

Корисна модель належить до органічної хімії, а саме способів одержання органічних сполук, які можуть бути використані як комплексоутворюючі реагенти для спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів в хімічній, металургічній та фармацевтичній промисловості.

Дана корисна модель стосується способу одержання солей похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію.

Відомий спосіб отримання солей 7-гідрокси та 7,8-дигідроксибензо[*b*]пірилію описано в [Calogero G., Citro I., Sebastianella G. C, Di Marco G., Diniz A. M., Parola J. A., Pina F. A Photoelectrochemical Study of Bioinspired 2-Styryl-1-Benzopyrylium Cations on TiO₂ Nanoparticle Layer for Application in Dye-Sensitized Solar Cells // MDPI materials-2019. - 12, 4060]. Цим способом одержують цільові сполуки шляхом взаємодії ди- та тригідроксибензальдегідів з похідними метилстирилкетону в еквімолярному співвідношенні, в середовищі оцтової кислоти при додаванні сильних кислот. Реакцію проводять при кімнатній температурі протягом 8-12 годин.

Недоліками даного способу є тривалість синтезу та необхідність додаткової очистки перекристалізацією з водно-етанольних сумішей, що може призвести до втрати продукту.

Відомий спосіб отримання солей бензо[*b*]пірилію [Araújo P., Pereira A. R., de Freitas V., Mateus N., Fernandes I., Oliveira J. Synthesis, structural characterization and chromatic features of new 2-phenyl-1-benzopyrylium and 2-phenyl-styryl-1-benzopyrylium amino-based blue dyes // Tetrahedron Letters - 2021. - 85, 153487]. За цим способом одержують солі 7-диетиламіно- та 5,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію шляхом взаємодії похідних 2-гідроксибензальдегіду з метилкетонами в еквімолярному співвідношенні, в середовищі оцтової кислоти при додаванні гексафторфосфатної кислоти або в суміші етилацетат-метанол (2:1) при додаванні триметилсиліл хлориду. Реакцію проводять при кімнатній температурі при перемішуванні протягом 8-48 годин.

Недоліками даного способу є тривалість синтезу, низькі виходи та додаткова очистка за допомогою препаративної хроматографії.

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб отримання солей дигідроксибензо[*b*]пірилію [Оленович Н.Л., Танцюра Г.Ф., Галанець З.Г., Гаврильченко А.І. Синтез і властивості деяких одіоксихроменолів // Укр. хім. журн. - 1977. - Т. 43, № 8. - С 883]. За цим способом одержують 2-фенілпохідні 6,7- та 5,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію сполуки при взаємодії тригідроксифенолів (пірогалолу А або флороглюцину) з 1,3-дикетонами. Реакцію проводять при кімнатній температурі у середовищі оцтової кислоти при пропусканні сухого хлороводню протягом 3 годин. Після реакційну масу для виділення продукту виливають в воду або розчин підкислений соляною кислотою з льодом. Одержують цільові сполуки із виходами 30-50 %, які потрібно додатково очищати перекристалізацією із суміші етанол-хлоридна кислота.

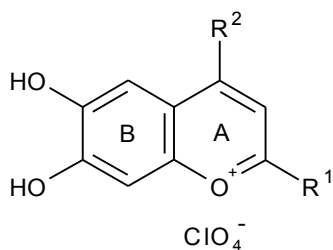
Недоліками даного способу є необхідність додаткової очистки перекристалізацією, низькі виходи та чистота цільового продукту, що унеможлиблює їх використання у спектрофотометричних методах аналізу.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення виходу та чистоти сполук, які можуть бути використані як комплексоутворюючі реагенти для спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів, а також зменшення тривалості та трудомісткості синтезу.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання 2,4-заміщених перхлоратів 6,7-дигідрокси-2-фенілбензо[*b*]пірилію, який включає конденсацію пірогалолу А - 1,2,4-триацетоксибензену, та відповідної 1,3-дикарбонільної сполуки у середовищі оцтової кислоти, згідно з корисною моделлю, процес проводять при кип'ятінні зі зворотним холодильником протягом 30-60 хв в присутності хлорної кислоти. Утворені кристалічні продукти придатні для використання у спектрофотометричному аналізі та не потребують додаткової складної очистки багатократним промиванням осадів та перекристалізацією, що призводить до зменшення трудомісткості та тривалості синтезу в 2-4 рази.

Еквімолярні кількості пірогалолу А та відповідної 1,3-дикарбонільної сполуки розчиняють в концентрованій оцтовій кислоті при нагріванні та перемішуванні, додають 70 %-ий розчин хлорної кислоти і кип'ятять суміш зі зворотним холодильником. Після охолодження утворюється кристалічний осад цільового продукту, який відфільтровують, промивають концентрованою оцтовою кислотою та діізопропіловим етером і сушать на повітрі.

