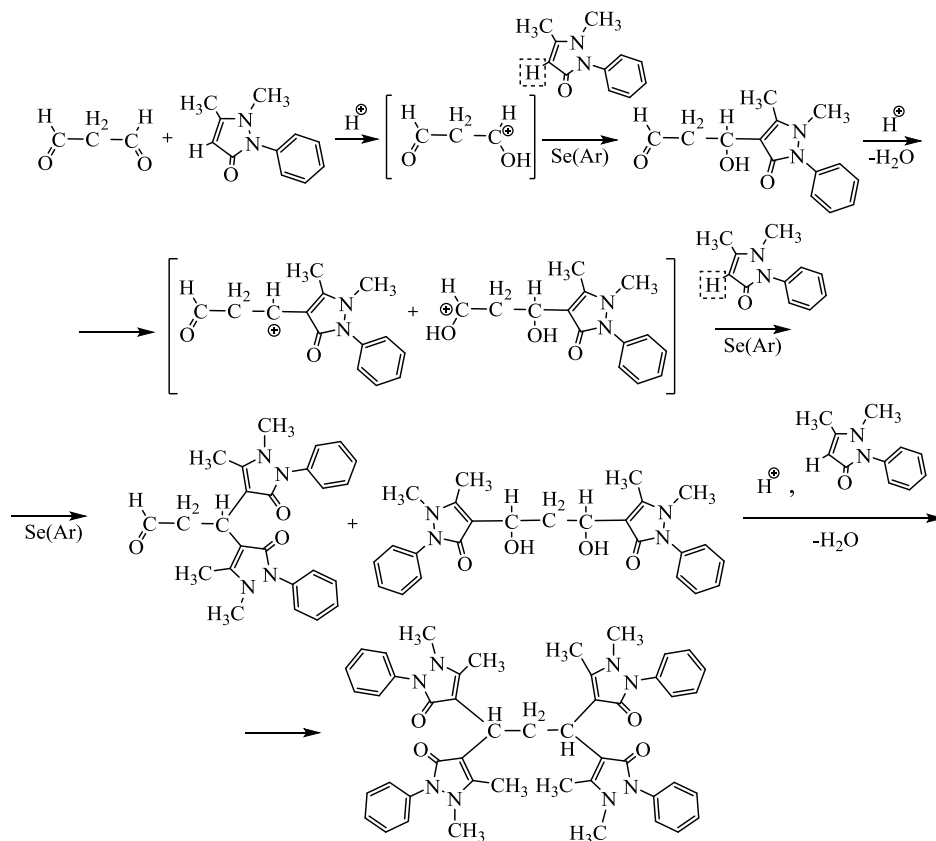


Рис. 1. Взаимодействие малонового альдегида и антипирина в кислой среде

Fig. 1. Interaction of malonic aldehyde and antipyrine in an acidic environment

Масс-спектры записаны на квадрупольном времяпролетном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения MaxisImpact HD (Bruker Daltonics). Образец был растворен в ДМСО и разбавлен ацетонитрилом в соотношении 1 к 80. По результатам масс-спектрометрии найдено, m/z : 789,3865 $[M+H]^+$, 811,3668 $[M+Na]^+$. $C_{47}H_{53}N_8O_4$. Масс-спектр вычислено, m/z , – 788,3799.

Спектр КР вещества записан на спектрометре RamMicsM532 (цифровой микроскоп OlympusCX-41 с КР-анализатором EnSpectrR532 ScientificEdition). По результатам анализа КР-спектра установлено присутствие следующих полос рассеяния, ν , cm^{-1} :

3068 (m) $\nu(C-H)$ -N-substituted Pyrazolone,
2990 (w) $\nu(C-H)$ -CH₂-,
2922 (m) $\nu_{asym}(C-H)$ -CH₂-,
2900 (m) $\nu_{sym}(C-H)$ -CH₂-,
1655(w) $\nu(C=O)$ Pyrazolone,
1621 (m) $\nu(C=C)$ Pyrazolone,
1600 (s) $\nu(C=C)$ -Ar,
1495 (w) δ 3-subst. Ring vib,
1452 (w) δ 4-subst. Ring vib,
1403 (w) δ N-alkyl subst. Ring vib,
1334 (m) $\nu(C_{Ar}-N)$,
1308 (m) $\nu(C_{Ar}-N)$,
double 1174,
1175 (w) $\nu(C_{R}-N_{tret})$ Pyrazolone,
1097 (w) $\delta_{rocking}(-CH_3)_N$ (Pyrazolone),

