

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

СОКОЛОВСЬКИЙ ДЕНИС АНДРІЙОВИЧ

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
_____ Г.М. Розанцев
« ____ » _____ 2024 р.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНИЙ КАТАЛІЗ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ В
ПРИСУТНОСТІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ САЛЕНУ

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:

Швед О.М., професор кафедри
неорганічної, органічної
та аналітичної хімії
д-р хім. наук, професор

Оцінка: _____ / _____ / _____

(бали за шкалою ЄКТС/за національною шкалою)

Голова ЕК: _____

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Соколовський Д. А. Регіоселективний каталіз ацетолізу епіхлоргідрину в присутності металокомплексів салену. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2024. – 49 с.

Синтезовано та охарактеризовано методами електронної, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії салофен та його комплекси з перехідними металами – Fe(II), Fe(III), Cu(II). Досліджено каталітичну активність отриманих комплексів у реакції ацетолізу епіхлоргідрину. Показано, що лише комплекс салофену з Fe(III) проявляє каталітичну активність. Встановлено нульовий порядок реакції за кислотним реагентом, перший порядок – за каталізатором. Виділено продукти реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою при каталізі комплексом салофену з Fe(III), структуру яких охарактеризовано методом ^1H ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що головним є продукт «нормального» розкриття циклу, мінорним – «аномального» розкриття циклу, співвідношення між якими визначено за спектрами ^1H ЯМР. Визначено, що ферум(III) салофен хлорид є селективним каталізатором розкриття оксиранового циклу.

Ключові слова: епіхлоргідрин, оцтова кислота, металокомплекси салофену, каталіз, регіоселективність.

Табл. 8. Рис. 18. Бібліограф.: 60 найм.

Sokolovsky D. A. Regioselective catalysis of epichlorohydrin acetolysis in the presence of metal salen complexes. Specialty 102 "Chemistry". Vasyl Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2024. – 49 p.

Salophen and its complexes with transition metals – Fe(II), Fe(III), Cu(II) were synthesized and characterized by the methods of electron, IR and NMR spectroscopy. The catalytic activity of the obtained complexes in the epichlorohydrin acetolysis reaction was established. It was shown that only the salophen complex with Fe(III) exhibits catalytic activity. The zero order of reaction is established for the acidic reagent, the first order is established for the catalyst. The products of the reaction of epichlorohydrin with acetic acid catalyzed by the salophen complex with Fe(III) were observed, the structure of which was characterized by ^1H NMR spectroscopy. It was established that the main product is the product of a “normal” ring opening, and the minor product is an “abnormal” ring opening, the relationship between which is indicated in the ^1H NMR spectra. It was determined that iron(III) salophen chloride is a selective catalyst for the opening of the oxirane ring.

Key words: epichlorohydrin, acetic acid, metal complexes, catalysis, regioselectivity.

Tables 8. Fig. 18. Bibliography: 60 items.

ЗМІСТ

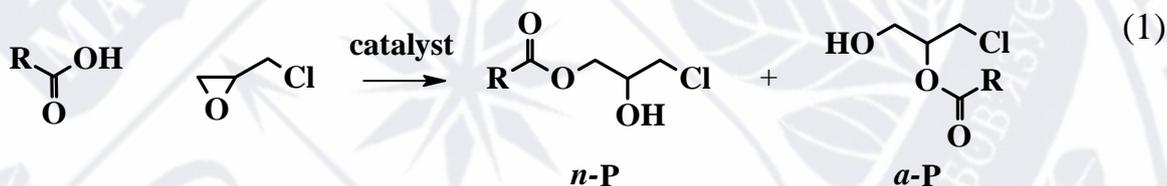
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	6
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1. Синтез саленових лігандів	10
1.2. Комплекси саленів і салофенів з металами головних і побічних підгруп ..	11
1.3. Саленові комплекси як каталізатори реакцій оксиранів.....	15
1.4. Каталіз реакцій розкриття оксиранового циклу кислотами Льюїса	17
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Очистка речовин.....	19
2.2. Синтез салофену.....	20
2.3. Синтез металокомплексів салофену.....	20
2.4. Методика кінетичних досліджень розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою	21
2.5. Методика виділення продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою	21
2.6. Інструментальні методи дослідження.....	22
2.7. Математична обробка даних.....	23
2.8. Техніка безпеки	26
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	29
3.1. Синтез салофену і хелатних комплексів.....	29
3.2. Каталітична активність отриманих металокомплексів	35
3.3. Спектральні характеристики продуктів розкриття оксиранового циклу	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	42
Додаток А	48
Додаток Б	49