Одержують сполуки загальної формули:



Дослідження проводились в лабораторії кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова.

Розшифровку замісників R^1 , R^2 та приклади сполук, одержаних цим способом, наведені у таблиці, де вказано виходи цільових сполук.

Таблиця

Номер сполуки	R^1	R^2	Вихід, %
1	-CH ₃	-CH ₃	60-75
2			62-70
3	-CF ₃	-CH ₃	39-43
4	-CF ₃	-t-Bu	35-45
5	-CF ₃	-CF ₃	10-12
6	-CF ₃		21-28
7	-CF ₃		20-25
8		-CH ₃	65-76
9		-CH ₃	40-60
10		-CH ₃	62-69
11			50-66

Одержання сполук 1-11 можна проілюструвати наступною схемою:

Дані спектроскопії ЯМР ^1H , ^{13}C та мас-спектрометрії підтверджують будову одержаних сполук. Чистоту одержаних сполук визначали методом ВЕРХ.

В спектрах ЯМР ^1H (розчинник ДМСО- d_6) сполук 1-4, 8-11 присутня широка смуга з максимумом в діапазоні від 3 до 7 м. д., що характерно для гідроксильних груп, а у сполук 5-7 - відсутня через дисоціацію та сольватацію розчинником. Набір сигналів в області 6,5-8,5 м.д. належить атомам водню ароматичних та гетероароматичних циклів. Синглет при близько 3 м. д. належать атомам водню метальної групи, що з'єднана з циклом А у сполук 1,8-11.

Спосіб ілюструється наступними прикладами:

Приклад 1.

6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилії перхлорат.

Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А і 1,62 г (0,01 моль) бензоїлацетону розчиняли в 25 мл льодяної оцтової кислоти у круглодонній колбі об'ємом 50 мл при нагріванні (60-80 °С), після охолодження до кімнатної температури додавали 2,0 мл 70 % розчину хлорної кислоти. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 40 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури випадав світло-коричневий кристалічний осад, який відфільтровували під вакуумом і тричі промивали оцтовою кислотою. Вихід: 1,80 г - 54 %. Чистота (ВЕРХ-УФ): 99,0 %. Мас-спектр (ESI+), *m/z*: розрахунок - 253,27, отримано - 253,28. Спектр ЯМР, ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8,47 с(1H, Ht), 8,39 д(J=7,43 Гц, 2H, Ht), 7,79,-7,70 м(3H, Ar), 7,49 д(J=4,64 Гц, 2H, Ar), 5,5-4,5 (OH), 2,91 с(3H, Ar-CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 165,38, 164,48, 162,43, 154,65, 150,53, 134,84, 130,26, 129,88, 128,53, 120,82, 114,71, 107,11, 103,18,20,72.

Приклад 2.

6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4-бромфеніл)-бензо[*b*]пірилії перхлорат.

Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А і 2,41 г (0,01 моль) 4-бромбензоїлацетону розчиняли в 25 мл льодяної оцтової кислоти у круглодонній колбі об'ємом 50 мл при нагріванні (60-80 °С), після охолодження до кімнатної температури додавали 2,0 мл 70 % розчин хлорної кислоти. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 60 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури випадав коричневий кристалічний осад, який відфільтровували під вакуумом і промивали оцтовою кислотою. Вихід: 2,90 г - 68 %. Чистота (ВЕРХ-УФ): 98,5 %. Мас-спектр (ESI+), *m/z*: розрахунок - 331,17/333,17, отримано - 331,16 / 333,16 (^{79}Br / ^{81}Br). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8,52 с(1H, Ht), 8,33 д(2H, J=7,24 Гц, Ht), 7,93 д(J=6,91 Гц, 2H, Ph), 7,59 д(J=20,72 Гц, 2H, Ph), 5,0-4,0 (OH), 2,90 с(3H,

CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-(d₆) δ, м.д.: 154,74, 150,68, 133,31, 130,19, 129,12, 121,03, 114,78, 107,06, 103,17,20,72.

Запропонований спосіб дозволяє одержувати похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, які є перспективними комплексоутворюючими реагентами в одну стадію, використовуючи доступні вихідні реактиви. Використання хлорної кислоти дозволяє отримувати кристалічні та чисті продукти, які придатні для використання у спектрофотометричному аналізі, не потребують додаткової складної очистки, що призводить до зменшення трудомісткості та тривалості синтезу в 2-3 рази. Загалом в умовах запропонованого методу вихід продуктів підвищується на 5-15 %.