1021 (w) $\delta_{rocking}(C-C)$,
999 (s) $\nu(C-C)$,
835 (w) $\delta_{outofplane}(C-H)_{Ar}$,
641(m) $\delta_{inplane}(C-H)_{Ar}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производные 1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона образуются по реакции электрофильного замещения в пиразолоновый цикл катионов ацилия.

Установление структуры очищенного продукта синтеза проводилось при помощи масс-спектрометрии и спектроскопии КР. Наблюдаемые в масс-спектре пики протонированного молекулярного иона $[M+H]^+$ ($m/z = 789,3865$) и аддукта с катионом натрия $[M+Na]^+$ ($m/z = 811,3668$) совпадают с расчетными данными, полученными при помощи пакета программ ChemOffice: $m/z_{[M+H]^+} = 789,3877$; $m/z_{[M+Na]^+} = 811,3696$ (рис. 2). Интенсивность пиков $[M+1+H]^+$, $[M+2+H]^+$ и т.д. обусловлена вкладом изотопов ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O и отвечает расчетным данным: m/z : 789,3877 (100,0%); 790,3910 (50,8%); 790,3847 (3,0%); 791,3944 (12,6%). Серия изотопов для $[M+Na]^+(m/z)$: 811,3696 (100,0%); 812,3730 (50,8%); 813,3763 (12,6%); 814,3667 (3,0%). Это подтверждает получение целевого продукта – 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана.

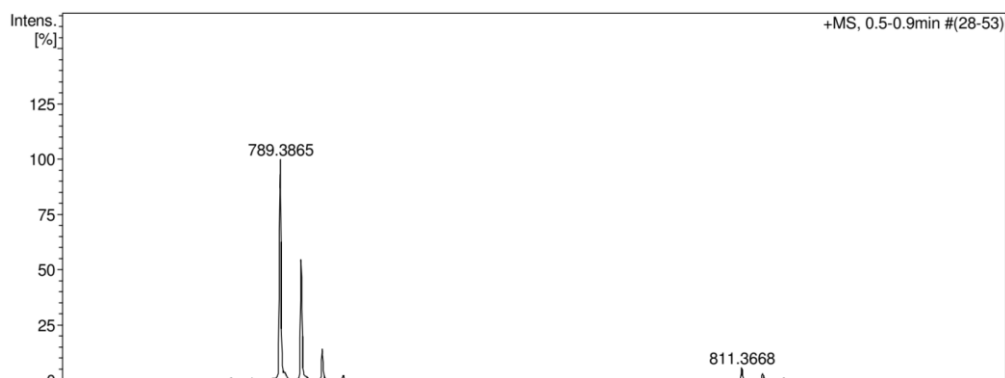


Рис. 2. Масс-спектр комплексов молекулярных ионов $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$

Fig. 2. Mass spectrum of molecular ions complexes $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$

Учитывая, что перекристаллизацию вещества осуществляли из раствора этилового спирта, а также принимая во внимание возможность образования енольных форм (рис. 3), необходимо было установить форму нахождения вещества в продукте кристаллизации. Методом спектроскопии КР было определено, что набор полос соответствует рамановским сдвигам характеристических групп (бензольного кольца, пиразолонового кольца, алифатической цепи), при этом вещество находится исключительно в кето-форме. Отсутствие на раман-спектре 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана полос неэластичного рассеяния фотонов, характерных для катионов иминия(I) в области $2700\text{--}2330\text{ см}^{-1}$, а также енолятных

групп (II) в области $1635\text{--}1615\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о нахождении вещества исключительно в кето-форме (рис. 4).

