

# СИНТЕЗ І ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВИХ ПОХІДНИХ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ

Дмитро Барбалат, Денис Снігур, Олександр Чеботарьов

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 65082,

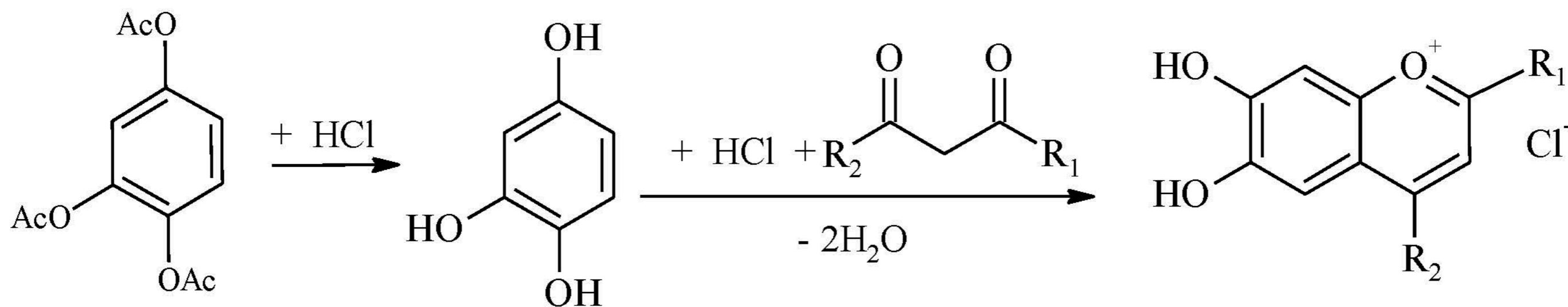
м. Одеса, вул. Дворянська, 2;

Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

e-mail: 270892denis@gmail.com



Пошук нових органічних аналітичних реагентів, як для визначення так і для концентрування або розділення іонів металів залишається однією з задач аналітичної хімії. Заслужують уваги 2,4-заміщені похідні 6,7- і 7,8-дигідроксибензопірилію завдяки відносній простоті їх препаративного синтезу та хіміко-аналітичним характеристикам. Конденсацією еквімолярних кількостей  $\beta$ -дикетонів та пірогалолу А (схема) синтезовано низку нових галогеновмісних похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Чистоту та індивідуальність отриманих сполук підтверджено методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з мас-спектрометричним детектором, а структуру – методами ЯМР, ІЧ та КР спектроскопії. Для перхлорату 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію отримано молекулярну структуру.



Для отриманих похідних досліджено їх фізико-хімічні властивості, і в першу чергу, кислотно-основні. Незважаючи на синтез цих сполук у вигляді відповідних солей (як правило хлоридів або перхлоратів) питання щодо впливу природи аніону на властивості продуктів взаємодії не описано. Нами показано, що в Цікаво відзначити, що в ІЧ-спектрах помітно вплив аніонів на співвідношення інтенсивності смуг валентних коливань С-О і С-С бензопірилієвого циклу: в ряду від  $\text{Cl}^-$  до  $\text{PF}_6^-$  зі збільшенням радіуса аніона інтенсивність смуги при  $1623\text{-}1630\text{ см}^{-1}(\nu\text{C-O})$  зменшується відносно смуги при  $1596\text{-}1602\text{ см}^{-1}(\nu\text{C-C})$ . При вивченні електронних спектрів поглинання солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію відзначено, що на стан і інтенсивність смуг поглинання впливає не тільки природа розчинника (сольватохромія), але і природа аніона-протиіона. Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що величини логарифмів молярних коефіцієнтів світлопоглинання в розчинниках різної природи практично лінійно зростають зі збільшенням параметра полярності Діморота-Райхердта  $E_T(30)$  для всіх досліджуваних солей ( $R^2 = 0,80 - 0,90$ ). Природа аніону істотно не впливає на положення максимуму поглинання, а відповідна  $\Delta\lambda$  не більше 14 нм при переході від однієї солі 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію до іншої. Молярний коефіцієнт поглинання більший в полярних протонних розчинниках (вода і спирти) ніж в апротонних розчинниках. Встановлено, що найбільшим молярним коефіцієнтом поглинання серед досліджених солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію характеризується гексафторфосфат, що зумовлено його слабокоординуючим впливом і сприяє більш ефективній сольватації органічного катіона.

Вплив природи аніону на розчинність відповідних бензопірилієвих солей в найпоширеніших розчинниках (вода, метанол, етанол та ацетонітрил) вивчали методом ВЕРХ із спектрофотометричним детектором. Встановлено, що в ряду  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  із збільшенням розміру аніону (від 181 пм до 242 пм) розчинність солей в полярних протонних розчинниках зменшується. Варто відзначити, що при розчинні досліджуваних солей в ацетонітрилі розчинність перхлорату та гексафлуорфосфату (10-30 ммоль/л) суттєво вища за хлориди, броміди та йодиди (1-3 ммоль/л), що пов'язано із специфічною сольватацією. При переході від одного розчинника до іншого розчинність солей в цілому зменшується із зменшенням параметру Хансена.

Аніон	Термохім. радіус аніону, пм	Розчинність, ммоль/л			
		Вода	Метанол	Етанол	Ацетонітрил
Хлорид	181	0,55	180,31	13,53	1,21
Бромід	196	0,50	179,28	7,69	0,92
Йодид	206	0,16	53,13	4,84	2,21
Перхлорат	240	0,10	93,01	3,62	12,65
Гексафлуорофосфат	242	0,07	14,75	5,45	9,33

Для похідних дигідроксибензопірилію характерною є взаємодія з полівалентними р- та d-елементами. В даній роботі оптимізовано умови взаємодії з  $\text{Mo(VI)}$  та  $\text{W(VI)}$  з синтезованими похідними у розчинах та обчислені відповідні хіміко-аналітичні характеристики. Відзначено, що за своїми аналітичними характеристиками запропоновані сполуки можна віднести до одних з найчутливіших реагентів для спектрофотометричного визначення  $\text{Mo(VI)}$ . Останній є важливим мікроелементом, який здатний накопичуватися в рослинах і деяких організмах, а в об'єктах аналізу знаходиться в слідових кількостях, що потребує ефективних методів його концентрування та/або відділення від матриці проби незалежно від методу вимірювання аналітичного сигналу. Показано, що для підвищення чутливості визначення  $\text{Mo(VI)}$  зручним підходом є попереднє концентрування із залученням міцелярної екстракції. Наприклад, оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування  $\text{Mo(VI)}$  у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм (ДФДОХ) для подальшого спектрофотометричного визначення. Встановлено, що  $\text{Mo(VI)}$  з ДФДОХ утворює у розчинах комплекс складу 1:2 з максимумом поглинання при 560 нм. Встановлено оптимальні умови міцелярної екстракції комплексу  $\text{Mo(VI)}$  з ДФДОХ: рН 1,8; 0,8 об. % тритону X-100; 0,5 мл 0,001 М розчину ДФДОХ; 2,5 мл 1 М розчину сульфатної кислоти та 1 мл 1М розчину натрій саліцилати для ініціювання міцелярної екстракції. Для відділення концентрату необхідно центрифугуванням при 3000 об/хв. протягом 5 хв, а для подальшого вимірювання світлопоглинання міцелярну фазу необхідно розбавляти ізо-пропіловим спиртом для зменшення в'язкості.

Параметр	Значення
Рівняння прямої (n = 5)	$A = 0.0066 C_{\text{Mo(VI)}} + 0.0246$
Коефіцієнт кореляції $R^2$	0.995
Діапазон лінійності (мкг/л)	7.9-160
Межа виявлення (мкг/л)	2.3
Межа кількісного визначення (мкг/л)	7.9

Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій  $\text{Mo(VI)}$  7,9-160 мкг/л. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення  $\text{Mo(VI)}$  з ДФДОХ після його міцелярно-екстракційного концентрування, яку було апробовано при аналізі полівітамінів та водопровідної води. Розроблена методика є простою, чутливою, екологічно привабливою, а відносно стандартне відхилення не перевищує 5%.