

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Синтез нових аналітичних реагентів 6-алкілзаміщених
похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-
фенілбензо[b]пірилію»**

«Synthesis of 6-alkyl substituted derivatives of 7,8-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate as novel analytical reagents»

Виконала: здобувачка заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Дьоміна Ольга Олександрівна

Керівник: к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА _____
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Надія ФЕДЬКО _____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
аналітичної та токсикологічної хімії
№ ____ від ____ 2024 р.

Завідувач кафедри

_____ к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА _____ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО
(підпис) (підпис)

Захищено на засіданні ЕК № _____
протокол № ____ від ____ 2024 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Голова ЕК

Одеса – 2024

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу на здобуття ступеня вищої освіти «магістр» виконано на базі кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та спрямовано на вивчення особливостей синтезу похідних 7,8-дигідроксибензопірилію у водних розчинах. Представлена кваліфікаційна робота є частиною досліджень, які проводяться за науково-дослідною темою кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: встановлення умов синтезу та визначення хіміко-аналітичних характеристик нових похідних 7,8-дигідроксибензопірилію.

В результаті даної роботи досліджено умови одержання та хіміко-аналітичних характеристик нових похідних 7,8-дигідроксибензопірилію.

Можлива область застосування: нові аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів.

Ключові слова: спектрофотометрія, нові аналітичні реагенти, кислотно-основні властивості.

Кваліфікаційна робота складається з: 50 стор. машинописного тексту, 10 рисунків, 6 таблиць та 31 використаного джерела літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Вибрані питання синтезу та хіміко-аналітичні характеристики похідних солей 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію.....	7
1.2. Особливості взаємодії органічних реагентів з іонами металів та її використання в аналізі	13
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	 20
2.1. Застосовані реактиви та апаратура	20
2.2. Методики проведення експерименту	24
2.2.1. <i>Методика синтезу б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	<i>24</i>
2.2.2. <i>Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-етил-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	<i>26</i>
2.2.3. <i>Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пропіл-4-метил-2-фенілбензопірилію</i>	<i>26</i>
2.2.4. <i>Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-бутил-4-метил-2-фенілбензопірилію</i>	<i>27</i>
2.2.5. <i>Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пентил-4-метил-2-фенілбензопірилію</i>	<i>27</i>
2.2.6. <i>Теоретичне дослідження процесу іонізації б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	<i>28</i>

2.3.	Результати та їх обговорення.....	29
2.3.1.	<i>Синтез б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	29
2.3.2.	<i>Кислотно-основні властивості б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	34
2.3.3.	<i>Спектрофотометричні та кольорометричні характеристики б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.....</i>	40
ВИСНОВКИ	45
ЛІТЕРАТУРА	46
ДОДАТКИ		

ВСТУП

Органічні аналітичні реагенти знайшли широкого застосування при розділенні, концентруванні, маскуванні, визначенні іонів елементів й сполук практично у всіх сучасних методах аналізу та підготовці проб. Виключно важлива роль належить органічним реагентам, котрі завдяки високій чутливості їх реакцій і здатності змінювати властивості, набули широкого застосування для визначення іонів металів у різних об'єктах. Солі 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилієвих основ, котрі мають замісники у положенні 2 та 4, називають о-діоксихроменоломи [1-3]. Введення замісників різної природи в бензопірилієвий остов молекули дозволяє покращити чутливість і селективність відповідних органічних аналітичних реагентів.

Недоліками відомих способів одержання похідних 7,8-дигідроксибензопірилію є довготривалість проведення реакції, низькі виходи цільового продукту, необхідність отримання та висушування газоподібного хлороводню. При виділенні із реакційної маси хлориди дигідроксибензо[b]пірилію випадають в вигляді аморфного рихлого осаду, що захоплює залишки вихідних речовин. Препаративний синтез таких о-діоксихроменолів, який розробляється на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії нашого університету є відносно простим. Основою синтезу є реакція конденсації багатоатомних фенолів з β -дикарбонільними сполуками [2-5]. На сьогоднішній день, похідні о-діоксихроменолів використовуються в аналітичній практиці як високочутливі реагенти для спектрофотометричного й екстракційно-спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів [6].

Метою даної кваліфікаційної роботи є синтез нових похідних 7,8-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію, що містять алкільні замісники в положенні 6.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання**:

1. синтезувати перхлорати 6-алкільзаміщених похідних 7,8-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію;

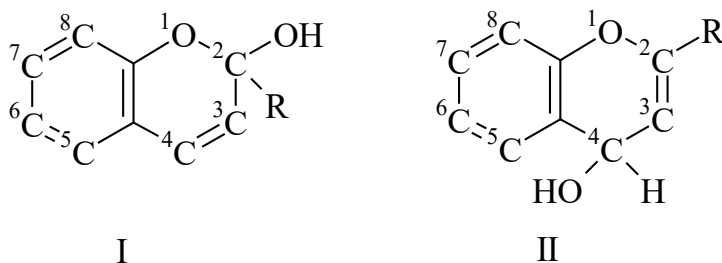
2. методами ^1H та ^{13}C ЯМР, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії довести структуру синтезованих сполук;
3. методами кольорометрії та спектрофотометрії вивчити протолітичні рівноваги в розчинах синтезованих сполук.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

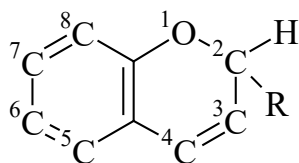
1.1. Вибрані питання синтезу та хіміко-аналітичні характеристики похідних солей 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію

Найрізноманітніші солі, а саме: хлориди, гідросульфати, броміди, гексафторфосфати, перхлорати) похідних 7,8- та 6,7-діоксибензопірилію (о-діоксихроменололи) на сьогодні застосовують в практиці хімічного аналізу для високочутливого твердофазно-спектрофотометричного, екстракційно-спектрофотометричного та прямого фотометричного визначення іонів низки хімічних елементів періодичної системи [2, 5]. Похідні 6,7-дигідроксибензопірилію також застосовуються для екстракційно-атомно-абсорбційного визначення іонів деяких елементів періодичної системи, зокрема купруму та германію.

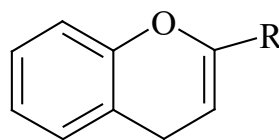
Насамперед, такі сполуки, як о-діоксихроменололи, котрі є циклічними спиртами аллільного типу можуть бути представлені наступними графічними формулами:



Таким чином, можна вважати, що сполуки типу I являються α -хроменололами чи хроменололами-2, а в свою чергу сполуки типу II являють собою γ -хроменололи або хроменололи-4. У випадку коли у положенні 2 міститься фенільна група, то такі сполуки мають називатись флавенололами. Необхідно зазначити, що усі перераховані сполуки також можуть розглядатись і як похідні 1,2-бензопіранолу-2 (I) або 1,4-бензопіранолу-4 (II). В такому випадку відповідними родоначальними структурами будуть власне хроменололи:

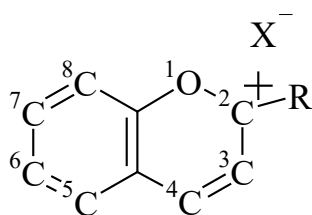


III

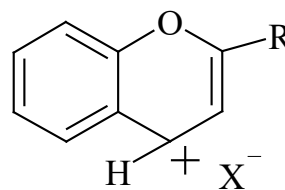


IV

Своєю чергою, алілільні етери III є α -хроменами чи Δ^3 -хроменами, а відповідні ізомерні останнім речовини IV є γ -хроменами або Δ^2 -хроменами. Хромени «зі фенільною групою, що міститься в 2 положенні називаються флавени. Вони також можуть розглядатися як похідні 1,2-бензопірану (III) і 1,4-бензопірану (IV). Своєю чергою, речовини, що побудовані структуроподібно до хроменів, зустрічаються в природі. Під час обробки хроменолів розчинами мінеральних кислот утворюються відповідних бензопірилієві солі. Останні також можна одержати дією на хромени кислотами в присутності окисників. Як правило, бензопірилієві солі розглядають як солі карбонієвих (V, VI) сполук» [1-3].



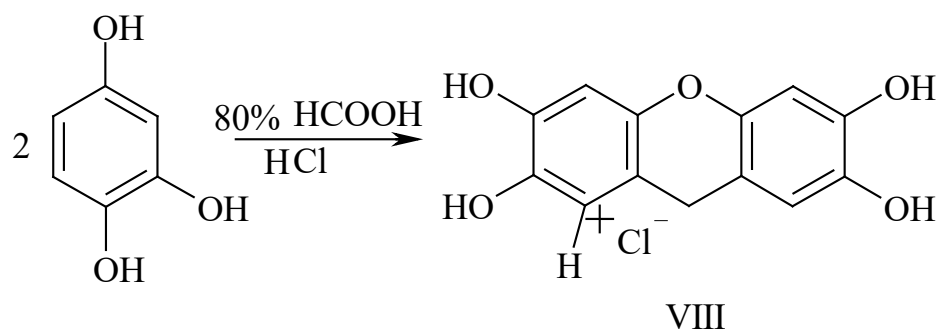
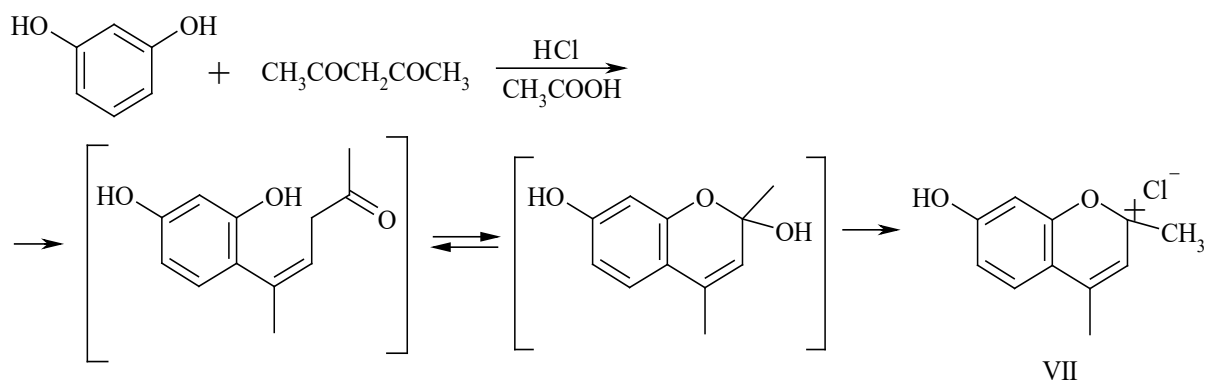
V



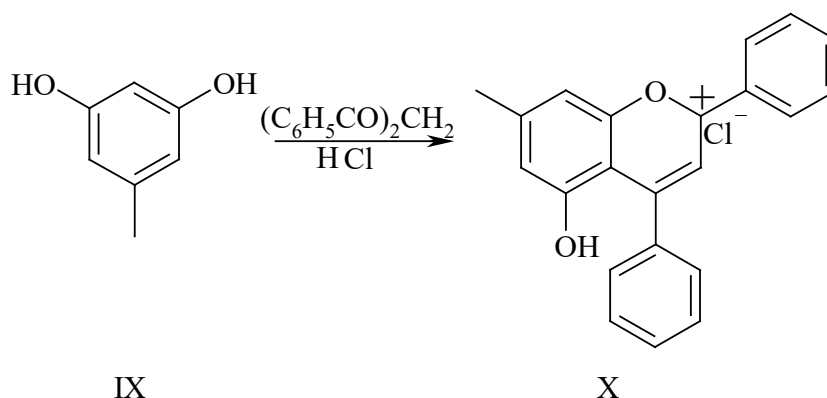
VI

В подальшому, основні методи препаративного одержання хроменолів будуть продемонстровані на прикладі синтезу відповідних солей бензопірилію.

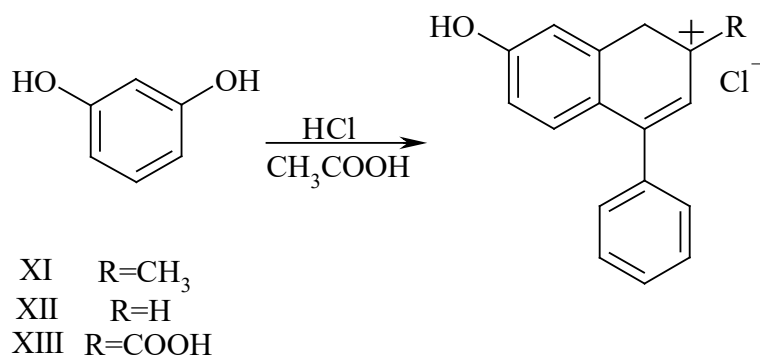
В такому випадку мають утворюватись бензопірилієві солі типу VII або солі ксантілію типу VIII.