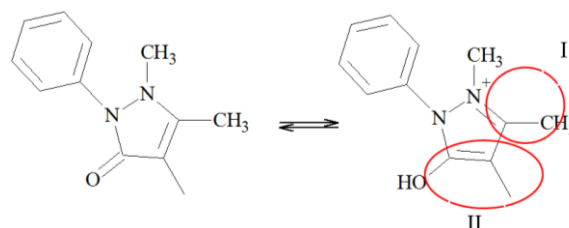


Рис. 3. Схема кето-енольной таутомерии пиразолонового цикла

Fig. 3. Keto-enol tautomerism of the Pyrazolone Cycle

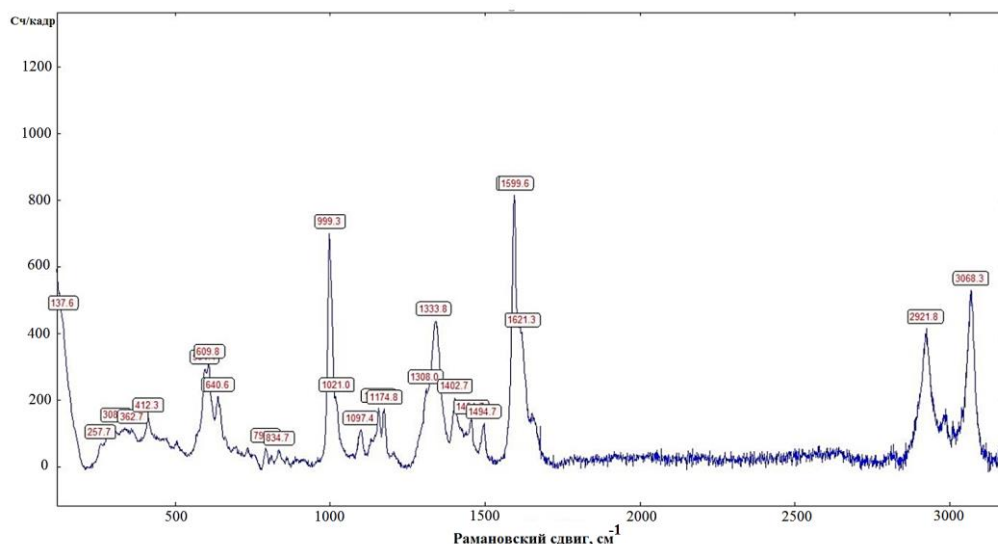


Рис. 4. Раман-спектр 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]пропана

Fig. 4. Raman spectrum of 1,1,3,3-tetra-[1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxopyrazole]propane

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования успешно проведены синтез нового тетрадентатного производного антипирина – 1,1,3,3-тетра-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-оксопиразол]бутана, его очистка и выделение в устойчивой кри-

