

СИНТЕЗ 6-АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ ПЕРХЛОРАТУ 7,8-ДИГІДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗО[b]ПІРИЛІЮ

Д. О. Барбалат, К. Д. Сазонов, К. В. Снігур, О. М. Гузенко,
О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Всеволода Змієнка, 2, Одеса 65082, Україна
e-mail: snigur@onu.edu.ua

Цю роботу присвячено розробленню способу одержання нових 6-заміщених похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію, які можна використовувати як комплексоутворюючі реагенти для екстракційно-спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів, а також для зменшення тривалості та трудомісткості синтезу. Запропоновано підхід, який полягає в тому, що конденсацію еквімолярних кількостей 4-алкілпохідних пірогалолу та бензоїлацетону проводять при кип'ятінні протягом 30–60 хв за присутності перхлоратної кислоти, а утворені кристалічні продукти придатні для використання у спектрофотометричному аналізі та не потребують додаткового складного очищення, що призводить до зменшення трудомісткості та тривалості синтезу в 2–3 рази. Одержано сім нових 6-заміщених похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію, які ідентифіковано методами ІЧ-, ЯМР- та мас-спектрометрії, а їхню чистоту та індивідуальність доведено методом високоефективної рідинної хроматографії.

Ключові слова: похідні 7,8-дигідроксибензо[b]пірилію, органічний синтез, органічні аналітичні реагенти, гетероциклічні ароматичні катіони, бензопірилієві барвники.

ВСТУП. Розроблення методик визначення цільових аналітів, зокрема іонів металів, у різних об'єктах навколишнього середовища, продуктах харчування та інших промислових зразках є одним із найважливіших завдань сучасної аналітичної хімії. Однак створення селективних, чутливих та експресних методів їхнього детектування прямими та комбінованими аналітичними методами залишається актуальним запи-

том. Вирішенню його сприяє розроблення нових органічних реагентів із покращеними хіміко-аналітичними характеристиками. Серед широкого кола сполук особливу увагу привертають похідні бензо[b]пірилію, зокрема ті, що містять дві віцинальні гідроксильні групи в бензолному фрагменті, оскільки вони здатні утворювати міцні та інтенсивно забарвлені комплекси з іонами полівалентних металів [1, 2], що

робить їх перспективними реагентами для розроблення селективних та чутливих прямих та комбінованих спектрофотометричних методик аналізу [3].

Широкому застосуванню зазначеного класу реагентів перешкоджають недоліки існуючих методів їхнього синтезу. Так, метод, описаний у праці [4], передбачає конденсацію ди- та тригідроксibenзальдегідів із похідними метилстирилкетону в кислому середовищі протягом 8–12 годин. Незважаючи на простоту умов, недоліками способу є тривалість синтезу та необхідність очищення перекристалізацією, що призводить до втрат продукту. Подібні обмеження властиві й іншим підходам. Наприклад, у роботі [5] продемонстровано синтез аміно- та гідроксизаміщених похідних, однак і тут реакція триває від 8 до 48 годин, а виділення цільових сполук супроводжується низькими виходами та використанням препаративної хроматографії. Більш ранні методи, такі як спосіб, запропонований Н. Л. Оленович зі співавторами, також характеризують помірними виходами (30–50%) та аналогічною процедурою очищення [6]. Відомим є підхід, який запропоновано нами раніше [7]. Для синтезу похідних 6,7-дигідроксibenзо[в]пірилію застосовано підвищену температуру (60–80°C), що дозволило скоротити час реакції.

Отже, завдання розроблення ефективного, швидкого та зручного методу синтезу похідних 7,8-дигідроксibenзо[в]пірилію з високими виходами та аналітичною чистотою є своєчасним та актуальним. Цю роботу присвячено вдосконаленню способу отримання низки 6-алкілзаміщених перхлоратів 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[в]пірилію.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Усі використані реактиви мали кваліфікації «для синтезу» з чистотою понад 98 %. Контроль реакцій проводили за допомогою тонкошарової хроматографії на платівках Silufol та Silufol UV-254. ЯМР-спектри знімали на приладі Bruker AVANCE DRX 500 МГц, спектри ЯМР ¹H реєстрували для 2% розчинів у ДМСО-d₆ із ТМС як внутрішнього стандарту. Чистоту одержаних сполук та мас-спектри реєстрували за допомогою комбінованої системи ВЕРХ-МС – хроматограф Infinity 1260, Agilent та мас-спектрометр 6530 Accurate Mass Q-TOF, Agilent з іонізацією подвійним електроспреєм (DESI). ІЧ-спектри в діапазоні 4000–400 см⁻¹ реєстрували на спектрометрі FT-IR-8400S Shimadzu з приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) Specac Quartz.

Загальна методика синтезу 4-алкілзаміщених пірогалолів

4-ацилпірогалолі. Розчин пірогалолу (100 ммоль) та відповідної кислоти (110 ммоль) у $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (37 мл) нагрівали за 90–100 °C упродовж 4 годин, потім охолоджували, виливали у 10 % водний розчин ацетату натрію та перемішували упродовж 4 годин [8]. Цільові сполуки екстрагували етилацетатом. Органічний шар промивали насиченим розчином NaCl та сушили над безводним Na_2SO_4 . Після видалення розчинника отримано цільові сполуки у вигляді твердих речовин, що мають забарвлення від світло-жовтого до жовтого. Виходи становили 30–40%.

4-алкілпірогалолі (1a-1g). NaBH_4 (80 ммоль) додали до розчину відповідного 4-ацилпірогалолу (10 ммоль) у 0,4 М

водному розчині NaOH (10 мл), і суміш нагрівали зі зворотнім холодильником упродовж 3 годин [9]. Після охолодження додали 5 М хлористоводневої кислоти для розкладання надлишку NaBH_4 на крижаній бані, допоки не припиняється виділення газу при додаванні нової порції HCl. Суміш екстрагували етилацетатом. Отримані продукти – від білих кристалічних до жовтих рідин, із виходами 70–80%.

Загальна методика синтезу 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію

5,0 ммоль відповідного 4-алкілпірогалолу та 5,0 ммоль бензоїлацетону розчиняли в 7 мл оцтової кислоти за температури 60–80 °C при перемішуванні, додавали 1 мл 50% перхлоратної кислоти. Кип'ятили суміш зі зворотнім холодильником упродовж 30–60 хв. При охолодженні утворювався червоний кристалічний осад. Продукт відфільтровували, промивали оцтовою кислотою і диізопропіловим етером, сушили на повітрі.

6-Етил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат (2a). Отримано оранжево-червоні кристали з виходом 50%, чистотою 99,5% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): $[\text{M}]^+$ розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3^+$ – 281,33; знайдено – 281,25. ІЧ (ППВВ), cm^{-1} : 3219 (v OH), 2980 (v CH), 2971 (v CH), 1622 (v CO, HetAr), 1595 (v CC, HetAr), 1545 (v ClO, ClO_4^-), 1438, 1431, 1391, 1312, 1283, 1254, 1194, 1163, 1117, 1082, 1046, 1028, 995 (CC, Ph), 955, 930, 876, 841, 779, 756, 698, 679, 621. ^1H ЯМР (400 MHz, DMCO-d_6): δ 8,50 (с, 2H, Ar), 7,90–7,50 (м, 5H, Ph), 2,99 (с, 3H, CH_3 -Ar), 2,74 (с, 2H, CH_2 -Ar), 1,22 (с, 3H, CH_3).

6-Пропіл-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат (2b)

Отримано оранжево-червоні кристали з виходом 52%, чистотою 99,0% (ВЕРХ-УФ).

MS (m/z): $[\text{M}]^+$ розраховано для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$ – 295,35; знайдено – 295,33. ІЧ (ППВВ), cm^{-1} : 3217 (v OH), 2985 (v CH), 2969 (v CH), 1625 (v CO, HetAr), 1592 (v CC, HetAr), 1551 (v ClO, ClO_4^-), 1431, 1391, 1312, 1283, 1249, 1194, 1111, 1076, 1040, 1034, 995 (CC, Ph), 954, 876, 841, 782, 754, 688, 673, 621. ^1H ЯМР (400 MHz, DMCO-d_6): 10,84 (ш. с., 2H, Ar-OH), δ 8,54 (с, 2H, Ar), 7,90–7,50 (м, 5H, Ph), 2,98 (с, 3H, CH_3 -Ar), 2,72 (с, 2H, CH_2 -Ar), 1,40 (с, 2H, CH_2), 1,01 (с, 3H, CH_3).

6-Бутил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат (2c). Отримано червоні кристали з виходом 42%, чистотою 99,2% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): $[\text{M}]^+$ розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3^+$ – 309,38; знайдено – 309,27. ІЧ (ППВВ), cm^{-1} : 3246 (v OH), 2962 (v CH), 2928 (v CH), 1622 (v CO, HetAr), 1597 (v CC, HetAr), 1533 (v ClO, ClO_4^-), 1476, 1427, 1398, 1317, 1283, 1248, 1188, 1163, 1111, 1018, 993 (CC, Ph), 957, 914, 878, 858, 785, 764, 746, 683, 648, 621. ^1H ЯМР (400 MHz, DMCO-d_6): δ : 10,79 (ш.с., 2H, Ar-OH), 8,53 (с, 2H, Ar), 7,20–8,10 (м, 5H, Ph), 2,99 (с, 3H, CH_3 -Ar), 2,71 (с, 2H, CH_2 -Ar), 1,58 (с, 2H, CH_2), 1,34 (с, 2H, CH_2), 0,91 (с, 3H, CH_3).

6-Пентил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат (2d)

Отримано червоні кристали з виходом 38%, чистотою 98,4% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): $[\text{M}]^+$ розраховано для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3^+$ – 323,41; знайдено – 323,38. ІЧ (ППВВ), cm^{-1} : 3205 (v OH), 2952 (v CH), 2924 (v CH), 1626 (v CO, HetAr), 1593 (v CC, HetAr), 1542 (v ClO, ClO_4^-), 1474, 1432, 1399, 1280, 1258, 1188, 1119, 1019, 998 (CC, Ph), 975, 921, 878, 861, 784, 764, 742, 677, 621. ^1H ЯМР (400 MHz, DMCO-d_6): δ : 10,78 (ш.с, 2H, OH), 8,52 (с, 2H, Ar), 7,80–7,70 (м, 5H, Ph), 3,00 (с, 3H, CH_3 -Ar), 2,68 (с, 2H, CH_2 -Ar), 1,59 (с, 2H, CH_2), 1,28 (с, 4H, CH_2), 0,86 (с, 3H, CH_3).

6-Гексил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[в]пірилію перхлорат (2e)

Отримано червоні кристали з виходом 38%, чистотою 99,0% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): [M]⁺ розраховано для C₂₂H₂₅O₃⁺ – 337,43; знайдено – 337,40. ІЧ (ППВВ), см⁻¹: 3117 (ν OH), 2955 (ν CH), 2924 (ν CH), 2857 (ν CH), 1620 (ν CO, HetAr), 1595 (ν CC, HetAr), 1549 (ν ClO, ClO₄⁻), 1476, 1439, 1398, 1375, 1346, 1277, 1256, 1193, 1165, 1101, 1020, 999 (CC, Ph), 978, 924, 876, 866, 779, 760, 679, 621. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ: 10,75 (с, 2H, OH), 8,53 (с, 2H, Ar), 7,80–7,70 (м, 5H, Ph), 2,99 (с, 3H, CH₃-Ar), 2,70 (с, 2H, CH₂-Ar), 1,58 (с, 2H, CH₂), 1,27 (с, 6H, CH₂), 0,84 (с, 3H, CH₃).

6-Гептил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[в]пірилію перхлорат (2f)

Отримано червоні кристали з виходом 35%, чистотою 98,9% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): [M]⁺ розраховано для C₂₂H₂₇O₃⁺ – 351,46; знайдено – 351,47. ІЧ (ППВВ), см⁻¹: 3124 (ν OH), 2961 (ν CH), 2928 (ν CH), 2850 (ν CH), 1617 (ν CO, HetAr), 1596 (ν CC, HetAr), 1544 (ν ClO, ClO₄⁻), 1476, 1428, 1390, 1373, 1345, 1283, 1250, 1191, 1167, 1143, 1120, 1051, 1025, 1003 (CC, Ph), 973, 966, 922, 870, 781, 678, 622. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ: 10,72 (с, 2H, OH), 8,52 (с, 2H, Ar), 7,80–7,70 (м, 5H, Ph), 2,99 (с, 3H, CH₃-Ar), 2,70 (с, 2H,

CH₂-Ar), 1,58 (с, 2H, CH₂), 1,23 (с, 8H, CH₂), 0,81 (с, 3H, CH₃).

6-Октил-7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[в]пірилію перхлорат (2g). Отримано темно-червоні кристали з виходом 28%, чистотою 98,0% (ВЕРХ-УФ). MS (m/z): [M]⁺ розраховано для C₂₄H₂₉O₃⁺ – 365,48; знайдено – 365,45. ІЧ (ППВВ), см⁻¹: 3119 (ν OH), 2955 (ν CH), 2924 (ν CH), 2855 (ν CH), 1618 (ν CO, HetAr), 1595 (ν CC, HetAr), 1545 (ν ClO, ClO₄⁻), 1472, 1419, 1397, 1375, 1346, 1279, 1248, 1192, 1167, 1125, 1088, 1051, 1030, 1020, 997 (CC, Ph), 968, 968, 932, 876, 779, 681, 621. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ: 10,69 (с, 2H, OH), 8,53 (с, 2H, Ar), 7,80–7,70 (м, 5H, Ph), 2,99 (с, 3H, CH₃-Ar), 2,69 (с, 2H, CH₂-Ar), 1,58 (с, 2H, CH₂), 1,21 (с, 10H, CH₂), 0,82 (с, 3H, CH₃).

Ключовим етапом у синтезі цільових похідних бензо[в]пірилію було отримання проміжних 4-алкілпірогалолів (**1a-1g**). Синтез проводили у дві стадії (схема 1). На першій стадії пірогалол зазнавав ацилювання за Фріделем – Крафтсом відповідною карбоною кислотою (R'-COOH) з утворенням кетону. На другій стадії карбонільну групу відновлювали до метиленової (-CH₂-) за допомогою боргідриду натрію в лужному середовищі з подальшим обробленням кислотою. Дані щодо виходів та характеристик отриманих сполук наведено в Таблиці 1.

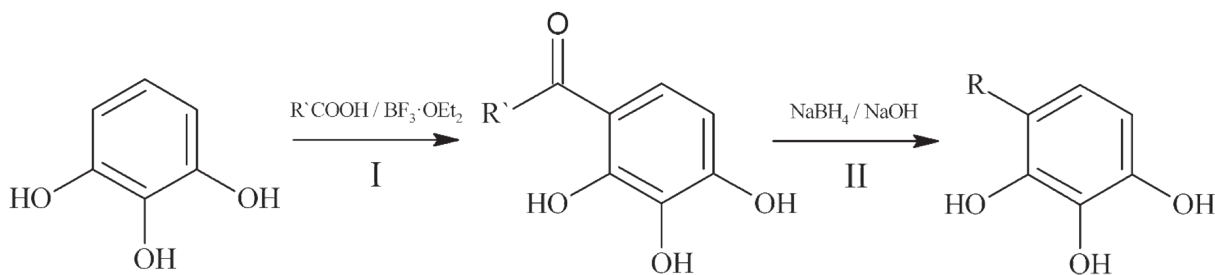


Схема 1. Синтез 4-алкілзаміщених пірогалолів (1a–1g).
Scheme 1. Synthesis of 4-alkyl-substituted pyrogallols (1a–1g).

Синтезовані 4-алкілпірогалолі
Synthesized 4-alkylpyrogallols.

Табл. 1
Table 1.

№ сполуки	Алкільний замісник (R)	Вихід (%)
1a	-C ₂ H ₅	80
1b	-C ₃ H ₇	74
1c	-C ₄ H ₉	70
1d	-C ₅ H ₁₁	73
1e	-C ₆ H ₁₃	76
1f	-C ₇ H ₁₅	72
1g	-C ₈ H ₁₇	76

Наступним етапом було перетворення одержаних алкілпірогалолів у цільові солі бензо[*b*]пірилію, які містять активні

центри (функціонально-аналітичні групи) для подальшого комплексоутворення. Реакцією відповідних 4-алкілпірогалолів (таблиця 1) із бензоїлацетоном отримували похідні перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилію **2a–2g** за схемою 2. Синтез проводили в середовищі оцтової кислоти з використанням перхлоратної кислоти як каталізатора та джерела протийонів, що призводило до утворення цільових сполук у вигляді стійких кристалічних осадів. Чистоту продуктів контролювала ТШХ, а їхню ідентифікацію здійснювали методами хроматомас-спектрометрії та ¹H ЯМР-спектроскопії. Усі синтезовані сполуки є голчастими кристалами від оранжево-червоного до темно-червоного кольору. Виходи отриманих сполук становили 25–65% та характеризувалися високою чистотою за даними ВЕРХ-УФ.

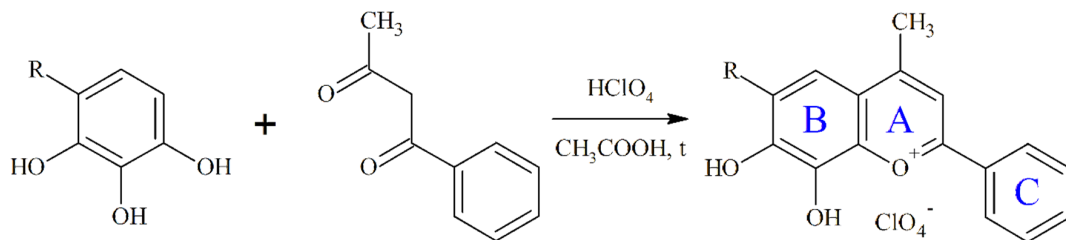


Схема 2. Синтез 6-алкілзаміщених похідних перхлорату 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилію (**2a–2g**)

Scheme 2. Synthesis of 6-alkyl-substituted derivatives of 7,8-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[*b*]pyrylium perchlorate (**2a–2g**).

У спектрах ЯМР ¹H (розчинник ДМ-СО-*d*₆) сполук **2c–2g** присутній широкий сигнал при 10,7 м. д., який належить гідроксильним групам, а у сполук **2a–2b** він відсутній внаслідок дисоціації та сольватації розчинником. Сигнали в області 8,7–7,5 м. д. належать атомам гідрогену ароматичних циклів. Синглет при 3,0 м. д. (3H) належить

атомам гідрогену метильної групи, що з'єднана з циклом А. Сигнал при 2,7 м. д. (2H) відносять до метиленової групи алкільного радикалу (R), яка безпосередньо сполучена з кільцем В; сигнали в області 1,6–1,2 м. д. відносять до інших метиленових груп; сигнал при 1,22–0,84 м. д. метильної групи цього ж алкільного радикалу.

ВИСНОВКИ. Запропонований спосіб дозволяє одержувати 6-алкіл заміщені похідні 7,8-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[б]пірилію перхлорати, які є перспективними комплексоутворюючими реагентами, використовуючи доступні вихідні реактиви. Використання перхлоратної кислоти дозволяє отримувати кристалічні та чисті продукти, які придатні для використання у спектрофотометричному аналізі, які не потребують додаткового складного очищення багатократним промиванням осадів

та перекристалізацією, що призводить до зменшення трудомісткості та тривалості синтезу в 2–3 рази.



Роботу виконано в межах науково-дослідної теми «Розроблення та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища», державний реєстраційний номер: 0122U002302.

SYNTHESIS OF 6-ALKYL-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 7,8-DIHYDROXY-4-METHYL-2-PHENYLBENZO[b]PYRILUM PERCHLORATE.

D.O. Barbalat, K.D. Sazonov, K.V. Snihur, O.M. Guzenko, O.M. Zhukovetska, D.V. Snigur

Odesa I.I. Mechnikov National University, Vsevoloda Zmiyenka str., Odesa 65082, Ukraine e-mail: snigur@onu.edu.ua

The development of new reagents based on benzopyrylium derivatives with enhanced chemical and analytical properties is of considerable interest, as their preparative synthesis is relatively straightforward and typically involves the condensation of triatomic phenols with β -dicarbonyl compounds. Benzopyrylium derivatives are highly reactive species capable of undergoing redox processes, forming complexes with multivalent metal ions, and participating in acid–base transformations in solution. It is particularly noteworthy that hydroxy-substituted benzopyrylium derivati-

ves can convert into anhydro bases with a quinoid structure upon complex formation. This transformation results in a pronounced bathochromic shift of the absorption band and significantly enhances the contrast and detectability of analytical reactions. This work is devoted to the development of a method for obtaining new 6-substituted derivatives of 7,8-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate, which can be used as complexing reagents for the extraction-spectrophotometric determination of polyvalent metal ions, as well as to reduce the duration and complexity of the synthesis. An approach is proposed, which consists in the condensation of equimolar amounts of 4-alkyl derivatives of pyrogallol and benzoylacetone at boiling for 30–60 min in the presence of perchloric acid, and the formed crystalline products are suitable for use in spectrophotometric analysis and do not require additional complex purification, which leads to a reduction in the complexity and duration of the synthesis by 2–3 times. Seven new 6-substituted derivatives of 7,8-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate were obtained, which

were identified by IR, NMR, and mass spectrometry, and their purity and identity were proven by high-performance liquid chromatography.