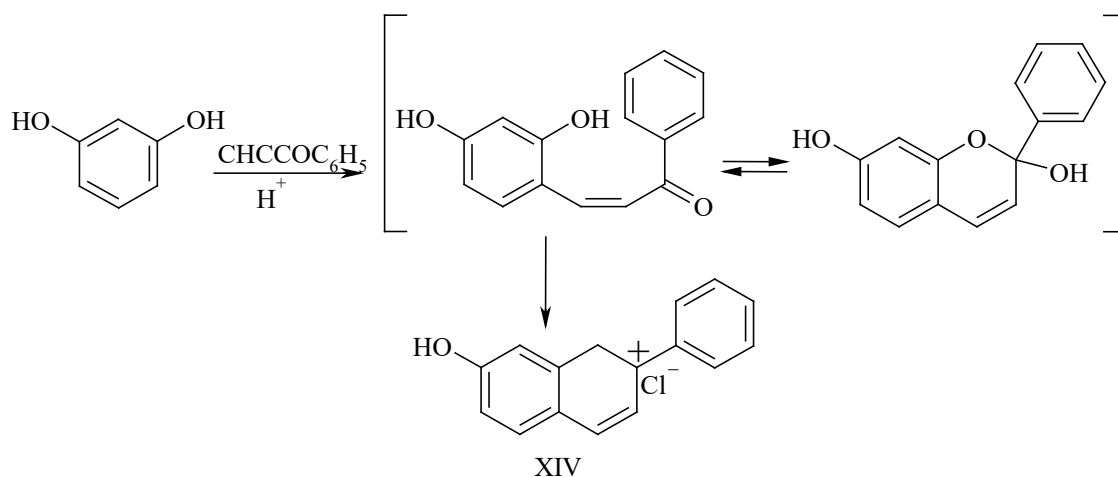
Якщо будуть використовуватись несиметричні феноли, наприклад орсин (IX) або подібні до нього сполуки, то можливими є декілька шляхів протікання реакції:



Варто зазначити, що своєю чергою, несиметричні β -дикетони, наприклад бензоїлацетон (XI) й типові β -кетальдегіди (XII), а також і бензоїлпірвіноградна кислота (XIII) можуть продукувати два продукти конденсації. Однак було встановлено, що при взаємодії зі резорцином, флюороглуцином та гідроксином бензоїлацетон здатний утворювати лише одну відповідну флавілієву сіль [1-5].

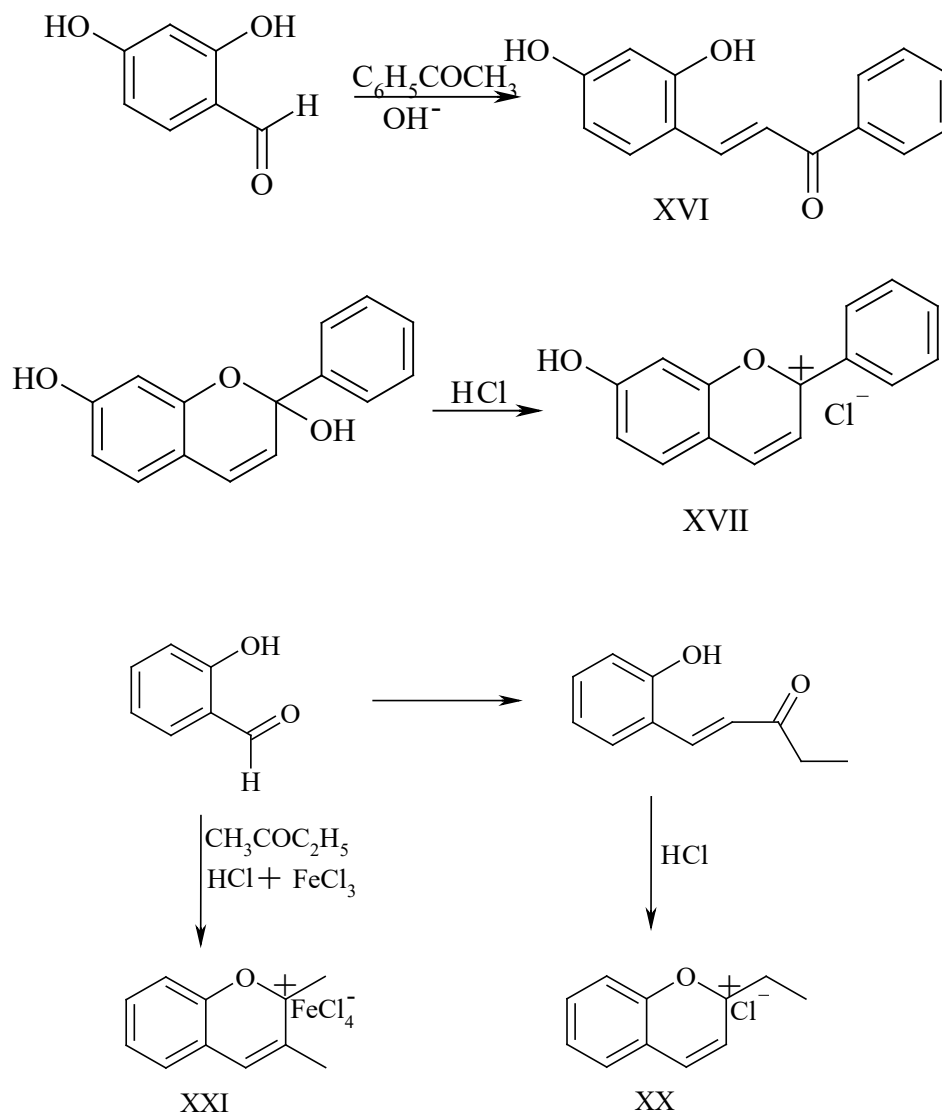


Бензопірилієві солі типу XIV можуть формуватись під час взаємодії фенолів із відповідними ацетиленовими кетонами за наявності мінеральних кислот у середовищі оцтової кислоти.

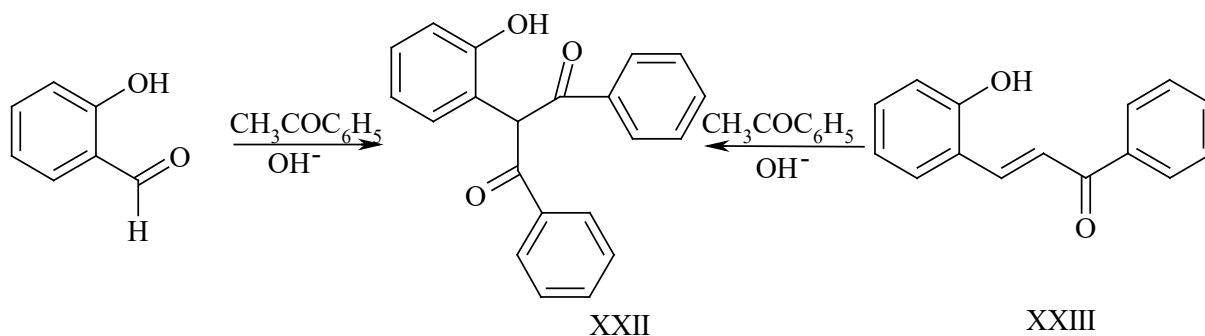


Зазначимо, що помітно менш реакційно здатними являються феноли, котрі подібні вихідному фенолу й конденсуються виключно за присутності перхлоратної кислоти чи залізо(III) хлориду та хлороводневої кислоти.

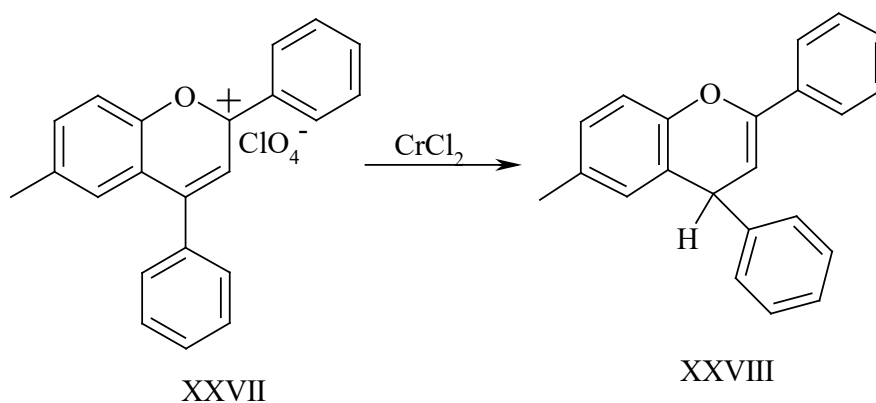
o-Оксибензальдегіди «здатні до перетворення у солі бензопірилію при конденсації їх із кетонами, альдегідами або α -заміщеними β -кетоестерами. *o*-Оксибензальдегіди конденсуються із кетонами за наявності лугів та утворюють ненасичені кетони (XVI), котрі під дією кислот перетворюються у солі бензопірилію (XVII). Конденсація у кислому середовищі не протікає, що ймовірно викликано проміжною стадією утворення ненасиченого кетону, оскільки у цьому випадку швидкість утворення бензопірилієвих солей (XVIII) суттєво більша за швидкість утворення цих сполук із *o*-оксиненасичених кетонів» [13].



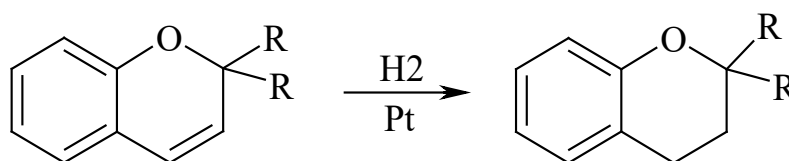
Відомо, «що для бензилацетону й β -фенілетилацетону фенілацетоніві метиленові групи активуються сусідніми фенільними групами» [13].



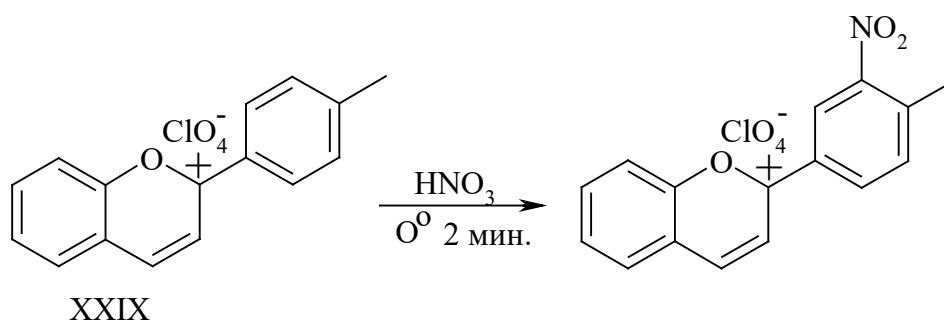
Солі бензопірилію «каталітично відновлюються кислотами та металами, а також іонними відновниками, зокрема хлоридом двовалентного хрому» [13].



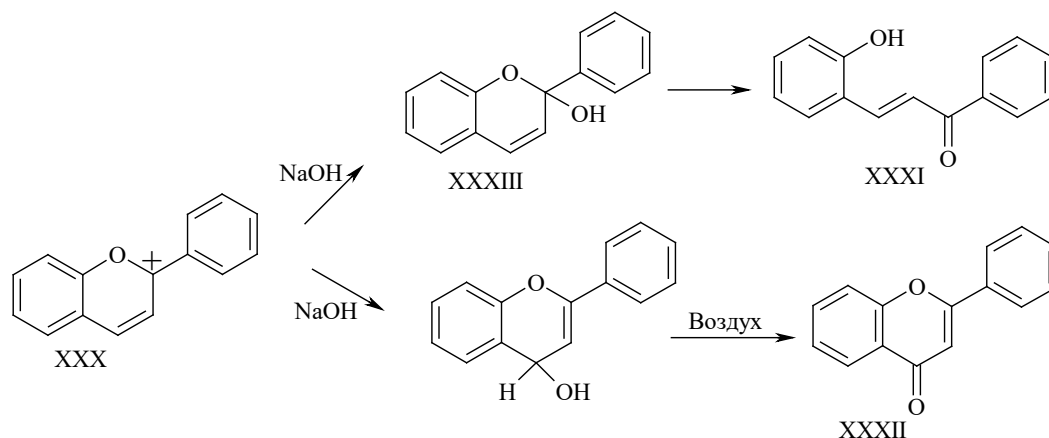
Хромени здатні легко відновлюються до відповідних їм хроманів.



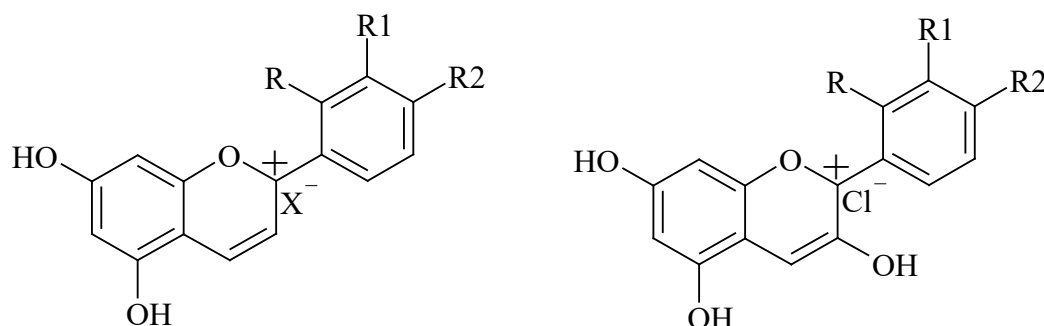
Соли флавілію під час нітрування перетворюються на відповідні соли 3'-нітрофлавілію, а сама реакція може розглядатись для підтвердження карбонієвої структури.