сталлической форме с выходом 17,1%. Методами масс-спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния проведена идентификация структуры и выявлена форма нахождения продукта синтеза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Elattar K.M, Fadda A.A. Chemistry of antipyrine // *Synthetic Communications*. 2016. Vol. 46. Issue 19. P. 1567–1594. <https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1211703>
2. Дегтёв М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипина и его производных: монография. Пермь: Изд-во Пермского государственного университета, 2009. 174 с.
3. Дегтёв М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2011. N 1 (1). С. 51–59.
4. Петров Б.И., Калиткин К.В., Назмецева К.А. Экстракционная система без органического растворителя вода – антипин – сульфосалициловая кислота // *Известия Алтайского государственного университета*. 2013. N 3-2 (79). С. 198–208. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2013\)3.2-42](https://doi.org/10.14258/izvasu(2013)3.2-42)
5. Petrov BI, Lesnov AE, Denisova SA. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 70. Issue 6. P. 647–660. <https://doi.org/10.1134/S1061934815040140>
6. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракция цинка диантипирилметаном и диантипирилгептаном в экстракционных системах различного типа // *Известия Алтайского государственного университета*. 2014. N 3-1 (79). С. 177–181. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)3.1-32](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)3.1-32)
7. Темерев С.В., Станкевич О.Б. Экстракция веществ расплавами пиразолона их хлоридных растворов // *Известия Алтайского государственного университета*. 2013. N 3-1 (79). С. 175–182.
8. Логинова О.Б., Темерев С.В. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов // *Известия Алтайского государственного университета*. 2011. N 3-1 (71). С. 126–129.
9. Логинова О.Б., Темерев С.В. Особенности извлечения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов производными пиразолона с последующим определением инструментальными методами // *Известия Алтайского государственного университета*. 2012. N 3-2 (75). С. 132–137.
10. Дегтёв М.И., Аликина Е.Н., Амиджанов А.А., Попова О.Р. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый тип экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов // *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. 2012. Т. 55. N 8. С. 664–668.
11. Дегтёв М.И., Юминова А.А., Амиджанов А.А., Максимов А.С. Расслаивающиеся системы антипина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов // *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. 2014. Т. 57. N 4. С. 315–320.
12. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А., Елохов А.М., Леснов А.Е. Использование расслаивающейся системы вода – антипин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2017. Т. 10. N 4. С. 536–544. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0047>
13. Строганова Е.А., Улядарова В.Е. Синтез и исследование структуры функционального производного 4,4-метилена-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона) // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2015. N 10 (185). С. 316–321.
14. Ефимов В.В., Андреева А.В., Любашкин А.В., Товбис М.С. Синтез новых производных пиразола // *Решетневские чтения*. 2016. N 20. С. 334–336.
15. Demirci S. Synthesis and biological activity studies of some new hybrid compounds derived from antipyrine // *Heterocyclic Communications*. 2016. Vol. 22. Issue 3. P. 143–149. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0002>
16. Abu-Melha S. Synthesis, modeling study and antioxidants activity of new heterocycles derived from 4-antipyrinyl-2-chloroacetoamidothiazoles // *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8. Issue 11. P. 2128. <https://doi.org/10.3390/app8112128>
17. Ei Ashry E.S.H., Awad L.F., Ibrahim E.I., Bdeewy O.Kh. Synthesis of antipyrine derivatives derived from dimedone // *Chinese Journal of Chemistry*. 2007. Vol. 25. Issue 4. P. 570–573. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790107>
18. Bayrak H., Cebeci Y.U., Karaoğlu Ş.A. Synthesis of novel antipyrine derivatives possessing remarkable antimicrobial activities // *Chemistry Select*. 2019. Vol. 4. Issue 44. P. 12906–12908. <https://doi.org/10.1002/slct.201902376>
19. Поваров И.Г., Ефимов В.В., Любашкин А.В., Косицына А.С., Субоч Г.А., Товбис М.С. Получение сульфаниламидов на основе новых производных аминопиразолов // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2019. Т. 12. N 2. С. 240–247. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0122>
20. Baysal Z., Aksoy E., Dolak İ., Ersöz A., Say R. Adsorption behaviours of lysozyme onto polyhydroxyethyl methacrylate cryogels containing methacryloylantipyrine-Ce(III) // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2018. Vol. 67. Issue 4. P. 199–204. <https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1320655>