Keywords: 7,8-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives, organic synthesis, organic analytical reagents, heterocyclic aromatic cations, benzopyrylium dyes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021. **26**(2). С. 73–88.
[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
2. Cruz L., Basilio N., Mateus N., De Freitas V., Pina F. Natural and Synthetic Flavilyium-Based Dyes: the chemistry behind the color. *Chemical Reviews*. 2021. **122**(1). P. 1416–1481.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00399>
3. Walencik P.K., Choińska R., Gołębiewska E., Kalinowska M. Metal-Flavonoid Interactions – From simple complexes to advanced systems. *Molecules*. 2024. **29**(11). 2573 .
<https://doi.org/10.3390/molecules29112573>
4. Calogero G., Citro I., Sebastianella G.C., Di Marco G., Diniz A.M., Parola A.J., Pina F. A Photoelectrochemical Study of Bioinspired 2-Styryl-1-Benzopyrylium Cations on TiO₂ Nanoparticle Layer for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials*. 2019. **12** (24). 4060 pp.
<https://doi.org/10.3390/ma12244060>
5. 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 pp.

- <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.153487>
6. Оленович Н. Л., Танцюра Г. Ф., Галанець З. Г., Гаврильченко А. І. Синтез і властивості деяких о-діоксихроменолів. *Укр. хім. журн*. 1977. **43**(8). С. 883–884.
 7. Барбалат Д. О. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу : дис. на здоб. наук. ступеня д-ра філ. / Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. Одеса, 2021. 148 с.
 8. Wei G., Yu B. Isoflavone glycosides: synthesis and evaluation as A-Glucosidase inhibitors. *European Journal of Organic Chemistry*. 2008. **18**. P. 3156–3163.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200800239>
 9. Xiao Z.-P., Shi D.-H., Li H.-Q., Zhang L.-N., Xu C., Zhu H.-L. Polyphenols based on isoflavones as inhibitors of *Helicobacter pylori* urease. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2007. **15**(11). P. 3703–3710.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.045>

REFERENCES

1. Chebotaryov O.M., Toporov S.V., Snigur D.V., Barbalat D.O. 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium derivatives: synthesis, properties and analytical applications (review). *Visn. Odes. nac. univ., Him*. 2021. **26**(2): 73–88.
doi: 10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829. (in Ukrainian)
2. Cruz L., Basilio N., Mateus N., De Freitas V., Pina F. Natural and Synthetic Flavilyium-Based Dyes: the chemistry behind the color. *Chemical Reviews*. 2021. **121**(19): 1416–1481.
doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00399
3. Walencik P. K., Borys M., Kopeć W., Ekiert H. M. Metal-Flavonoid Interactions—From Simple Complexes to Advanced Systems. *Molecules*. 2022. **27**(9): 2573.
doi: 10.3390/molecules27092573
4. Calogero G., Citro I., Sebastianella G.C., Di

- Marco G., Diniz A.M., Parola A.J., Pina F. A Photoelectrochemical Study of Bioinspired 2-Styryl-1-Benzopyrylium Cations on TiO₂ Nanoparticle Layer for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials*. 2019. **12**(24): 4060. doi: 10.3390/ma12244060
5. 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. doi: 10.1016/j.tetlet.2021.153487
 6. Olenovich N.L., Tansyura G.F., Galanets Z.G., Gavrilenko A.I. Synthesis and properties of some o-dioxychromenols. *Ukr. Chem. J*. 1977. **43**(8): 883–884. (in Ukrainian)
 7. Barbalat D.O. Synthesis and chemical-analytical characteristics of new 6,7 dihydroxybenzopyrylium derivatives and their application in combined spectrophotometric methods of analysis : Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa. 2021. 148 p. (in Ukrainian)
 8. Wei G., Yu B. Isoflavone glycosides: synthesis and evaluation as A-Glucosidase inhibitors. *European Journal of Organic Chemistry*. 2008. **18**: 3156–3163. doi: 10.1002/ejoc.200800239
 9. Xiao Z.-P., Shi D.-H., Li H.-Q., Zhang L.-N., Xu C., Zhu H.-L. Polyphenols based on isoflavones as inhibitors of *Helicobacter pylori* urease. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2007. **15**(11): 3703–3710. doi: 10.1016/j.bmc.2007.03.045

Стаття надійшла 10.10.2025.