Бензопірилієві соли «гідролізуються під дією лугів або великої кількості води. Склад суміші, яку одержано після гідролізу, залежить від способу обробки й від структури відповідної соли бензопірилію. Спрощену схему дії лугів на соли флавілію можна зобразити наступним чином» [1-5]:



Відповідні ангідрооснови солей 4',5- й 7-оксифлавілію є стійкими до гідратації, а отримати із них цільові хроменолої вкрай важко.



XXXIV R=R₁=R₂=H
 XXXV R=R₁=H; R₃=OH
 XXXVI R=R₃=OH; R₂=H
 XXXVII R₁=R₂=OH; R=H

XXXVIII R=R₁=R₂=H
 XXXIX R=H; R₁=R₂=OH
 XL R=R₂=OH; R₁=H

Зазначимо, що відповідні ангідрооснови утворюються у всіх випадках, коли відбувається депротонізація під дією основи [1-5].

1.2. Особливості взаємодії органічних реагентів з іонами металів та її використання в аналізі

Області «застосування органічних реагентів різноманітні і не обмежуються лише хімічним аналізом. У хімічній технології все частіше використовують органічні реагенти, особливо при виробництві рідкісних, благородних, актинідних та інших металів для вилучення їх із руд, виділення, очищення та приготування препаратів. На розгляді цих питань ми не

зупиняємось зовсім. Численні галузі застосування органічних реагентів в аналітичній хімії взагалі і в поорганічному аналізі, зокрема; відзначимо лише основні з них. Використання органічних реагентів у спектрофотометричному аналізі для визначення елементів одна з основних та найбільш важливих областей їх застосування. Це питання докладніше обговорюється нижче» [15].

Одна «з найбільш широких сфер застосування органічних реагентів екстракція. Екстракційні методи поділу, виділення та концентрування, з наступним визначенням, стають основними методами хімічного аналізу, однаково універсальними як під час аналізу дуже чистих напівпровідникових матеріалів на домішки, і під час аналізу складних природних об'єктів - порід і руд як виділення ультрамалих кількостей, так виділення грамових кількостей речовин. Особливо великі досягнення за останні 10-20 років досягнуто у розробці теорії та практики екстракції внутрішньокмплесних сполук при використанні хелатоутворювальних реагентів. Ці успіхи пов'язані з можливістю, що відкривається при цьому, шляхом підбору відповідного екстракційного реагенту забезпечувати тією чи іншою мірою вибірковість екстракції елемента, що цікавить нас. Застосування хелатоутворювальних екстракційних реагентів дуже часто дає можливість підвищити вибірковість вилучення елемента шляхом підбору відповідних умов екстракції» [16]. Основними параметрами екстракції є: «природа екстрагента та розріджувача, рН водної фази розчину, використання маскуючих комплексоутворювачів, введення до додаткових лігандів для утворення та екстракції потрібних комплексів, введення всмоктувачів, встановлення оптимальної концентрації кожного з компонентів, що вводяться, температура, склад розчину, що промиває, склад реекстрагента, загальні умови (режим) екстракції, промивки і реекстракції. По суті, механізм комплексоутворення катіону елемента з екстракційним хелатоутворюючим реагентом не відрізняється від механізму комплексоутворення його ж з органічним хелатоутворюючим реагентом, що застосовується в спектрофотометричному аналізі» [17]. Звичайно, є

ускладнюючі обставини, пов'язані з механізмом власне екстракції: «дегідратація та сольватація комплексу, утворення складніших асоціатів, кінетика всіх процесів. Змінюються та з'являються нові методи встановлення основних параметрів процесу: визначення складу та будови комплексу, розрахунку основних фізико-хімічних констант, вивчення кінетики. На цих спеціальних питаннях ми не зупиняємося тут, ні нижче, надсилаючи тих, хто цікавиться відомими літературними джерелами, зокрема монографіями» [1-3]. Ми також не будемо обговорювати й інші методи дослідження органічних аналітичних реагентів та відповідних комплексів, загальні для екстракції й спектрофотометрії (хімічні, фізико-хімічні та фізичні), іноді дуже ефективні (наприклад, методи ІЧ-спектрофотометрії, рентгеноструктурний та інші), оскільки вони виходять за рамки проблем, які обговорюються в роботі.

В аналітичній практиці особливо широко методи, котрі засновані на екстракції іонів елементів у формі внутрішньоконплексних сполук із подальшим спектрофотометричним визначенням цільового аналіту в органічній фазі. В іншому варіанті, такого типу визначення може бути виконано шляхом уведення в органічну фазу відповідного реагенту, що утворює з іоном елементу інтенсивно забарвлену аналітичну форму, або коли хелатоутворюючий екстрагент одночасно є і фотометричним реагентом на цільовий аналіт. Шляхи їх вивчення і оптимізації ті самі, що й при дослідженні екстракційних процесів і фотометричних реакцій, що вичерпно викладено у роботах [1, 4-7].

«Застосування органічних реагентів у екстракційно-фотометричних схемах визначення має ряд переваг у порівнянні зі спектрофотометричними методами визначення елемента у водному середовищі. Зазначимо насамперед, що багато цінних органічних аналітичних реагентів можуть застосовуватися тільки в екстракційно-фотометричному варіанті, оскільки вони нерозчинні, малорозчинні або недостатньо стійкі у водному середовищі. Відзначимо тільки такі відомі реагенти, як дитизон, 8-оксихінолін та його похідні,

дитіокарбамати, численні групи основних барвників та ін. Однією з основних переваг застосування органічних реагентів різних груп і класів, як розчинних, так і не розчинних у воді, в екстракційно-фотометричних схемах є можливість поєднання в одну операцію відділення і власне визначення елемента, що може різко підвищити вибірковість методу загалом» [7-10]. Деякі можливі прийоми підвищення селективності екстракційних процесів були описані вище.

До інших переваг можна віднести «можливість деякого підвищення чутливості за рахунок зменшення об'єму органічної фази в порівнянні з підною. Співвідношення обсягів екстракту і водної фази в деяких методах аналізу досягає 1 : 10 або 1 : 20. Можна відзначити також апаратну простоту та експресність виконання визначення, що дозволяє сподіватися на широке застосування цих методів при розробці автоматичних методів контролю виробництва. На цей час розроблено методи екстракції практично будь-яких пофарбованих внутрішньокмплексних сполук. При цьому, якщо розробка методів екстракції координаційно-насичених, електронейтральних і слабо гідратованих хелатних комплексів не викликала труднощів, то екстракція координаційно-ненасичених аніонних внутрішньокмплексних сполук потребувала особливого підходу» [9, 10]. Низка загальновідомих й широко застосовуваних в практиці аналізу органічних аналітичних реагентів містять сульфогрупи, які надають реагентам й їх комплексам з іонами визначуваних елементів водорозчинність. Разом із тим вони зумовлюють й негативний заряд, а отже і підвищену гідратованість комплексу, внаслідок чого вони є погано екстрагуваними. В роботах Циглера й Глемзера [8-11] було зазначено, що такі комплекси можуть вилучатись органічними розчинниками, у випадку якщо в систему вводити органічні катіони, наприклад, тетрафеніларсоній, трибутиламоній або катіонні поверхнево-активні речовини. В такому разі утворюються гідрофобні іонні асоціати, які можуть екстрагуватись в органічну фазу.

Екстракційно-фотометричні схеми визначення «були розроблені для великої групи більш складних органічних реагентів азосполук, що містять, крім сульфогрупи, також інші сильно гідратуючі групи (окси-, арсоно-, азогрупи та ін.): це реагенти типу арсеназо I, торон, арсеназо II та їх аналоги» [12-18]. «При екстракції таких складних сполук не всі органічні основи можуть бути використані як постачальники гідрофобних катіонів. Потрібно, щоб підстава була досить сильною, здатною давати катіони в нейтральному середовищі. Солянокислі або азотнокислі солі цих основ повинні добре розчинятися як у воді, так і в органічних розчинниках, бути безбарвними і стійкими на повітрі. Найбільш підходящою основою виявився дифенілгуанідин, що утворює в широкому діапазоні рН катіон дифенілгуанідинію Трифенілгуанідин також може бути використаний для екстракції, але він менш розчинний у воді» [19]. У випадку деяких систем найефективнішим виявляється трибензиламін [16, 20]. З сильнокислих розчинів комплекси можуть екстрагуватися й без введення важких органічних катіонів [21-23]. «Реагенти, що містять обмежену кількість сульфогруп, можуть екстрагуватися з лужних розчинів у вигляді відповідних солей» [24].

У випадку 3-х та 4-х зарядних катіонів при складі комплексів 1:1, коли використані не всі валентні й координаційні можливості комплексоутворювача, утворений комплекс може зберегти після нейтралізації сульфогруп загальний позитивний заряд. В такому разі, для його компенсації потрібно вводити відповідні аніони, зазвичай, у вигляді відповідних солей. Використовують хлориди, сульфати, пікрати, а у деяких випадках роданіди, перхлорати, хлорацетати, трихлорацетати тощо.

На увагу заслуговує метод двох реагентів, що дозволяє підвищити вибірковість: екстракція виконується з одним реагентом, а безпосередньо визначення - з іншим, наприклад, система цирконій - пікрамін Р - арсеназо III) [33].

Основними перевагами спектрофотометричних методів аналізу, зокрема й із застосуванням органічних реагентів, «є висока чутливість, у ряді випадків хороша вибірковість, технічна простота та зручність роботи, просте апаратурне оформлення, широка доступність реактивів та приладів. Для вирішення багатьох завдань, пов'язаних з оперативними, швидкими та масовими аналізами при контролі виробництва, необхідна ще одна особливість застосовуваних методів аналізу: можливість автоматизації та швидкість отримання кінцевого результату аналізу. Спектрофотометрія є саме тим методом, який дозволяє вирішити ці питання. Вирішення цих питань пов'язано з розробкою прямих методів визначення мікрокількостей елементів без відділення основи, тобто методів експресних, придатних для автоматичних схем аналізу. Це основна тенденція у розвитку фотометричних методів визначення елементів, яка спостерігається протягом кількох останніх років» [15].

Однією із важливіших характеристик спектрофотометричних реакцій є їх надійність. «В даному випадку під цим можна розуміти індіферентність одержуваних результатів до невеликих змін умов реакцій (рН, температура та ін.), а також незначний вплив на основну реакцію присутніх у розчині сторонніх речовин: слабких окислювачів і відновників, органічних розчинників невеликої концентрації, сольового складу. Отримання найбільш надійних результатів можна очікувати при використанні органічних реагентів, що взаємодіють з елементами в сильноокислих середовищах, які не потребують буферних розчинів. Застосування в аналізі таких реагентів, які одночасно, у ряді випадків, є високовибірчими, дозволяє розробити прямі схеми аналізу, які можуть бути покладені в основу автоматичних методів після їх відповідного апаратурного оформлення» [16]. Селективність методу при використанні інших аналітичних реагентів повинна забезпечуватись створенням особливих умов реакцій, а також цілеспрямованим синтезом нових реагентів з покращеними аналітичними характеристиками або аналогів вже відомих, котрі

базуючись на теоретичних дослідженнях повинні мати більшу селективність та/або чутливість.

Водночас уже зараз можна відзначити, що «застосування органічних реагентів дозволило розробити низку ефективних методів хімічного контролю, які широко використовуються у промисловості. Існуючі схеми аналізу дозволяють визначити від 100 до 0,01 мкг абсолютних кількостей елемента, або до $10^{-3}\%$ вмісту елемента в матеріалі без відділення основи, до 10^{-4} - $10^{-5}\%$ із застосуванням простих експресних схем відділення та до 10^{-6} - $10^{-7}\%$ з попереднім концентруванням обумовленого елемента. Отже, усе викладене вище свідчить про високу ефективність застосування органічних реагентів й визначає великі перспективи розвитку на майбутнє» [17].

Отже, з аналізу наведеного огляду літератури можна дійти **висновку**, що пошук нових аналітичних форм на основі комплексів іонів металів з органічними аналітичними реагентами ще не вичерпали своїх аналітичних можливостей, а серед простих у препаративному синтезі лігандів, заслуговують на увагу похідні 6,7-дигідроксибензопірилію.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Застосовані реактиви та апаратура

а) Застосовані реактиви

1. Основний стандартний розчин барвників 1-4 з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту у спирті та доводили дистильованою водою до 100 мл.

2. Вода дистильована H_2O ; Натрій хлорид $NaCl$; Сульфатна кислота H_2SO_4 , концентрована; Сульфатна кислота H_2SO_4 , розведена 0.1 М розчин; Гідроксид натрію $NaOH$; Гідроксид натрію $NaOH$, 1 М розчин; Гідроксид натрію $NaOH$, 0.1 М розчин; Хлорна кислота; Оцтова кислота CH_3COOH концентрована (льодяна); Етанол, 96%; 4-алкіл похідні пірогалолу; 1-фенілбутандіон-1,3 (бензоїлацетон); Азотна кислота – концентрована; 0,1 моль/л.

б) Застосовані прилади та апаратура

- Спектрофотометр СФ-2000, Specord UV VIS.
- Іономір універсальний И-160М.
- Електроди: хлорсрібляний, скляний.
- Годинник.

Для створення відповідної кислотності середовища використовували розчини сульфатної кислоти, натрій гідроксиду та ацетатні та універсальні буферні розчини.

Спектри світлопоглинання у видимій та УФ області реєстрували, з використанням спектрофотометрів Specord UVVIS (Carl Zeiss, Німеччина) та СФ-2000 (ОКБ «ЛОМО-СПЕКТР») у кварцових кюветах із товщиною поглинаючого шару 1 см, а також у скляних кюветах із товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см.

Для вивчення кислотно-основних характеристики використовували підходи кольорометрії, яка є науковим напрямком про способи кількісного визначення та опису кольору об'єктів різної природи. Таким чином, метод кольорометрії полягає в обчисленні координат кольору досліджуваних об'єктів на основі наявних спектральних характеристик. Згідно із законами Грассмана для визначення кольору необхідно мати три незалежно вимірюваних параметри, з котрих два мають характеризувати колір, а третій – інтенсивність. Проте, в аналітичній хімії перераховані параметри використовують суттєво менше через деякі методичні особливості кількісних вимірювань. Математичний опис кольору в кольорометрії заснований на тому, що будь-який результуючий колір можна уявити у вигляді суміші деяких кількостей трьох незалежних кольорів. Для кількісної оцінки кольору запропоновано низку кольоровимірювальних систем. Наприклад, це модель CIEXYZ, RGB, CIELAB та інші. Зазначимо, що кольорометрію успішно застосовують в фотометричному титруванні, а також для характеристики рівноважних іонно-молекулярних кислотно-основних форм існування індикаторів. У зв'язку з розвитком експрес-методів з візуальним детектуванням виникає завдання визначення вмісту речовини за сумарним зміни кольору тест-зразка, і її дозволяють вирішити тільки кольорометричні системи, максимально наближені за своїми характеристиками до людському зору, а також можливість застосування портативних пристроїв (смартфон) дозволяють виконувати кількісті й напівкількісні вимірювання у позалабораторних умовах.

Дослідження властивостей органічних реагентів важливо для розширення аналітичних можливостей методу кольорометрії, а при вивченні оптичних й колірних характеристик барвників у розчинах вимірюють (обчислюють) кольорометричні функції: координати кольоровості x , y , z , в системі XYZ, координати кольору a , b в системі CIELAB, насиченість кольору (S), жовтизна (G), колірний тон (T), а також

кольорові відмінності за насиченістю (ΔS), світлотою (ΔL) і колірним тоном (ΔT). Також застосовують показники білизни, жовтизни та низку інших. В більшості робіт для визначення рК органічних реагентів використовують фотометричні методи, які засновані на вивченні залежності оптичної густини від рН розчинів та їх графічній або алгебраїчній обробці напів-або білогарифмічними методами. В даний час все більше застосування знаходять тест-методики. Визначуваний іон металу «зазвичай ідентифікують за кольором комплексної сполуки, утвореного їм тест-реагентом. У разі кислотно-основного індикатора фіксують зміну кольору при зменшенні або збільшенні рН середовища. Наочним прикладом може служити індикаторний універсальний папір (рН 1-10) або реактивні індикаторні папери, використовувані для якісного та напівкількісного аналізу» [20-23]. Зміна кольору паперу (сорбенту) після провидіння реакції вказує на присутність визначається іона в досліджуваному розчині. «Зазвичай реєструється тільки зміна кольору. Побудова градуювальних тест-шкал для візуального визначення із застосуванням повного колірного розрізнення дозволяє звести до мінімуму похибки тест-методики і кількісно описати не тільки інтенсивність, але й зміна кольору. Якщо в результаті аналітичної реакції тест-зразок втрачає власну забарвлення або знебарвлюється, а колір самої матриці тест-зразка близький до білого (наприклад, у разі кремнезему), то для побудови тест-шкали найкраще використовувати зворотний величину - ступінь білизни тест-зразка $W=100-\Delta E$. Метод кольориметрії дозволяє створити контрастну колориметричну тест-шкалу, добре за різновидом оком будь-якої людини. На основі функціональної залежності величини ΔE від змісту визначається елемента в аналізованому об'єкті з порогом $\Delta E \geq 10$ можна побудувати градуювальну тест-шкалу з мінімальною похибкою» [22].

В цілому слід зазначити, «що найближчим часом одним з простих у виконанні сучасних методів контролю забарвлених зразків, заснованих на

досягненнях цифрових технологій, стане кольориметрія. З моменту появи комп'ютерних програм обробки зображення з'явився швидкий, об'єктивний і автоматизований спосіб оцінки кольориметричних характеристик забарвлених зразків. Отриманий в результаті цифрового сканування файл зображення, представлений на екрані монітора, може бути автоматично проаналізований за допомогою спеціальних програм, які додаються до цифрової камери або сканера, як за характеристиками кольоровості, так і по світлоті. Стадії підготовки зразків до аналізу в кольориметричних методиках не відрізняються від дій, що проводяться для вимірювання величини оптичної густини або коефіцієнта дифузного відбиття, відмінність полягає тільки в типі приладу, що використовується для отримання аналітичного сигналу» [23].

Використовували наступні кольориметричні функції: X, Y, Z - координати кольору в системі CIEXYZ; L, A, B - координати кольору в системі CIELAB; S – насиченість кольору, SCD – питома відмінність кольору, Y_I – показник жовтизни та ΔE₇₆ – повне колірне розрізнення. Останні три функції розраховували за формулами (2.1)-(2.3) відповідно:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (2.1)$$

де ΔpH=pH₁-pH₂; ΔS=|S₁-S₂|; S₁, S₂ – насиченість кольору досліджуваних розчинів при pH₁ и pH₂ відповідно.

$$Y_I = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y}, \quad (2.2)$$

де X, Y, Z – координати кольору в системі CIEXYZ.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2.3)$$

де ΔL=L₁-L₂, ΔA=A₁-A₂, ΔB=B₁-B₂; L, A, B – координати кольору в системі CIELAB.

Кольорометричні функції досліджуваних розчинів отримували виходячи з координат кольору X, Y, Z розрахованих на підставі зареєстрованих електронних спектрів поглинання за допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометра. Розрахунки та обробку результатів проводили на створеній нами програмі «кольорометричний калькулятор», написаної мовою C#.

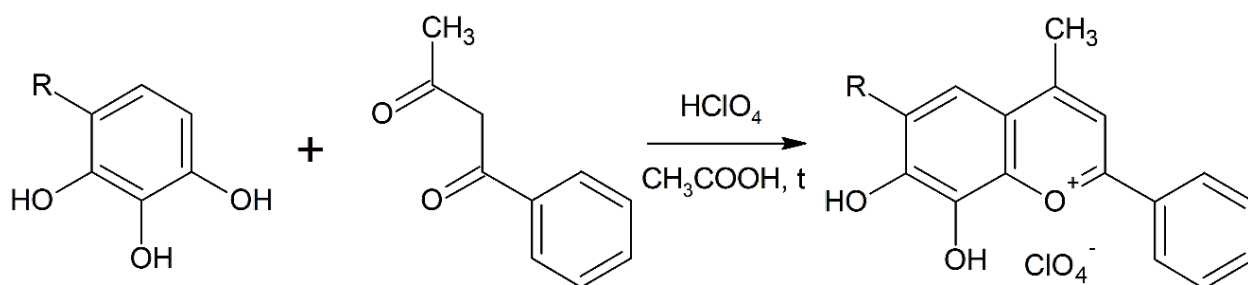
Вимірювання рН проводили потенціометричним методом за допомогою іоніміру И-160М з електродною парою: скляний індикаторний електрод (ЭСЛ-63-07) й хлоридсрібний електрод порівняння (ЭВЛ-1МЗ). Потенціометричну установку перед початком роботи калібрували за стандартними буферними розчинами.

Спектри ^1H ЯМР отримані на спектрометрах Varian Gemini 300 NMR та Bruker-500 у дейтерованому диметилсульфоксиді ДМСО- d_6 .

2.2. Методики проведення експерименту

2.2.1. Методика синтезу б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію

Синтез цільових сполук проходив за схемою:



Сполука **1**. 4 ммоль 4-етилпірогалолу й 4 ммоль бензоїлацетону розчиняють в 7 мл оцтової кислоти при помірному нагріванні та перемішуванні. В реакційну масу додають 1 мл хлорної кислоти. Кип'ятять

суміш із зворотнім холодильником протягом 30-40 хв. Після охолодження реакційної суміші утворюється червоний кристалічний осад перхлорату 7,8-дигідрокси-6-етил-4-метил-2-фенілбензопірилію. Продукт відфільтровують, промивають та сушать 6-8 годин на повітрі. Вихід: 63 %. Чистота (ВЕРХ): 99%. Мас-спектр, m/z: 281,28 (розрахунок 281,33). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 1,22 с (3H, CH_3); 2,74 с (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 2,99 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 7,9-7,50 м (5H, Ph); 8,50 с (1H, Ar).

Сполука 2. 4 ммоль 4-пропілпірогалолу й 4 ммоль бензоїлацетону розчиняють в 7 мл оцтової кислоти при помірному нагріванні та перемішуванні. В реакційну масу додають 1 мл хлорної кислоти. Кип'ятять суміш із зворотнім холодильником протягом 30-40 хв. Після охолодження реакційної суміші утворюється червоний кристалічний осад перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пропіл-4-метил-2-фенілбензопірилію. Продукт відфільтровують, промивають та сушать 6-8 годин на повітрі. Вихід: 67 %. Чистота (ВЕРХ): 98%. Мас-спектр, m/z: 281,28 (розрахунок 281,33). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 1,22 с (3H, CH_3); 2,74 с (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 2,99 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 7,9-7,50 м (5H, Ph); 8,50 с (1H, Ar).

Сполука 3. 4 ммоль 4-бутилпірогалолу й 4 ммоль бензоїлацетону розчиняють в 7 мл оцтової кислоти при помірному нагріванні та перемішуванні. В реакційну масу додають 1 мл хлорної кислоти. Кип'ятять суміш із зворотнім холодильником протягом 30-40 хв. Після охолодження реакційної суміші утворюється червоний кристалічний осад перхлорату 7,8-дигідрокси-6-бутил-4-метил-2-фенілбензопірилію. Продукт відфільтровують, промивають та сушать 6-8 годин на повітрі. Вихід: 62 %. Чистота (ВЕРХ): 98%. Мас-спектр, m/z: 281,28 (розрахунок 281,33). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 1,22 с (3H, CH_3); 2,74 с (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 2,99 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 7,9-7,50 м (5H, Ph); 8,50 с (1H, Ar).

Сполука 4. 4 ммоль 4-пентілпірогалолу й 4 ммоль бензоїлацетону розчиняють в 7 мл оцтової кислоти при помірному нагріванні та

перемішуванні. В реакційну масу додають 1 мл хлорної кислоти. Кип'ячать суміш із зворотнім холодильником протягом 30-40 хв. Після охолодження реакційної суміші утворюється червоний кристалічний осад перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пентіл-4-метил-2-фенілбензопірилію. Продукт відфільтровують, промивають та сушать 6-8 годин на повітрі. Вихід: 66 %. Чистота (ВЕРХ): 97%. Мас-спектр, m/z: 281,28 (розрахунок 281,33). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 1,22 с (3H, CH_3); 2,74 с (2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 2,99 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 7,9-7,50 м (5H, Ph); 8,50 с (1H, Ar).

2.2.2. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-етил-4-метил-2-фенілбензопірилію

В ряд мірних колб на 50 мл вносять 1 мл робочого розчину сполуки 1, з концентрацією 10^{-3} М встановлюють відповідну кислотність середовища від 0,5 до рН 12 ($\Delta\text{pH} = 0,5$) та доводять до позначки водою із відповідною величиною рН. Записують спектр поглинання на спектрофотометрі СФ-2000 в діапазоні довжин хвиль 380–780 нм по відношенню до водного розчину порівняння. За допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру фіксують координати кольору та розраховують колірні характеристики. Будують графіки у координатах $A = f(\lambda)$ та зміни кольорометричних функцій від кислотності середовища.

2.2.3. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пропіл-4-метил-2-фенілбензопірилію

В ряд мірних колб на 50 мл вносять 1 мл робочого розчину сполуки 2, з концентрацією 10^{-3} М встановлюють відповідну кислотність середовища від 0,5 до рН 12 ($\Delta\text{pH} = 0,5$) та доводять до позначки водою із

відповідною величиною рН. Записують спектр поглинання на спектрофотометрі СФ-2000 в діапазоні довжин хвиль 380–780 нм по відношенню до водного розчину порівняння. За допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру фіксують координати кольору та розраховують колірні характеристики. Будують графіки у координатах $A = f(\lambda)$ та зміни кольориметричних функцій від кислотності середовища.

2.2.4. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-бутил-4-метил-2-фенілбензопірилію

В ряд мірних колб на 50 мл вносять 1 мл робочого розчину сполуки 3, з концентрацією 10^{-3} М встановлюють відповідну кислотність середовища від 0,5 до рН 12 ($\Delta\text{pH} = 0,5$) та доводять до позначки водою із відповідною величиною рН. Записують спектр поглинання на спектрофотометрі СФ-2000 в діапазоні довжин хвиль 380–780 нм по відношенню до водного розчину порівняння. За допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру фіксують координати кольору та розраховують колірні характеристики. Будують графіки у координатах $A = f(\lambda)$ та зміни кольориметричних функцій від кислотності середовища.

2.2.5. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів перхлорату 7,8-дигідрокси-6-пентіл-4-метил-2-фенілбензопірилію

В ряд мірних колб на 50 мл вносять 1 мл робочого розчину сполуки 4, з концентрацією 10^{-3} М встановлюють відповідну кислотність середовища від 0,5 до рН 12 ($\Delta\text{pH} = 0,5$) та доводять до позначки водою із відповідною величиною рН. Записують спектр поглинання на

спектрофотометрі СФ-2000 в діапазоні довжин хвиль 380–780 нм по відношенню до водного розчину порівняння. За допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру фіксують координати кольору та розраховують колірні характеристики. Будують графіки у координатах $A = f(\lambda)$ та зміни кольориметричних функцій від кислотності середовища.

2.2.6. Теоретичне дослідження процесу іонізації 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію

Структурна складність аналітичних реагентів – 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію полягає в тому, що вони з одного боку багато основні кислоти, а з іншого – солі пірилію, яким притаманні гідролітичні та таутомерні перетворення. Схильність до утворення пірилієвої солі, а також основність карбонілу ангідрооснови визначається природою замісників у положеннях 2 та 4. Для уточнення схеми кислотно-основних та таутомерних перетворень у розчинах синтезованих реагентів використовували квантово-хімічні розрахунки методами CNDO, AM1 та PM3 у середовищі програми HyperChemPro 6. Геометрію сполук попередньо оптимізували методами молекулярної механіки MM+.

Величин рК функціональних груп 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію теоретично розраховували за допомогою програмного пакету ACDLabs Professional 6.0 використовуючи структури барвників із оптимізованою геометрією. Додатково величини рК функціональних груп 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію обчислювали в середовищі програми Marvin 5.9.1. методами QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – кількісний взаємозв'язок структура-властивість). Для оптимізації геометрії іонно-

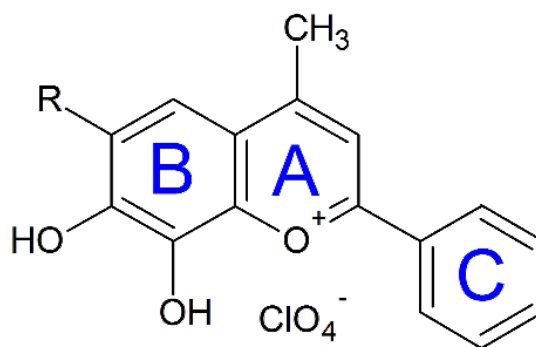
молекулярних форм б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію використовували програму HyperChem Pro 6. В роботі використовували напівемпіричні методи -AM1, PM3, CNDO, які реалізовані у середовищі HyperChem.

2.3. Результати та їх обговорення

2.3.1. Синтез б-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію

Для препаративного синтезу похідних перхлорату 7,8-дигідроксибензопірилію запропоновано наступний підхід. Еквімолярні кількості 4-алкілпірогалолу та бензоїлацетону розчиняють в кількості концентрованої етанової кислоти при нагріванні й перемішуванні та додають перхлоратну кислоту й кип'яють суміш із зворотнім холодильником. Після охолодження реакційної суміші утворюється кристалічний осад цільового продукту, який відфільтровують під вакуумом, промивають етановою кислотою й етилацетатом і сушать на повітрі.

Одержують сполуки загальної формули:



Розшифровку замісників R й приклади сполук, які одержані цим способом, наведені у таблиці 2.1.

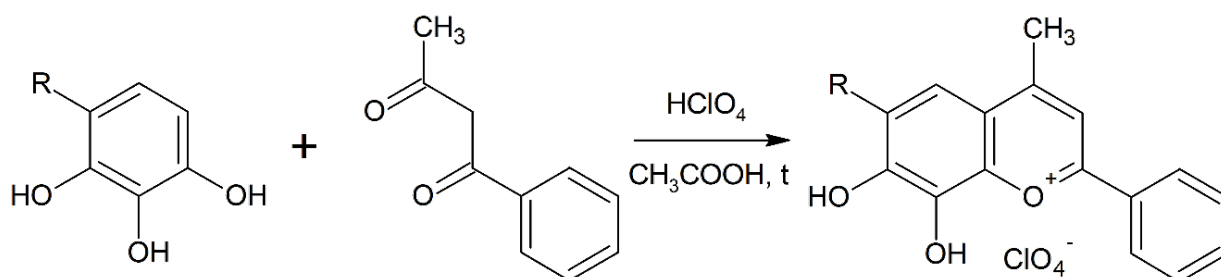
Таблиця 2.1

Синтезовані похідні 7,8-дигідроксибензопірилію

Номер сполуки	R	Вихід, %	Чистота, %
1	C ₂ H ₅	63	99,2
2	n-C ₃ H ₇	67	98,1
3	n-C ₄ H ₉	62	98,5
4	n-C ₅ H ₁₁	66	97,4

:

Одержання сполук 1 – 4 можна описати наступною схемою:



Будову синтезованих сполук підтверджено методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. ЯМР спектр сполуки 3 наведено на рис. 2.1.

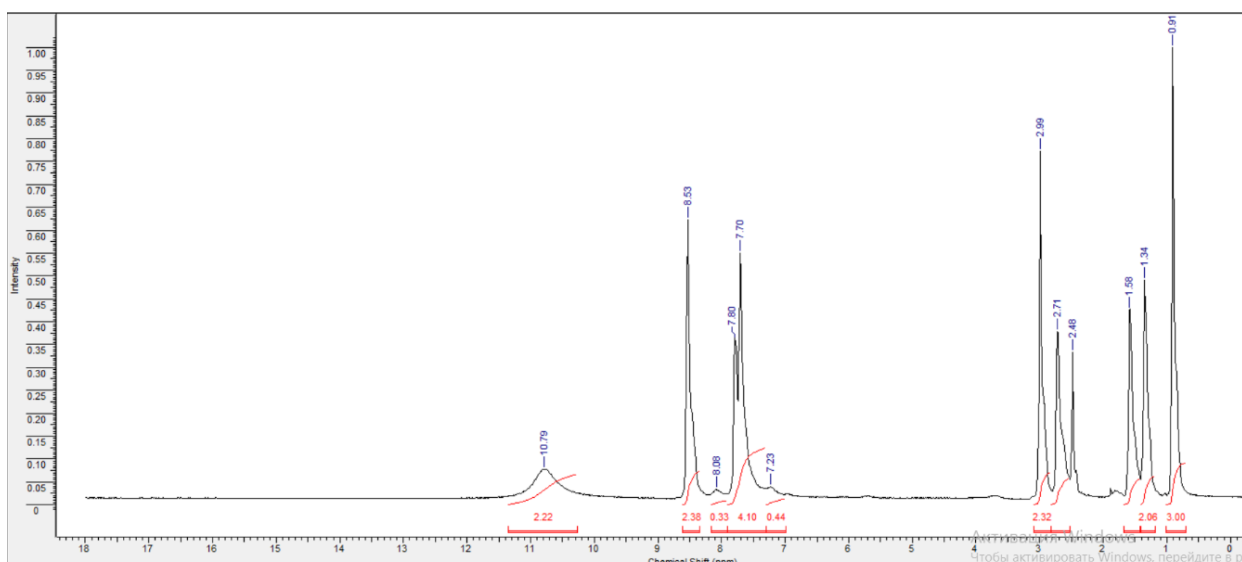


Рис. 2.1. ЯМР Н1 спектр сполуки 3.

В спектрах ^1H -ЯМР (розчинник DMSO-d_6) сполук 1 – 4 присутня широка смуга біля δ 10,7 м.д., що належить гідроксильним групам. У сполук 1 та 2 відсутня через диссоціацію та сольватацію розчинником. Сигнали в області 8,7 - 7,5 м.д. належить атомам гідрогену ароматичних циклів. Синглет біля δ 3,0 м.д. (3H) належать атомам гідрогену метильної групи, що з'єднана з гетероциклом А. Сигнал біля 2,7 м.д. (2H) відноситься до метиленової групи алкільного радикалу поєданого з кільцем В, а сигнали в області 1,6 - 1,2 м.д. відносяться до інших метиленових груп цього ж радикалу, сигнал при 1,22 - 0,84 м.д. належить трьом атомам гідрогену метильної групи алкільного радикалу.

1: 8,63 (s, 1H); 8,50 (s, 2H); 7,97 (s, 1H); 7,83-7,76 (m, 3H, Ph); 7,50 (s, 1H); 3,02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$)

2: 8,50 (s, 1H); 7,9-7,50 (m, 5H, Ph); 2,99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2,74 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 1,22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$)

3: 10,79 (2H, OH); 8,53 (s, 2H); 7,80-7,70 (d, 4H); 2,99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2,71 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 1,58 (s, 2H); 1,34 (s, 2H); 0,91 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Alk}$)

4: 10,75 (s, 2H, OH); 8,53 (s, 2H); 7,8-7,7 (m, 5H, Ph); 2,99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2,70 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 1,58 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 1,27 (s, 6H, $\text{-CH}_2\text{-}$); 0,84 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Alk}$)

^{13}C -ЯМР, розчинник DMSO-d_6

1: 174,17; 166,49; 160,91; 154,91; 149,82; 119,91; 118,60; 107,56; 102,80; 21,82; 20,52.

2: 170,56; 168,61; 156,70; 149,95; 146,47; 135,78; 133,41; 130,01; 129,14; 120,56; 119,57; 114,46; 86,95; 50,88; 20,90; 7,58.

3: 169,55; 168,07; 156,61; 146,39; 137,25; 135,67; 132,32; 130,09; 129,54; 119,37; 118,27; 115,01; 59,36; 23,78; 21,00; 13,84; 7,59.

4: 169,47; 168,11; 156,81; 136,00; 132,35; 130,05; 119,34; 119,06; 115,03; 31,39; 30,27; 22,56; 21,00; 14,24; 7,59.

ІЧ спектри досліджених сполук показано на рис. 2.2. на прикладі сполуки 3.

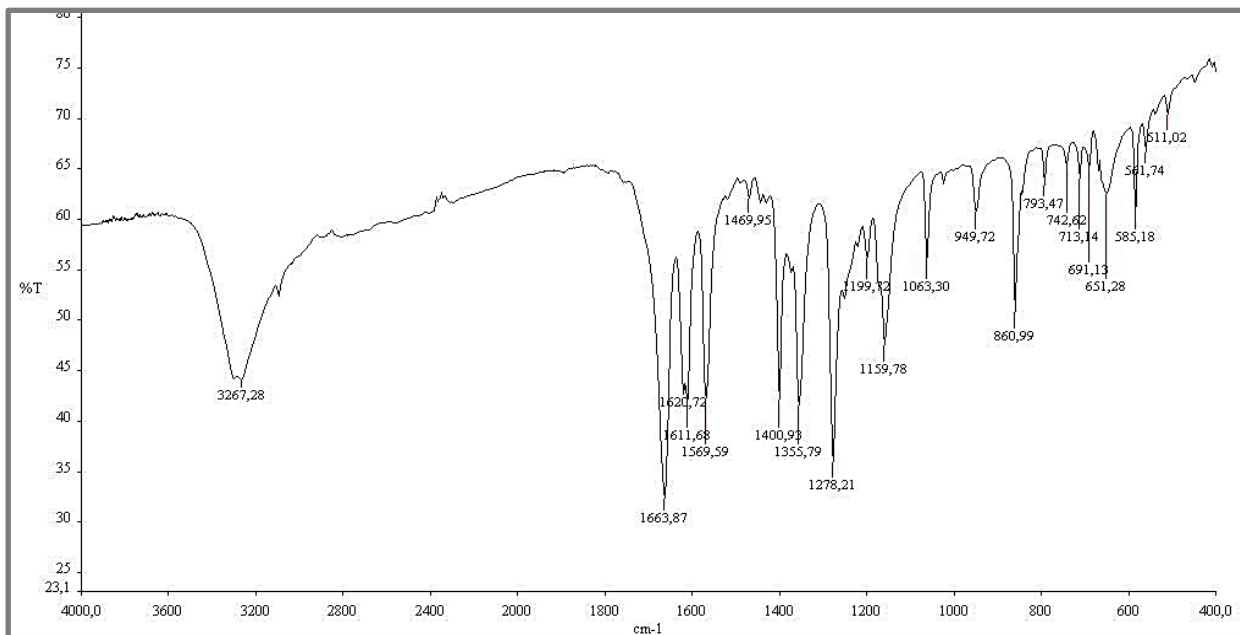
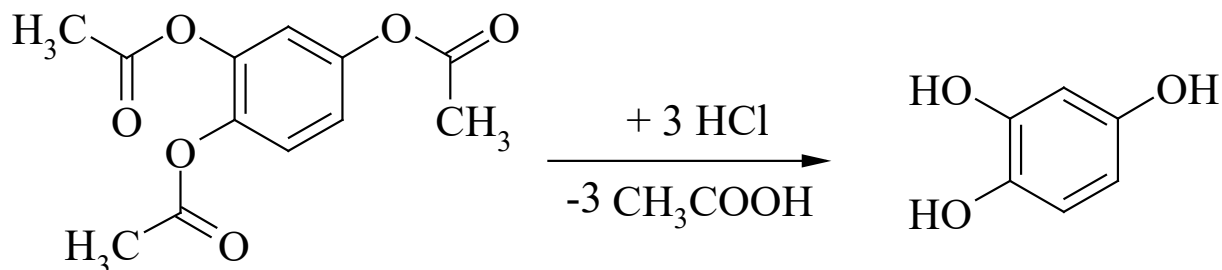


Рис. 2.2. ІЧ спектр сполуки 3.

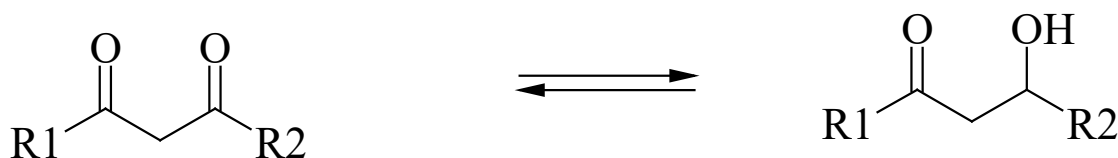
В ІЧ-спектрах синтезованих похідних 7,8-дигідроксибензопірилію є смуги поглинання в області $1052\text{-}1021\text{ cm}^{-1}$, котрі відповідають коливанням зв'язку С-О-С бензопіранольного фрагменту. У ділянці $923\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ в одержаних спектрах є інтенсивна смуга, що може бути віднесена до деформаційних коливань СН-зв'язку бензопіранольного фрагменту у випадку, коли СН-зв'язок підпадає під вплив від замісників в положенні 2 і 4. В ІЧ спектрах досліджених сполук спостерігаються широкі смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в області $3410\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

В цілому, механізм утворення похідних 7,8-дигідроксибензопірилію подібний до їх аналогів – похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. У випадку останніх механізм утворення цільових сполук можна зобразити наступною схемою:

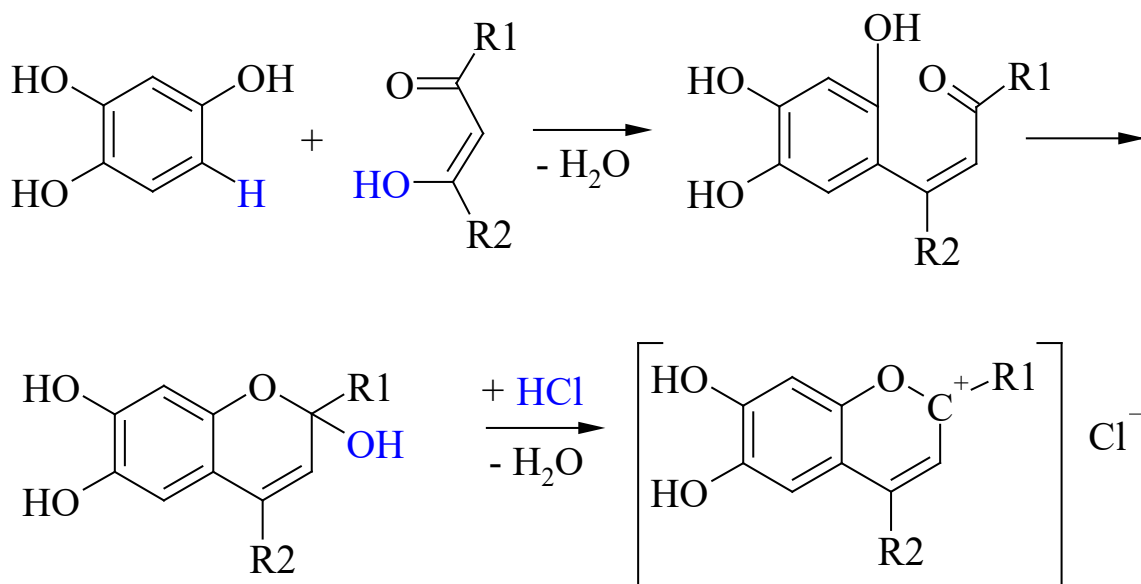
Пірогаллол А (1,2,4-триацетоксибензен), який у присутності води та хлороводню (або іншої мінеральної кислоти) гідролізується з утворенням 1,2,4-тригідроксibenзену:



Для 1,3-дикетонів характерна кето-енольна таутомерія.



Утворений 1,2,4-тригідроксibenзен конденсується із енольною формою 1,3-дикетону, а сама конденсація протікає по альдольно-кетоновому типу:



У такому випадку утворюється лише один продукт, а не суміш ізомерів.

2.3.2. Кисотно-основні властивості 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію

Загальновідомо, що у ході вивчення кислотно-основних рівноваг у розчинах пріоритет належить електрохімічним й оптичним методам, оскільки вони надають максимум інформації про досліджувані хімічні системи. У випадку коли досліджувана сполука є одноосновною кислотою, то розрахунок величини рК при додержанні певних умов не викликає труднощів і може бути виконаним один із таких способів: розрахунковим, графічним, методом Комаря, на основі молярного коефіцієнта тощо. Виходячи із того, що математична модель такої системи достатньо проста, то це дозволяє врахувати вплив більшості факторів на параметри рівноваги. У випадку багатоосновних кислот існує декілька принципово різних підходів для обчислення ступінчастих рК. Коли спектри рівноважних форм реагенту сильно перекриваються, що є характерним для багатьох речовин, то найбільш ефективним вбачається використання диференціальної (за першою або другою похідними) спектрофотометрії. Інколи можна використати числові методи (А-діаграми, кореляційні рівняння, лінеаризація функції гіперболічного синуса, розрахунок ортогональної функції, комп'ютеризовані графічні методи, тощо). Більшість перерахованих методів передбачають суттєве спрощення математичної моделі досліджуваної рівноважної системи, нехтують малозначущими експериментальними даними, окрім ділянок спектра максимального поглинання досліджуваної сполуки. Такі підходи істотно обмежують можливості дослідження багатоосновних реагентів, особливо із близькими значеннями ступінчастих рК ($\Delta pK_a < 4$). Потрібно відмітити, що сучасні методи аналізу кривих протоліметричного титрування дозволяють успішно досліджувати подібні сполуки, проте для цього необхідні відносно концентровані розчини ($C > 10^{-3} - 10^{-4} M$), котрі

необхідно отримати для важкорозчинних сполук, що не завжди вдається зробити. В той же час, спектрофотометрично можна досліджувати навіть дуже розведені розчини ($C \sim 10^{-5}M$) забарвлених сполук за умов, якщо вони поглинають в ультрафіолетовій та/або видимій ділянці спектру. Найбільш повно і достовірно розрахунок параметрів кислотно-основних рівноваг виконується із врахуванням значень оптичної густини за всіх довжин хвиль, при використанні факторного аналізу та методу найменших квадратів. Маємо відмітити, що більшість програмного забезпечення для такого типу розрахунків є комерційним, що суттєво обмежує можливості його використання вітчизняними дослідниками.

Отже, модернізація існуючих способів дослідження кислотно-основних рівноваг залишається важливим завданням. Потужним інструментом, який заслуговує на увагу є метод кольориметрії, який полягає у розрахунку колірних координат об'єктів на основі наявних спектральних характеристик хімічних систем та дозволяє розрізняти спектрально близькі сполуки та отримувати нову інформацію про них.

Нами досліджено зміну кольориметричної функції питомої колірної відмінності від кислотності середовища. Кольориметричні обчислення проводили у середовищі створеної нами програми «Кольориметричний калькулятор» (C#, платформа dot.NET). Таким чином, на основі масиву одержаних спектрофотометричних даних обчислені кольориметричні функції питомої відмінності кольору розчинів 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію при різній кислотності середовища (рис. 2.3. та рис. 2.4.).

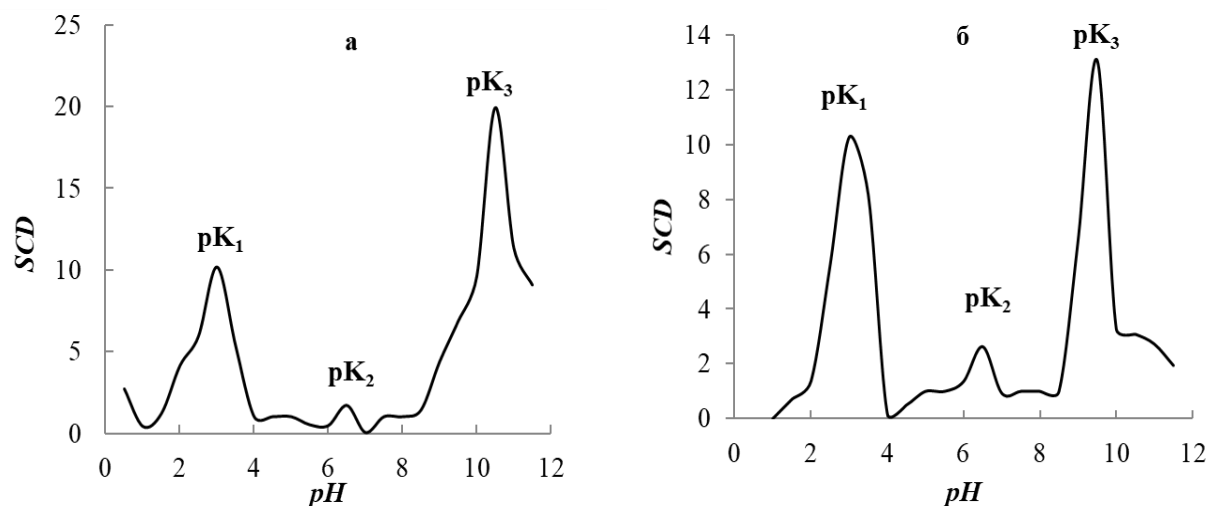


Рис. 2.3. Зміна величини питомої відмінності кольору для сполук 1 (а) та 2 (б) в залежності від кислотності середовища

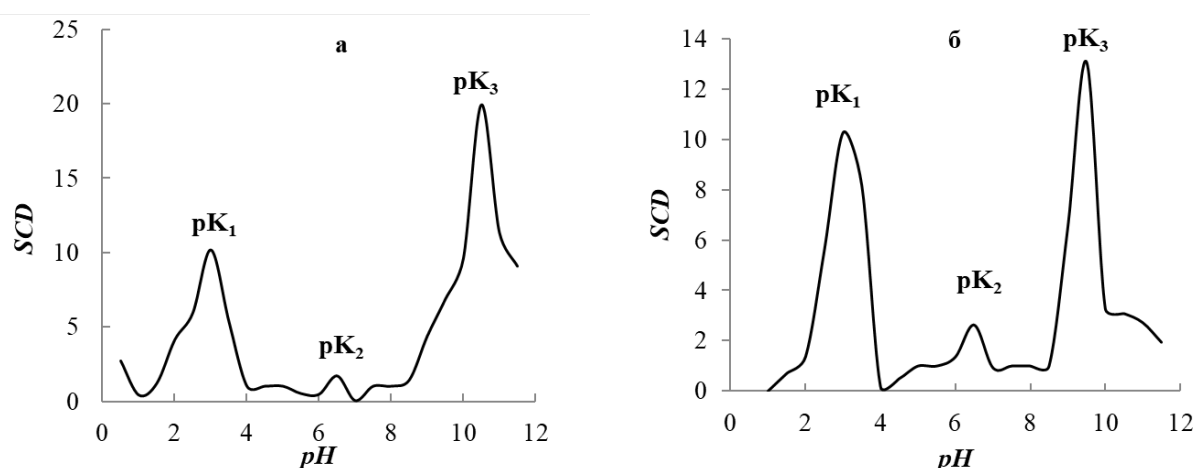


Рис. 2.4. Зміна величини питомої відмінності кольору для сполук 3 (а) та 4 (б) в залежності від кислотності середовища

Як видно з рис. 2.3 та рис.2.4, криві мають по три чітко диференційовані піки, які відповідають низці кислотно-основних рівноваг. Знаходженням абсиси кожного максимуму отримані відповідні значення рН, котрі чисельно дорівнюють величинам рК відповідного процесу. Визначені нами рК функціональних груп 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію узагальнені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Константи іонізації 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (n=3; P=0,95)

Сполука	pK_1	pK_2	pK_3
1	$2,5 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$
2	$2,3 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$
3	$2,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$
4	$2,0 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$

Із метою пошуку зв'язку «структура-властивості» для кислотно-основних властивостей синтезованих 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію квантово-хімічними методами обчислювали розподіл електронної густини в молекулах. В роботі використовували напівемпіричні методи -AM1, PM3, CNDO, які реалізовані у середовищі HyperChem. Залежність величин pK_1 від величини заряду на атомах оксигену бензопіранольного циклу, наведена на рис. 2.5.

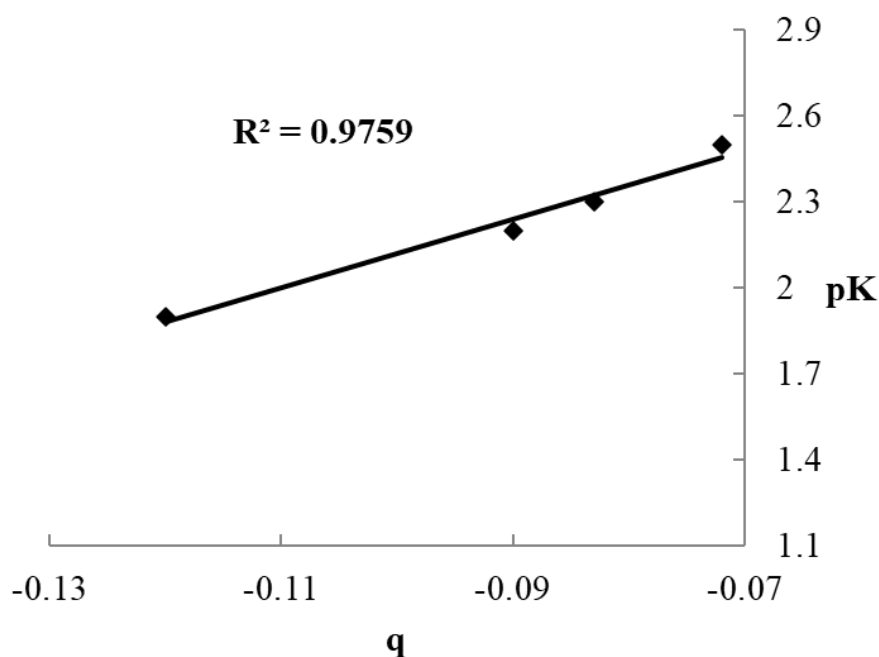


Рис. 2.5. Залежність величини pK_1 від величини заряду на атомі Оксигену бензопірилієвого циклу.

Усі описані форми 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від рН середовища (рис. 2.7.-рис.2.10.):

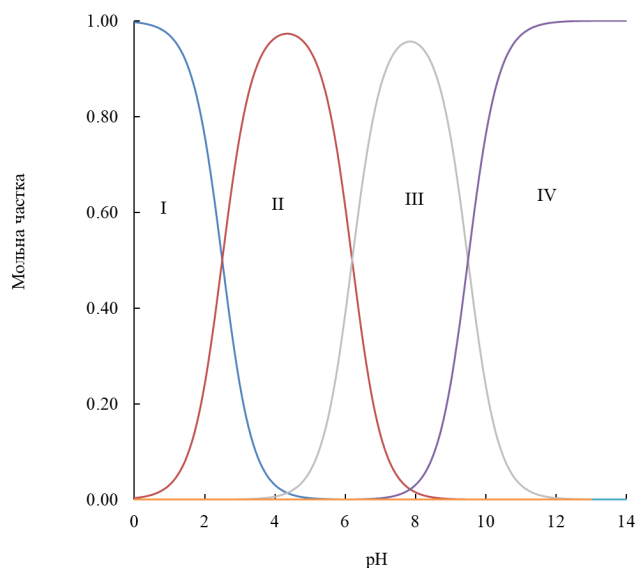


Рис. 2.7. Діаграма розподілу іонно-молекулярних форм сполуки 1 від рН середовища.

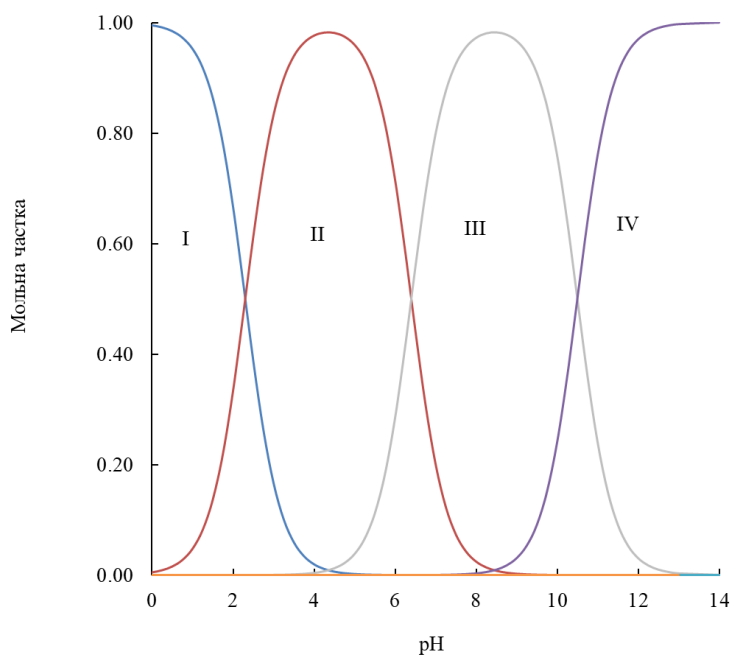


Рис. 2.8. Діаграма розподілу іонно-молекулярних форм сполуки 2 від рН середовища.

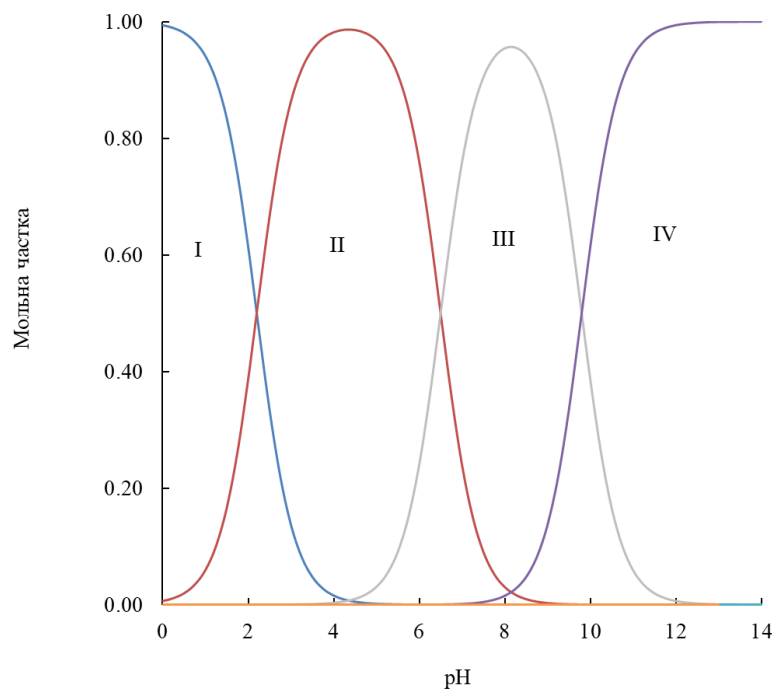


Рис. 2.9. Діаграма розподілу іонно-молекулярних форм сполуки 3 від рН середовища.

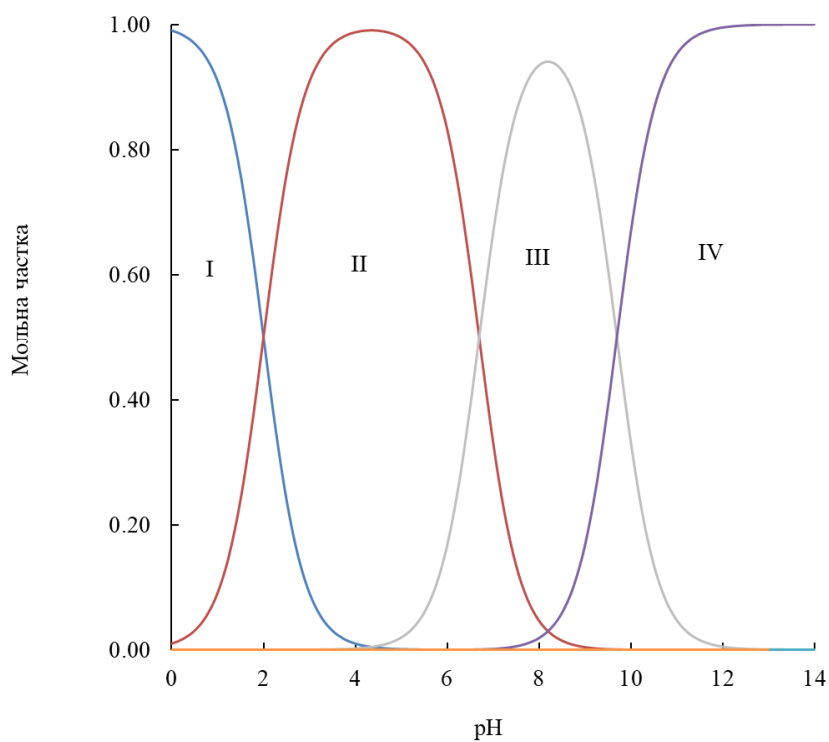


Рис. 2.10. Діаграма розподілу іонно-молекулярних форм сполуки 4 від рН середовища.

Як видно з рис. 2.7. – 2.10. у вузьких діапазонах рН у розчинах 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію існують чотири рівноважні форми реагенту й не виключеними залишаються гідролітичні та таутомеризаційні процеси, які накладається на рівновагу дисоціації, що ускладнює визначення відповідних рК спектрофотометричними та електрохімічними методами. В свою чергу, це обумовлює розбіжності у величинах рК визначених різними авторами та відсутність низки рК у літературі для подібних за структурою сполук. Проте, зазначене вище не є перешкодою для дослідження протолітичних рівноваг у розчинах методом кольориметрії та свідчить про її суттєві переваги перед класичними інструментальними методами.

2.3.3. Спектрофотометричні та кольориметричні характеристики 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію

Окрім традиційних величин молярних коефіцієнтів світлопоглинання також запропоновано для характеристики органічних аналітичних реагентів використовувати відповідні молярні коефіцієнти кольориметричних функцій, які розраховують аналогічно до молярних коефіцієнтів світлопоглинання, виходячи із залежностей подібних до закону Бугера-Ламберта-Бера. З метою повного описання синтезованих реагентів нами визначені основні хіміко-аналітичні характеристики рівноважних форм 6-алкіл похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Результати узагальнені у таблицях 2.3. – 2.6.

Таблиця 2.3

Хіміко-аналітичні характеристики сполуки 1

Форма	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	395	400	425	425
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	3,36	0,23	0,29	0,21
$S \cdot 10^{-6}$	1,13	1,31	2,28	1,21
$Y_I \cdot 10^{-7}$	2,32	2,31	0,83	0,83
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	2,22	1,64	1,15	1,61

Як видно з табл. 2.3, рівноважні кислотно-основні форми сполуки 1 характеризуються високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та відповідними молярними коефіцієнтами кольориметричних функцій, які більші за молярні коефіцієнти поглинання на 2-3 порядки.

Таблиця 2.4

Хіміко-аналітичні характеристики сполуки 2

Форма	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	415	435	490	495
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	1,03	0,14	1,03	1,14
$S \cdot 10^{-6}$	2,13	0,84	2,05	1,42
$Y_I \cdot 10^{-7}$	2,74	1,48	1,77	1,62
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	1,23	1,44	1,35	1,31

Як видно з табл. 2.4, рівноважні кислотно-основні форми сполуки 2 характеризуються високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та відповідними молярними коефіцієнтами кольориметричних функцій, які більші за молярні коефіцієнти поглинання на 2-3 порядки.

Таблиця 2.5

Хіміко-аналітичні характеристики сполуки 3

Форма	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	435	465	495	510
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	3,21	0,13	0,15	0,19
$S \cdot 10^{-6}$	4,16	2,25	2,17	1,24
$Y_{\Gamma} \cdot 10^{-7}$	5,31	2,29	1,44	1,25
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	2,25	1,22	1,17	1,16

Як видно з табл. 2.5, рівноважні кислотно-основні форми сполуки 3 характеризуються високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та відповідними молярними коефіцієнтами кольориметричних функцій, які більші за молярні коефіцієнти поглинання на 2-3 порядки.

Таблиця 2.6

Хіміко-аналітичні характеристики сполуки 4

Форма	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	430	455	495	510
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	0,19	0,85	0,25	0,91
$S \cdot 10^{-6}$	5,51	1,87	2,03	1,42
$Y_I \cdot 10^{-7}$	4,73	2,37	1,19	1,12
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	2,51	1,29	1,24	1,33

Як видно з табл. 2.6, рівноважні кислотно-основні форми сполуки 4 характеризуються високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та відповідними молярними коефіцієнтами кольориметричних функцій, які більші за молярні коефіцієнти поглинання на 2-3 порядки. Аналіз даних, наведених у таблицях 2.2.-2.5. вказує на значну відмінність кольориметричних функцій реагентів у порівнянні з відповідними молярними коефіцієнтами поглинання. Така суттєва різниця свідчить про можливість підвищити чутливість відповідних методик кількісного аналізу та знизити нижню межу визначення, що найголовніше, без погіршення основних метрологічних характеристик. Потрібно зазначити, що на сьогоднішній день не вдається пояснити таку помітну різницю між значеннями молярних коефіцієнтів поглинання та молярними коефіцієнтами кольориметричних функцій.

Самі синтезовані похідні хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в подальшому будуть випробувані в якості органічних реагентів для визначення мікрокількостей іонів полівалентних металів, оскільки мають

структурну подібність до вже описаних реагентів [65-77], але кращі за хіміко-аналітичними характеристиками у порівнянні з описаними.

Таким чином, в даній роботі синтезовано ряд нових 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилію. Методам ЯМР та ІЧ-спектроскопії доведено структуру одержаних реагентів. Чистоту синтезованих сполук підтверджено методом високоефективної рідинної хроматографії. Методом кольорометрії вперше визначені константи іонізації, які характеризують рівноваги переходу однієї форми реагенту в іншу. Знайдено кореляцію між значеннями констант протонування синтезованих сполук та величинами заряду на атомах кисню бензопіранольного циклу. Наведено діаграми розподілу рівноважних іонно-молекулярних форм реагентів від рН середовища. Розраховані спектрофотометричні та кольорометричні характеристики рівноважних форм 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилію та показано, що молярні коефіцієнти кольорометричних функцій більші за відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на 2-3 порядки.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано ряд нових 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилію. Методам ЯМР та ІЧ-спектроскопії доведено структуру одержаних реагентів. Чистоту синтезованих сполук підтверджено методом високоефективної рідинної хроматографії.
2. Методом кольорометрії вперше визначені константи іонізації, які характеризують рівноваги переходу однієї форми реагенту в іншу. Знайдено кореляцію між значеннями констант протонування синтезованих сполук та величинами заряду на атомах оксигену бензопіранольного циклу. Наведено діаграми розподілу рівноважних іонно-молекулярних форм реагентів від рН середовища.
3. Розраховані спектрофотометричні та кольорометричні характеристики рівноважних форм 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилію та показано, що молярні коефіцієнти кольорометричних функцій більші за відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на 2-3 порядки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Li, Z., Yang, X., Guo, Y., Li, H., & Feng, Y. (2007). Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 74(4), 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>
2. Chebotarev, A. N., Toporov, S. V., Snigur, D. V., & Barbalat, D. A. (2021). 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium derivatives: synthesis, properties and analytical application (review). *Odesa National University Herald Chemistry*, 26(2(78)), 48–55. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
3. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., & Shishkina, S. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
4. Barbalat, D. A., Chebotarev, A. N., & Snigur, D. V. (2020). Anion nature influence on spectral and some Physico-Chemical properties of 6,7-Dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts. *Journal of General Chemistry*, 90(4), 597–601. <https://doi.org/10.1134/s1070363220040064>
5. Snigur, D. V., Barbalat, D. O., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O. M., Scherbakova, T. M., & Chebotarev, O. M. (2022). Spectrophotometric determination of Bismuth (III) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate. *Odesa National University Herald Chemistry*, 27(1(81)). [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
6. Воронич, О. Г. Утворення, екстракція та аналітичне застосування іонних асоціатів Ві(III) за участю ціанінових барвників: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія». Одеса, 2000. – 20 с.
7. De Sousa, P. a. R., Squissato, A. L., Munoz, R. a. A., Coelho, L. M., De Melo, E. I., & Da Silva, R. a. B. (2020). Cloud-point extraction associated with

voltammetry: preconcentration and elimination of the sample matrix for trace determination of methyl parathion in honey. *Analytical Methods*, 12(48), 5801–5814.

<https://doi.org/10.1039/d0ay02057e>

8. Snigur, D., Chebotarev, A., Bulat, K., & Duboviy, V. (2020). Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples. *Analytical Biochemistry*, 597, 113671.

<https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>

9. Llaver, M., & Wuilloud, R. G. (2020). Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples. *Talanta*, 212, 120802.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120802>

10. De Sá, I. P., De Souza, G. B., & De Araujo Nogueira, A. R. (2020). Chromium speciation in organic fertilizer by cloud point extraction and optimization through experimental Doehlert design as support for legislative aspects. *Microchemical Journal*, 160, 105618.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105618>

11. Azooz, E. A., Moslim, J. R., Hameed, S. M., Jawad, S. K., & Al-Mulla, E. a. J. (2021). Aspirin in food samples for separation and micro determination of Copper(II) using cloud point Extraction/Solvation method. *Nano Biomedicine and Engineering*, 13(1).

<https://doi.org/10.5101/nbe.v13i1.p62-71>

12. Wang, Q. F., Zhao, Y. Q., Sun, J. B., & Zhou, J. (2021). Simultaneous separation and determination of five monoterpene glycosides in *Paeonia suffruticosa* flower samples by ultra-high-performance liquid chromatography with a novel reinforced cloud point extraction based on ionic liquid. *Microchemical Journal*, 168, 106457.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106457>

13. Yoo, N., Jeon, Y., & Choi, S. (2021). Determination of two differently manufactured silicon dioxide nanoparticles by cloud point extraction approach in intestinal cells, intestinal barriers and tissues. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(13), 7035.

<https://doi.org/10.3390/ijms22137035>

14. Ji, Y., Wu, L., Lv, R., Wang, H., Song, S., & Cao, M. (2021). Facile Cloud

Point Extraction for the Separation and Determination of Phenolic Acids from Dandelion. *ACS Omega*, 6(20), 13508–13515.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01768>

15. Liu, W., Xie, M., Hao, X., Xu, Q., Jiang, X., Liu, T., & Wang, M. (2021). Rapid synergistic cloud point extraction for simultaneous determination of five polar phenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Microchemical Journal*, 164, 105963.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>

16. Milcheva, N. P., Genç, F., Racheva, P. V., Delchev, V. B., Andruch, V., & Gavazov, K. B. (2021). An environmentally friendly cloud point extraction–spectrophotometric determination of trace vanadium using a novel reagent. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116086.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116086>

17. Racheva, P. V., Milcheva, N. P., Genc, F., & Gavazov, K. B. (2021). A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper(II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Spectrochimica Acta Part a Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262, 120106.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>

18. Xie, M., Hao, X., Jiang, X., Liu, W., Liu, T., Zheng, H., & Wang, M. (2021). Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis in environmental water and soil samples. *Journal of Separation Science*, 44(12), 2457–2464.

<https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>

19. Xu, X., Huang, L., Wu, Y., Yang, L., & Huang, L. (2021). Synergic cloud-point extraction using [C4mim][PF6] and Triton X-114 as extractant combined with HPLC for the determination of rutin and narcissoside in *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl. and its compound oral liquid. *Journal of Chromatography B*, 1168, 122589.

<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122589>

20. Xia, T., Yang, X., He, D., Liu, X., Chi, H., Liu, Y., Yang, S., & Wen, X. (2022). Determination of cobalt in *P. polyphylla* var. *yunnanensis* and *S. yunnanensis* by

micro UV–vis spectrophotometry after deep eutectic solvent-based rapidly synergistic cloud point extraction. *Microchemical Journal*, *179*, 107632.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107632>

21. Mortada, W. I., El-Defrawy, M. M., Erfan, E., & El-Asmy, H. A. (2022). Cloud point extraction coupled with back-extraction for speciation of inorganic vanadium in water and determination of total vanadium in food samples by ICP-OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, *108*, 104445.

<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104445>

22. Azooz, E. A., Shabaa, G. J., Al-Muhanna, E. H. B., Al-Mulla, E. a. J., & Mortada, W. I. (2022). Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, *37*(1), 1–10.

<https://doi.org/10.4314/bcse.v37i1.1>

23. Wen, W. (2022). Simultaneous determination of CD and NI in *Salvia yunnanensis* by deep eutectic Solvent-Based rapidly synergistic cloud point extraction and ICP-OES analysis. *Atomic Spectroscopy*, *43*(3).

<https://doi.org/10.46770/as.2022.100>

24. Azooz, E., Shabaa, G., & Al-Mulla, E. (2021). Methodology for Preconcentration and Determination of Silver in Aqueous Samples using Cloud Point Extraction. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, *9*(35).

<https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.ar-61-2021>

25. Abdallah, A. B., Youins, A. M., & El-Kholany, M. R. (2022). Selective separation of uranyl ions from some lanthanide elements using a promising β -enaminoester ligand by cloud point extraction. *RSC Advances*, *12*(14), 8520–8529.

<https://doi.org/10.1039/d2ra00274d>

26. Gavazov, K. B., Racheva, P. V., Milcheva, N. P., Divarova, V. V., Kiradzhyska, D. D., Genç, F., & Saravanska, A. D. (2022). Use of a hydrophobic Azo dye for the Centrifuge-Less Cloud Point Extraction–Spectrophotometric determination of cobalt. *Molecules*, *27*(15), 4725.

<https://doi.org/10.3390/molecules27154725>

27. Supharoek, S., Weerasuk, B., Siriangkawut, W., Grudpan, K., & Ponhong, K. (2022). Ultrasound-Assisted One-Pot Cloud Point Extraction for Iron Determination Using Natural Chelating Ligands from *Dipterocarpus intricatus* Dyer Fruit. *Molecules*, 27(17), 5697. <https://doi.org/10.3390/molecules27175697>

28. Garoub, M. M., Gouda, A. A., ElSheikh, R., Fawzy, E., & ElToukhi, W. E. (2022). Utilization of cloud point extraction for enhancement the efficiency of spectrophotometric estimation of milnacipran HCl as anti-depression drug in dosage forms and application to its tablets uniformity testing. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 9(1), 29–39. <https://doi.org/10.1007/s43994-022-00012-7>

29. Phomai, K., Supharoek, S., Vichapong, J., Grudpan, K., & Ponhong, K. (2022). One-pot co-extraction of dispersive solid phase extraction employing iron-tannic nanoparticles assisted cloud point extraction for the determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 252, 123852. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123852>

30. Zengin, H., & Gürkan, R. (2022). Novel amide- and imide-co-polymers modified with sulfathiazole as efficient chelator for selective extraction, pre-concentration and determination of trace inorganic antimony (as Sb(III)) from edible vegetable oils by ultrasound assisted-cloud point extraction coupled to micro-volume UV-spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104931. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104931>

31. Meeravali, N. N., Madhavi, K., & Sahayam, A. (2022). Determination of thallium in vegetative plant leaves near industrial areas by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry after salt induced cloud point extraction. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 200, 106613. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106613>



Сертифікат

свідчить про те, що

Дьоміна Ольга Олександрівна

брав(ла) участь у роботі
IV Всеукраїнської інтернет-конференції молодих вчених
«Перспективи хімії в сучасному світі»

20 листопада 2024 року
м. Житомир

Проректор

Володимир ЧУМАК



Сертифікат від 20.11.2024
Підписав: Володимир Чумак
Серійний номер: ЗФАА928В358ЕС
00304000008В522500ЕDDFВA00

Університет зі столітньою історією та
тисячолітніми традиціями

ДОДАТОК Б



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЛЕСИ УКРАЇНКИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Г. КОРОЛЕНКА
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

IV ВСЕУКРАЇНСЬКА ІНТЕРНЕТ-КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ

«Перспективи хімії в
сучасному світі»
ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ



20 листопада 2024 року, м. Житомир

Житомир 2024

СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОХІДНИХ ПЕРХЛОРАТУ 7,8-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІУ

Дьоміна Ольга Олександрівна,
здобувачка вищої освіти, rentinchubs@gmail.com
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

Щербакова Тетяна Михайлівна,
кандидат хімічних наук, доцент, odesof@ukr.net
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

Снігур Денис Васильович,
кандидат хімічних наук, доцент, snigur@onu.edu.ua
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

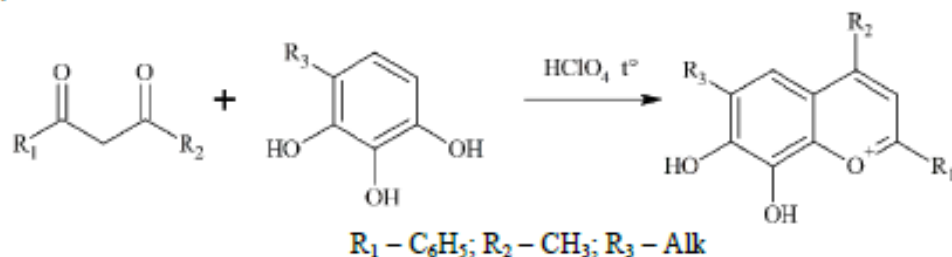
Барбалат Дмитро Олександрович,
доктор філософії, dmitrybar@ukr.net
Фармацевтична компанія «Дарниця», Україна

Виятково важлива роль у хімічному аналізі належить органічним реагентам, оскільки вони мають широкий спектр можливостей, завдяки чому застосовуються як для визначення іонів металів, так і для їх концентрування або розділення. Особливе місце органічні реагенти займають у методах молекулярної спектроскопії при створенні прямих і комбінованих методик визначення слідових кількостей аналітів після їх попереднього концентрування. Пошук нових реагентів, моделювання їх властивостей та цілеспрямований синтез із можливою подальшою модифікацією залишається важливим завданням.

На увагу заслуговують похідні перхлорату 7,8-дигідроксисбензопірилію (одіоксихроменоло – ДОХ). Відомими є ДОХ з алкільними (метильними) та арильними (феніл, гідроксифеніл) замісниками в положеннях 2 і 4, а також з карбоксигрупою в положенні 4. Серед перерахованих ДОХ для спектрофотометричного, екстракційно- і сорбційно-спектрофотометричного визначення ряду іонів металів (Ga(III), In(III), Bi(III), Mo(VI), W(VI)) знайшли застосування хлориди 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію. Інтерес представляє створення нових реагентів на основі похідних бензопірилію з покращеними хіміко-аналітичними характеристиками.

Дану роботу присвячено синтезу та ідентифікації 6-заміщених похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

Реагенти синтезували шляхом конденсації еквімолярних кількостей відповідних алкіл-похідних пірогалолу та бензоїлацетону в присутності хлорної кислоти згідно зі схемою.



Індивідуальність та чистоту підтверджували методом тонкошарової хроматографії, а структуру – методами мас-, ІЧ- та ЯМР спектроскопії. Алкілпохідні нормальної будови (C2-C8) синтезовано із виходами 60-70%.