REFERENCES

1. Elattar KM, Fadda AA. Chemistry of antipyrine. *Synthetic Communications*. 2016;46(19):1567–1594. <https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1211703>
2. Degtev MI, Alikina EN. *Physicochemical properties of antipyrine and its derivatives*. Perm': Perm State University; 2009. 174 p. (In Russian)
3. Degtev MI, Alikina EN, Poroshina NV. Extractive possibilities of new phase-separation systems without organic solvent. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya = Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2011;1:51–59. (In Russian)
4. Petrov BI, Kalitkin KV, Nazemtseva KA. Extraction system without an organic solvent water – antipyrine – sulfosalicylic acid. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University*. 2013;3-2:198–208. (In Russian) [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2013\)3.2-42](https://doi.org/10.14258/izvasu(2013)3.2-42)
5. Petrov BI, Lesnov AE, Denisova SA. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015;70(6):647–660. <https://doi.org/10.1134/S1061934815040140>
6. Denisova SA, Lesnov AE, Petrov BI. Extraction of zirconium by diantiprylmethane and diantiprylhethane in xtraction systems of various types. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University*. 2014;3-1:177–181. (In Russian) [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)3.1-32](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)3.1-32)
7. Temerev SV, Stankevich OB. Extraction of substances by melting pyrazolones from chloride solutions. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University*. 2013;3-1:175–182. (In Russian)
8. Loginova OB, Temerev SV. Using a new bottom system with a pyrazolone derivatives for extraction and determination of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions from water solutions. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University*. 2011;3-1:126–129. (In Russian)
9. Loginova OB, Temerev SV. Features of copper, lead, cadmium and zinc ion extraction from aqueous solutions by pyrazolone derivatives with the subsequent determination by instrumental methods. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University*. 2012;3-2:132–137. (In Russian)
10. Degtev MI, Alikina EN, Aminjanov AA, Popova ON. Exfoliate systems without organic solvents – new type macro and extraction of metal ions microquantities. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan = Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*. 2012;55(8):664–668. (In Russian)
11. Degtev MI, Yuminova AA, Aminjanov AA, Maksimov AS. Organic-solvent-free extraction systems with phase separation based on antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulphate and water for extraction of metal ions macroamounts. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan = Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*. 2014;57(4):315–320. (In Russian)
12. Zabolotnykh SA, Zhelnina VO, Denisova SA, Elokhov AM, Lesnov AE. The water – antipyrine – alkyl benzene sulfonic acid stratifying system to extract metal ions. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2017;10(4):536–544. (In Russian) <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0047>
13. Stroganova EA, Ulyadarova VE. Synthesis and research of structure of new functional compound based on 4,4-metilen-bis-(1,2-dihidro-1,5-dimethyl-2-phenil-3-pirazolone). *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta = Vestnik Orenburg State University*. 2015;10:316–321. (In Russian)
14. Efimov VV, Andreeva AV, Lyubyashkin AV, Tovbis MS. Synthesis of new pyrazole derivatives. *Reshetnevskie chteniya = Reshetnev Readings*. 2016;20:334–336. (In Russian)
15. Demirci S. Synthesis and biological activity studies of some new hybrid compounds derived from antipyrine. *Heterocyclic Communications*. 2016;22(3):143–149. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0002>
16. Abu-Melha S. Synthesis, modeling study and antioxidants activity of new heterocycles derived from 4-antipyrinyl-2-chloroacetoamidothiazoles. *Applied Sciences*. 2018;8(11):2128. <https://doi.org/10.3390/app8112128>
17. Ei Ashry ESH, Awad LF, Ibrahim EI, Bdeewy OKh. Synthesis of antipyrine derivatives derived from dimedone. *Chinese Journal of Chemistry*. 2007;25(4):570–573. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790107>
18. Bayrak H, Cebeci YU, Karaoğlu ŞA. Synthesis of novel antipyrine derivatives possessing remarkable antimicrobial activities. *Chemistry Select*. 2019;4(44):12906–12908. <https://doi.org/10.1002/slct.201902376>
19. Povarov IG, Efimov VV, Lyubyashkin AV, Kositsyna AS, Suboch GA, Tovbis MS. Synthesis of sulphonylamides from new derivatives of aminopyrazoles. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019;12(2):240–247. (In Russian) <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0122>
20. Baysal Z, Aksoy E, Dolak İ, Ersöz A, Say R. Adsorption behaviours of lysozyme onto polyhydroxyethyl methacrylate cryogels containing methacryloylantipyrine-Ce(III). *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2018;67(4):199–204. <https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1320655>

Критерии авторства

Бабадеев Д.В., Строганова Е.А. выполнили экспериментальную работу. Авторы совместно обобщили результаты, написали рукопись, имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бабадеев Дмитрий Викторович,
магистрант,
Казанский федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420111, г. Казань, ул. Кремлёвская, 29/1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: dima.babadeev@mail.ru

Строганова Елена Алексеевна,
к.х.н., старший преподаватель
кафедры химии,
Оренбургский государственный университет,
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13,
Российская Федерация,
e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

Contribution

Dmitrii V. Babadeev, Elena A. Stroganova carried out the experimental work. The authors on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. All authors have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Dmitrii V. Babadeev,
Master Student,
Kazan Federal University,
Alexander Butlerov Institute of Chemistry,
29/1, Kremlin St., Kazan, 420111,
Russian Federation,
✉ e-mail: dima.babadeev@mail.ru

Elena A. Stroganova,
Cand. Sci (Chemistry), Senior Lecturer,
Chemistry Department,
Orenburg State University,
13, Pobedy Ave., Orenburg, 460018,
Russian Federation,
e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru