

СИНТЕЗ МОНО- ТА ДИФЕНІЛ ЗАМІЩЕНИХ САЛІЦИЛОВИХ АЛЬДЕГІДІВ, ВАЖЛИВИХ БІЛДИНГ-БЛОКІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ БАРВНИКІВ ТА БАРВНИКІВ-СЕНСИБІЛІЗАТОРІВ ДЛЯ DSSC

П. В. Тростянко^{*,a}, В. В. Пашко^{†,b}, С. М. Коваленко^{*,c}

^{*}V. N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., Kharkiv, 61022 Ukraine


[†]ТОВ «Донау Лаб Україна», вул. Стратегічне шосе, 16, Київ, 03028, Україна


a) ✉ trostianko.p.v@gmail.com

b) ✉ pashko@dlu.com.ua

c) ✉ kovalenko.sergiy.m@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1333-9375>

 <https://orcid.org/0009-0002-2140-9166>

 <https://orcid.org/0000-0003-2222-8180>

Саліцилові альдегіди становлять інтерес для синтезу великої кількості біологічно активних сполук, ліганд комплексуювачів, флуоресцентних зондів та функціональних барвників-сенсibilізаторів для DSSC тощо.

В даній роботі нами розроблено метод синтезу моно- та дифеніл заміщених саліцилових альдегідів за реакцією крос-сполучення Судзукі-Міяури відповідних бромсаліцилових альдегідів з фенілбороновою кислотою, з метою дослідження можливостей модифікації будови функціональних барвників. Виконано серію експериментів з варіації умов синтезу, заміни розчинників та каталізаторів як при конвекційному нагріванні при атмосферному тиску, так із використанням реактора кондуктивного нагріву з герметичним резервуаром Anton Paar Monowave 50.

В процесі пошуку оптимальних умов проведення реакції приділено велику увагу сучасним вимогам «зеленої хімії». Найкращий результат одержано при проведенні реакції крос-сполучення Судзукі-Міяури бромсаліцилових альдегідів з фенілбороновою кислотою у воді з використанням каталізатора Pd(PPh₃)₄. Цей метод вдалося вдосконалити, використовуючи як каталізатор 10% Pd/C, що має ряд переваг, а саме: більша доступність, простота зберігання та використання, менша вартість та екологічна безпечність. Також каталізатор 10% Pd/C є більш стійким до впливу навколишнього середовища, що дозволило проводити реакції без використання інертної атмосфери в реакторі кондуктивного нагріву з герметичним резервуаром Anton Paar Monowave 50.

Ключові слова: органічний синтез, саліцилові альдегіди, крос-сполучення, реакція Судзукі-Міяури, зелена хімія, екологічно чистий синтез, паладієвий каталізатор, реактор Anton Paar Monowave 50, флуоресцентні барвники, DSSC.

Вступ

Саліцилові альдегіди є відомими білдинг-блоками з великим синтетичним потенціалом, що використовують в синтезі флуоресцентних барвників [1], лігандів комплексуювачів [2], флуоресцентних зондів [3], металевих комплексів барвників-сенсibilізаторів для DSSC [4,5], як вихідні сполуки в синтезі різноманітних похідних кумаринів [6] тощо.

Ефективність барвників-сенсibilізаторів для DSSC тісно пов'язана з довжиною π-спряженого ланцюга. Так, одним з найпоширеніших методів подовження ланцюга π-спряження органічних молекул є використання реакції крос-сполучення Судзукі-Міяури [7]. З метою оптимізації синтетичного шляху, нами було проведено дослідження методів синтезу та модифікації саліцилових альдегідів, як вихідних білдинг-блоків для барвників, що містять кумаринову ланку.

В роботі [8] описано синтез фенілсаліцилових альдегідів за класичною реакцією Судзукі-Міяури, з використанням ацетату паладію та лігандів трифенілфосфіну для каталізу реакції. Відомий також синтез похідних 4-фенілсаліцилового альдегіду, через крос-сполучення проміжної алільної похідної з використанням каталізатора Pd(PPh₃)₄ та подальшим її окисненням до альдегіду [9].

В сучасній органічній хімії активно досліджують можливості “озеленення” реакції Судзукі-Міяури. Так, велику увагу приділяють застосуванню екологічно безпечних розчинників, таких як H₂O, MeOH, EtOH на заміну небезпечних DMF, DXN, THF тощо. Також застосовують більш екологічні та придатні до відновлення та повторного застосування каталізатори, такі як

© Тростянко П. В., Пашко В. В., Коваленко С. М., 2024



[This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0.](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

нанодисперсний паладій на активованому вугіллі [10, 11], складні фторовані паладієві каталізатори, придатні до переробки [12], та методи мікрохвильового синтезу в комбінації з вище наведеними підходами [13].

Матеріали та методи

Вихідні реагенти були придбані у Sigma-Aldrich (USA) та використані без додаткової очистки. Контроль реакцій проведено з використанням тонкошарової хроматографії на пластинках "Sorbfil UV-254" з використанням елюенту етил ацетат-гексан 1:2, v/v. ^1H та ^{13}C ЯМР-спектри були виміряні на Varian Gemini 400 MHz спектрометрі у дейтерованому диметилсульфоксиді ($\text{DMSO-}d_6$) як розчиннику. LC/MS спектри одержані на PE SCIEX API 150EX рідинному хроматографі з УФ детектором (λ_{max} 215 та 254 нм) та колонкою Luna-C18. Елюювання починали водою і закінчували сумішшю ацетонітрил/вода (95:5, v/v) з використанням лінійного градієнта зі швидкістю потоку 0,15 мл/хв і тривалістю циклу аналізу 25 хв.

Реактор кондуктивного нагріву з герметичним резервуаром Anton Paar Monowave 50

Monowave 50 – це реактор для синтезу з конвекційним підгрівом, спеціально створений для навчальних лабораторій та стандартних процедур експериментальної хімії (рис. 1). Цей прилад забезпечує контрольований нагрів до 250°C та контроль тиску до 20 бар, що дозволяє досягти продуктивності мікрохвильового реактора для проведення різноманітних реакцій органічного синтезу [14].

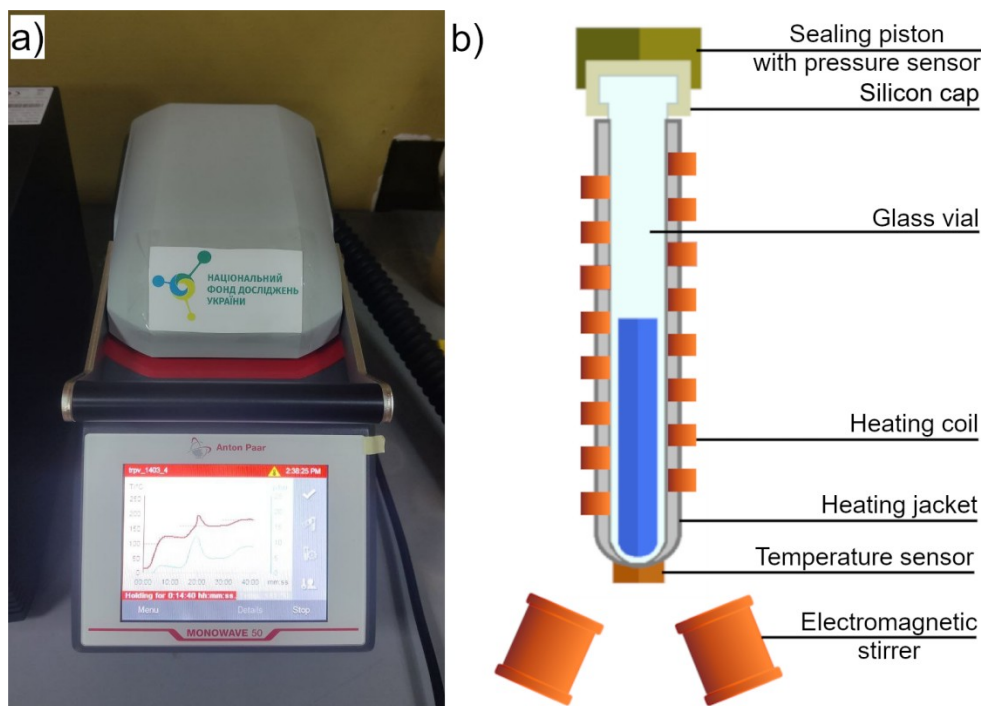


Рис. 1. а) Реактор Anton Paar Monowave 50 з датчиком тиску, б) схематичне зображення пристрою кондуктивного нагріву.

Fig. 1. a) Anton Paar Monowave 50 reactor with a pressure sensor, b) schematic representation of the conductive heating device.

Пристрій кондуктивного нагріву Monowave 50 складається з нагрівальної оболонки, в яку розміщують скляну віалу об'ємом 10 мл, споряджену магнітним якорем та силіконовою кришкою з ПТФЕ прокладкою. Рівномірне нагрівання пристрою відбувається за допомогою спіралі, що регулюється вбудованим датчиком температури, з подальшим охолодженням струмом повітря. Ущільнювальний поршень з вбудованим датчиком тиску забезпечує герметичність реакційного середовища та контроль тиску до 20 бар. Пристрій оснащений системою електромагнітів для перемішування середовища до 1200 RPM.

Реактор має ряд переваг над аналогами, а саме: програмований покроковий режим нагрівання, незалежність від здатності різних розчинників до поглинання енергії електромагнітного випромінювання, характеризується більшою безпечністю та зручністю у використанні.

Результати та їх обговорення

В даній роботі ми дослідили методи синтезу моно- та дифеніл заміщених саліцилових альдегідів **2a-e** з використанням реактора кондуктивного нагріву з герметичним резервуаром Anton Paar Monowave 50, дотримуючись підходів “зеленої хімії”.

Для синтезу цільових продуктів була використана реакція крос-сполучення Судзукі-Міяури бромпохідних саліцилового альдегіду **1a-e** з фенілбороною кислотою, в присутності паладієвого каталізатора та основи K_2CO_3 (рис. 2) [8].

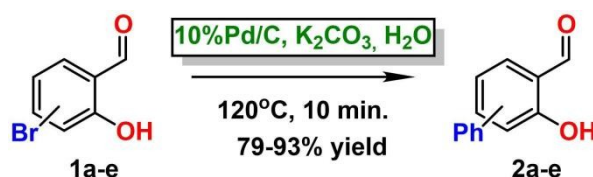


Рис. 2. Схема синтезу моно- та дифеніл заміщених саліцилових альдегідів.

Fig. 2. Scheme of the synthesis of mono- and diphenyl substituted salicylic aldehydes.

Нами проведено серію експериментів з оптимізації умов реакції крос-сполучення, починаючи з підбору параметрів роботи реактора, розчинників для реакційного середовища, каталізатора та температури проведення реакції.

Отже, обрано три температурні програми для застосування у реакторі – повільний нагрів до заданої температури ($T_{\text{макс}} = a$) 100°C ; b) 120°C ; c) 150°C) протягом 5 хв та утримання при цій температурі ще 10 хв. На рис. 3 наведено відповідні профілі температури (червоний графік) та тиску (синій графік). Реактор забезпечує рівномірний нагрів та підтримання температури та тиску без значних стрибків параметрів (незначний перегрів на початку реакції пов’язаний з процесом розчинення/розплавлення реагентів у суміші).

Результати експерименту наведено на рис. 3 та в таблиці 1.

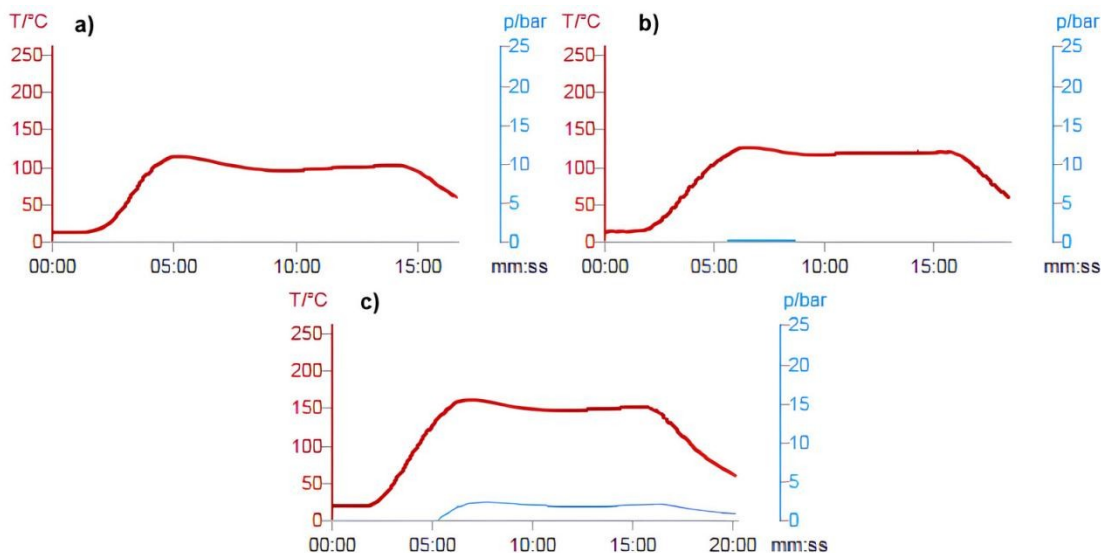


Рис. 3. Профіль температури та тиску зразка реакції у воді а) $T_{\text{макс}} = 100^\circ\text{C}$, t утримання = 10 хв; б) $T_{\text{макс}} = 120^\circ\text{C}$, t утримання = 10 хв; в) $T_{\text{макс}} = 150^\circ\text{C}$, t утримання = 10 хв.

Fig. 3. Temperature and pressure profile of the reaction sample in water а) $T_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$, hold time = 10 min; б) $T_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$, hold time = 10 min; в) $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$, hold time = 10 min.

Таблиця 1. Результати експерименту з синтезу 5-фенілсаліцилового альдегіду **2a**.
Table 1. Results of the experiment on the synthesis of 5-phenylsalicylic aldehyde **2a**.

№	Розчинник	Каталізатор ^{a*}	T, °C	t	Вихід, %	Чистота, % ^{b*}
1	DXN-H ₂ O 10:1	Pd(PPh ₃) ₄	80	12 г	76	99
2	EtOH-H ₂ O 2:1	Pd(PPh ₃) ₄	60	12 г	82	100
3	EtOH-H ₂ O 2:1	10% Pd/C	60	12 г	80	100
4	H ₂ O	Pd(PPh ₃) ₄	80	12 г	74	96
5	H ₂ O	10% Pd/C	80	12 г	71	93
6	H ₂ O	10% Pd/C	к.т.	24 г	60	94
7	DXN-H ₂ O 10:1	Pd(PPh ₃) ₄	120	10 хв	84	99
8	EtOH-H ₂ O 2:1	Pd(PPh ₃) ₄	120	10 хв	94	100
9	H ₂ O	Pd(PPh ₃) ₄	100	10 хв	89	100
10	H ₂ O	Pd(PPh ₃) ₄	120	10 хв	96	100
11	H ₂ O	10% Pd/C	120	10 хв	92	100
12	H ₂ O	10% Pd/C	150	10 хв	90	100

^{a*} кількість використаного каталізатора – 1мг на 500мг вихідної сполуки, що відповідає $7,57 \cdot 10^{-3}$ % mol. Pd(0) для Pd(PPh₃)₄, та $3,78 \cdot 10^{-2}$ % mol. для 10% Pd/C.

^{b*} чистоту зразка визначали за результатом LC/MS спектроскопії після очистки методом флеш-хроматографії, елюент хлороформ.

За результатами проведеної серії експериментів, було визначено, що при проведенні реакції в класичних умовах використання каталізатора Pd(PPh₃)₄ дає дещо кращий результат за 10% Pd/C, але в надкритичних умовах ця різниця майже нівелюється, що надає значну перевагу останньому у зв'язку з екологічною безпечністю, значно нижчою вартістю, придатністю до переробки та повторного використання.

Підвищена температура реакції дозволяє ефективно використовувати воду як розчинник через часткову розчинність у ній саліцилових альдегідів та їх відносно низьку температуру плавлення (36 – 102°C).

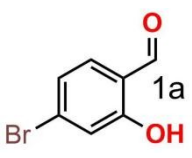
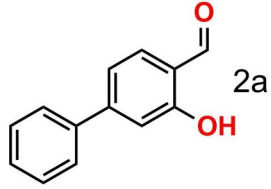
В свою чергу, підвищення температури вище 120°C не покращує результати синтезу, окрім теоретичної можливості скоротити тривалість реакції, втім це не значно зменшує загальні витрати часу на проведення експерименту.

Запропонований нами варіант реакції крос-сполучення фенілсаліцилових альдегідів не потребує використання каталізаторів міжфазного переносу, наприклад, таких як додецилсульфат натрію [11], тетра-н-бутиламмоній бромід [12] тощо, що суттєво покращує екологічність процесу та відповідає принципам зеленої хімії.

Каталізатор 10% Pd/C, у протилежність від фосфінових комплексів Pd(II) та Pd(0), є достатньо стійким до умов реакційного середовища, що дозволяє не використовувати прийнятну для реакції Судзукі-Міяури атмосферу аргону, втім отримувати продукти з кращими виходами та чистотою.

Подальший синтез сполук **2a-e** було проведено за умов, наведених в п.11 таблиці 1, визначеними нами як оптимальних (таблиця 2).

Таблиця 2. Результати синтезу моно- та дифеніл заміщених саліцилових альдегідів **2a-e**.
Table 2. Results of the synthesis of mono- and diphenyl substituted salicylic aldehydes **2a-e**.

№	Вихідна сполука	Продукт	Вихід, %	Чистота, %
2a			92	100

2b			93	98
2c			83	92
2d			79	90
2e			89	97

Умови реакції: 10% Pd/C (1 мг), K₂CO₃ (**2a-d**: 1.5 екв., **2e**: 3 екв.), PhB(OH)₂ (**2a-d**: 1.2 екв., **2e**: 2.4 екв.), H₂O, 120°C, 10 хв.

Висновок

Нами розроблено ефективний метод синтезу моно- та дифеніл заміщених саліцилових альдегідів **2a-e** за реакцією крос-сполучення Судзукі-Міяури бромпохідних саліцилового альдегіду **1a-e** з фенолбороною кислотою з використанням реактора Anton Paar Monowave 50. Умови проведення реакції було оптимізовано з урахуванням принципів “зеленої хімії”, з використанням відносно екологічно безпечного каталізатора 10% Pd/C, основи K₂CO₃ та дистильованої води як розчинника. Зазначені сполуки можуть бути використані для синтезу різноманітних функціональних речовин, включно флуоресцентних барвників та барвників-сенсбілізаторів для DSSC з кумариною ланкою.

Експериментальна частина

Загальна методика синтезу сполук **2a-e**.

Бромсаліциловий альдегід **1a-e** (500 мг), K₂CO₃ (**2a-d**: 1.5 екв., **2e**: 3 екв.), PhB(OH)₂ (**2a-d**: 1.2 екв., **2e**: 2.4 екв.) та 4 мл дистильованої H₂O внесли у віалу на 10 мл G10, спорядили комплектним магнітним PTFE якорем, додали каталізатор 10% Pd/C (1 мг), та закрили силіконовою кришкою з PTFE септою. Віалу поставили у нагрівальний пристрій реактора. Реакційну суміш повільно нагріли до 120°C протягом 5 хв та утримували при цій температурі протягом 10 хв. По закінченню реакції провели контрольний аналіз методом ТШХ. Реакційну суміш перенесли в ділильну лійку, нейтралізували оцтовою кислотою до нейтрального середовища та екстрагували три рази по 10 мл хлороформу. Органічний шар поєднали, екстрагували один раз 50 мл дистильованою водою та 30 мл насиченим розчином хлориду натрію. Органічний шар посушили над безводним сульфатом натрію та концентрували на роторному випаровувачі. Очистку проводили методом флеш-хроматографії, елюент — градієнт н-гексан-хлороформ.

3-Гідрокси-[1,1'-біфеніл]-4-карбальдегід (2a). Вихід 92%, білі гольчаті кристали, T_{пл} = 71-72°C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.87 (s, 1H), 10.27 (s, 1H), 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.72

– 7.64 (m, 2H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.40 (m, 1H), 7.31 – 7.22 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 193.07, 162.05, 143.98, 139.20, 131.71, 128.81, 127.73, 126.79, 121.64, 120.64, 114.66. $[\text{MH}]^+ m/z = 199.1$.

4-Гідрокси-[1,1'-біфеніл]-3-карбальдегід (2b). Вихід 93%, жовтий порошок, $T_{\text{пл}} = 72-73^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.70 (s, 1H), 10.32 (s, 1H), 7.92 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1H), 7.69 – 7.50 (m, 2H), 7.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 194.37, 162.41, 142.58, 132.94, 131.59, 131.44, 128.81, 127.73, 127.54, 120.63, 118.61. $[\text{MH}]^+ m/z = 199.0$.

3-Гідрокси-[1,1'-біфеніл]-2-карбальдегід (2c). Вихід 83%, світло-жовтий смолистый осад, $T_{\text{пл}} = 35-36^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 11.65 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 9.81 (s, 1H), 7.68 – 7.59 (m, 1H), 7.54 – 7.41 (m, 5H), 7.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 192.77, 162.33, 139.68, 137.38, 133.50, 128.97, 128.75, 128.00, 122.26, 118.97, 117.28. $[\text{MH}]^+ m/z = 199.0$.

2-Гідрокси-[1,1'-біфеніл]-3-карбальдегід (2d). Вихід 79%, жовтий смолистый осад, $T_{\text{пл}} = 37-38^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 11.36 (s, 1H), 10.09 (s, 1H), 7.81 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H), 7.60 – 7.53 (m, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 1H), 7.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 193.23, 157.68, 139.37, 132.80, 132.25, 129.51, 128.07, 127.95, 127.75, 121.38, 121.02. $[\text{MH}]^+ m/z = 199.0$.

4'-Гідрокси-[1,1':3',1''-терфеніл]-5'-карбальдегід (2e). Вихід 89%, жовтий порошок, $T_{\text{пл}} = 101-102^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 11.33 (s, 1H), 10.17 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.48 (td, $J = 7.7, 2.3$ Hz, 4H), 7.44 – 7.34 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 195.27, 158.09, 141.33, 139.44, 134.57, 133.63, 131.70, 129.37, 129.18, 128.79, 128.06, 128.04, 127.86, 127.11, 120.73. $[\text{MH}]^+ m/z = 275.0$.

Подяка

Роботу виконано за фінансової підтримки НДР МОН України, державний реєстраційний номер 0122U001485.

References

1. Saumya Jos, N.R. Suja. Chiral Schiff base ligands of salicylaldehyde: A versatile tool for medical applications and organic synthesis-A review. *Inorg. Chim. Acta* **2023**, *547*, 121323. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121323>
2. Manoj Kumar, Atresh Kumar Singh, Alok Kumar Singh, Rajesh K. Yadav, Satyam Singh, Atul P. Singh, Amit Chauhan. Recent advances in 3d-block metal complexes with bi, tri, and tetradentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and its derivatives: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *488*, 215176. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215176>
3. H. F. Xie, C. Yu, Y. L. Huang, H. Xu, Q. Zhang, X. Sun, X. Feng, C. Redshaw. A turn-off fluorescent probe for the detection of Cu^{2+} based on a tetraphenylethylene-functionalized salicylaldehyde Schiff-base. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 1500-1506. <https://doi.org/10.1039/C9QM00759H>
4. Srivastava, Devyani, Kociok-Köhn, Gabriele, Gosavi, Suresh W., Sharma, Vinod K. Copper(ii) and cobalt(iii) Schiff base complexes with hydroxy anchors as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *RSC Adv.* **2023**, *13*, 9046-9054 <https://doi.org/10.1039/D3RA00344B>
5. Yong Tian, Kaixuan Wang, Houpeng Zhang, Xianming Wu, Chaofan Zhong. Novel polymeric metal complexes of salicylaldehyde schiff base derivative being used for dye sensitizer. *Tetrahedron* **2022**, *113*, 132756 <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132756>
6. Lončarić, Gašo-Sokač, Jokić, Molnar. Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives from Different Starting Materials. *Biomolecules* **2020**, *10* (1), 151. <https://doi.org/10.3390/biom10010151>
7. He, J., Liu, Y., Gao, J., Han, L. New D–D– π -A triphenylamine–coumarin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16* (7), 1049–1056. <https://doi.org/10.1039/C6PP00410E>

8. Das, S. G., Doshi, J. M., Tian, D., Addo, S. N., Srinivasan, B., Hermanson, D. L., Xing, C. Structure–Activity Relationship and Molecular Mechanisms of Ethyl 2-Amino-4-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-6-phenyl-4H-chromene-3-carboxylate (sHA 14-1) and Its Analogues. *J. Med. Chem.* **2009**, 52 (19), 5937–5949. <https://doi.org/10.1021/jm9005059>
9. Minutolo, F., Bellini, R., Bertini, S., Carboni, I., Lapucci, A., Pistolesi, L., Macchia, M. Monoaryl-Substituted Salicylaldoximes as Ligands for Estrogen Receptor β . *J. Med. Chem.* **2008**, 51 (5), 1344–1351. <https://doi.org/10.1021/jm701396g>
10. Aktoudianakis, E., Chan, E., Edward, A. R., Jarosz, I., Lee, V., Mui, L., Dicks, A. P. “Greening Up” the Suzuki Reaction. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85 (4), 555. <https://doi.org/10.1021/ed085p555>
11. Alshammari, H. M., Aldosari, O. F., Alotaibi, M. H., Alotaibi, R. L., Alhumaimess, M. S., Morad, M. H., Adil, S. F., Shaik, M. R., Islam, M. S., Khan, M., Alwarthan, A. Facile Synthesis and Characterization of Palladium@Carbon Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Coupling Reactions. *Applied Sciences* **2021**, 11 (11), 4822. <https://doi.org/10.3390/app11114822>
12. Ang, J. W. J. Integrating Green Chemistry into Teaching Laboratories: Aqueous Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction Using a Recyclable Fluorous Precatalyst. *J. Chem. Educ.* **2021**, 98 (1), 203–207. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00072>
13. Vargas, B. P., Rosa, C. H., Rosa, D. da S., Rosa, G. R. “Green” Suzuki-Miyaura cross-coupling: An exciting mini-project for chemistry undergraduate students. *Educ. Quim.* **2016**, 27 (2), 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.11.006>
14. D. Obermayer, D. Znidar, G. Glotz, A. Stadler, D. Dallinger, C. O. Kappe. Design and Performance Validation of a Conductively Heated Sealed-Vessel Reactor for Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11788–11801. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02242>

Надіслано до редакції 06.11.2024

Прийнято до друку 19.12.2024

P. V. Trostianko*, V. V. Pashko†, S. M. Kovalenko*. Synthesis of Mono- and Diphenyl Substituted Salicylic Aldehydes, Important Building Blocks for the Synthesis of Fluorescent Dyes and Dyes-Sensitizers for DSSC

*V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022, Kharkiv, Ukraine

†Donau Lab Ukraine LLC, Stratehichne Hwy 16, Kyiv, 03028, Ukraine

Salicylic aldehydes are of interest for the synthesis of many biologically active compounds, ligands, fluorescent probes and functional dyes-sensitizers for DSSCs, etc.

In this work, we have developed a method for the synthesis of mono- and diphenyl substituted salicylic aldehydes by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of the corresponding bromosalicylaldehydes with phenylboronic acid, in order to study the possibilities of modifying the structure of functional dyes. A series of experiments were performed on the variation of synthesis conditions, replacement of solvents and catalysts both under conditions of convection heating at atmospheric pressure and using a conductive heating reactor with a sealed vessel Anton Paar Monowave 50.

In the process of searching for optimal reaction conditions, great attention was paid to the modern requirements of "green chemistry". The best result was obtained by carrying out the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of bromosalicylaldehydes with phenylboronic acid in water using the Pd(PPh₃)₄ catalyst. This method was improved by using 10% Pd/C as a catalyst, which has a number of advantages, namely: greater availability, ease of storage and use, lower cost and environmental safety. Also, the 10% Pd/C catalyst is more resistant to environmental influences, which allowed the reactions to be carried out without the use of an inert atmosphere in a conductive heating reactor with a sealed tank Anton Paar Monowave 50.

Keywords: organic synthesis, salicylaldehydes, cross-coupling, Suzuki-Miyaura reaction, green chemistry, eco-friendly synthesis, palladium catalyst, Anton Paar Monowave 50 reactor, fluorescent dyes, DSSC.

Received 06.11.2024

Accepted 19.12.2024

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 43 (66), 2024