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

AcOH	оцтова кислота
<i>a</i> -P	продукт «аномального» розкриття оксирановго циклу
ESIMS	електронна мас-спектроскопія
<i>n</i> -P	продукт «нормального» розкриття оксиранового циклу
RR	резонанс Рамана
λ	довжина хвилі, нм
DMCO	диметилсульфоксид
ЕПР	електронний парамагнітний резонанс
ЕХГ	епіхлоргідрин
ІЧ	інфрачервоний
ТБАБ	тетрабутиламоній бромід
ТГФ	тетрагідрофуран
ТМС	тетраметилсилан
УФ	ультрафіолетовий

ВСТУП

Актуальність теми. Епіхлоргідрин (хлоретилоксиран, ЕХГ) є універсальним синтоном та важливим реагентом в галузі органічного синтезу [1]. Епіхлоргідрин відноситься до сполук з високим синтетичним потенціалом завдяки наявності трьох різних електрофільних атомів карбону та нуклеофільного атома кисню. Ці особливості будови, комерційна доступність речовин у поєднанні з високою реакційною здатністю тричленного оксиранового циклу робить епіхлоргідрини універсальним субстратом для різноманітних перетворень в органічному синтезі [1].



Різниця в реакційній здатності трьох електрофільних атомів карбону була використана в органічному синтезі для отримання різних типів ди- та трифункціональних сполук. Зазвичай, ці реакції мають високу хемо-, регіо- та стереоселективність (у випадку хіральних субстратів або асиметричного каталізу). У ході цих досліджень з'явилася низка ефективних, багаторазових, економічно ефективних і екологічно чистих каталізаторів [2].

Найбільш актуальною є реакція розкриття оксиранового циклу (схема 1). Продуктами цієї реакції є хлоргідринові естери: продукт «нормального» розкриття **n-P** (1-хлор-3-ацетоксіпропанол-2) і продукт «аномального» розкриття **a-P** (1-хлор-2-ацетоксіпропанол-3). Співвідношення продуктів **n-P** і **a-P** має велике значення у цілеспрямованому синтезі, оскільки лише продукт «нормального» розкриття здатний до подальшої циклізації з утворенням гліцидилового естеру, який активно використовується в синтезі епоксидних смол. Шлях перебігу реакції залежить від багатьох факторів, таких як: розчинник, температура, стерична та електронна будова реагенту і каталізатору.

Тому однією із цільових задач хімії оксиранів є оптимізація умов реакції розкриття циклу для підвищення її швидкості та регіоселективності.

Традиційними каталізаторами цього процесу виступають солі четвертинного амонію (R_4NX), проте полімери, які отримують в присутності цих солей, мають низьку молекулярну масу і широкий молекулярно-масовий розподіл. При цьому постає проблема виведення залишків каталізатору з отверділої полімерної маси та їх утилізації, оскільки галогеніди тетраалкіламонію є забруднювачами стічних вод [3].

Перспективними каталізаторами ацетолізу хлорметилоксирану є комплекси металів саленового ряду [4]. Сален – це основа Шиффа, яку легко синтезувати з діамінів та саліцилового альдегіду або його похідних. Ліганди на базі основ Шиффа легко синтезуються та утворюють комплекси з багатьма металами. Завдяки об'ємній структурі каталізатори з лігандами саленового ряду дають змогу істотно підвищити молекулярну масу полімеру, зменшити діапазон молекулярних мас у полімерній суміші, є екологічно безпечними [5].

Мета роботи: синтез металокомплексів на основі салофену та d-металів VIII групи як каталізаторів нуклеофільного розкриття оксиранового циклу, дослідження регіоселективності процесу.

Завдання дослідження:

- Синтезувати металокомплекси салофену (N,N-біс(саліциліден)-1,2-фенілендіаміну);
- Охарактеризувати фізичні і спектральні властивості одержаних комплексів;
- Дослідити каталітичну активність отриманих комплексів у реакції ацетолізу епіхлоргідрину, встановити кінетичний закон реакції, розрахувати константи швидкості процесу;
- Виділити і охарактеризувати методом 1H ЯМР-спектроскопії продукт реакції ацетолізу епіхлоргідрину.

Об'єкт дослідження: металокомплексні каталізатори на основі салофену і d-металлів VIII групи: їх синтез, дослідження каталітичної активності і регіоселективної дії у реакції розкриття оксиранового циклу.

Предмет дослідження: каталіз реакції розкриття циклу епіхлогідрину металокомплексними сполуками саленового ряду.

Методи дослідження: органічний синтез, ІЧ-спектроскопія, ^1H ЯМР-спектроскопія, кінетичні методи, рН-потенціометричне кислотно-основне титрування, статистична обробка результатів.

Наукова новизна дослідження. Вперше досліджено використання стерично ускладнених комплексних сполук на основі лігандів саленового ряду як каталізаторів регіоселективного розкриття циклу епіхлоргідрину. Встановлено співвідношення продуктів «нормального» і «аномального» розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою при каталізі комплексом Fe(III) з салофеном.

Практична значущість. Одержані результати надають можливість вдосконалення промислових процесів одержання мономерів епоксидних смол – продуктів «нормального» розкриття оксиранового циклу.

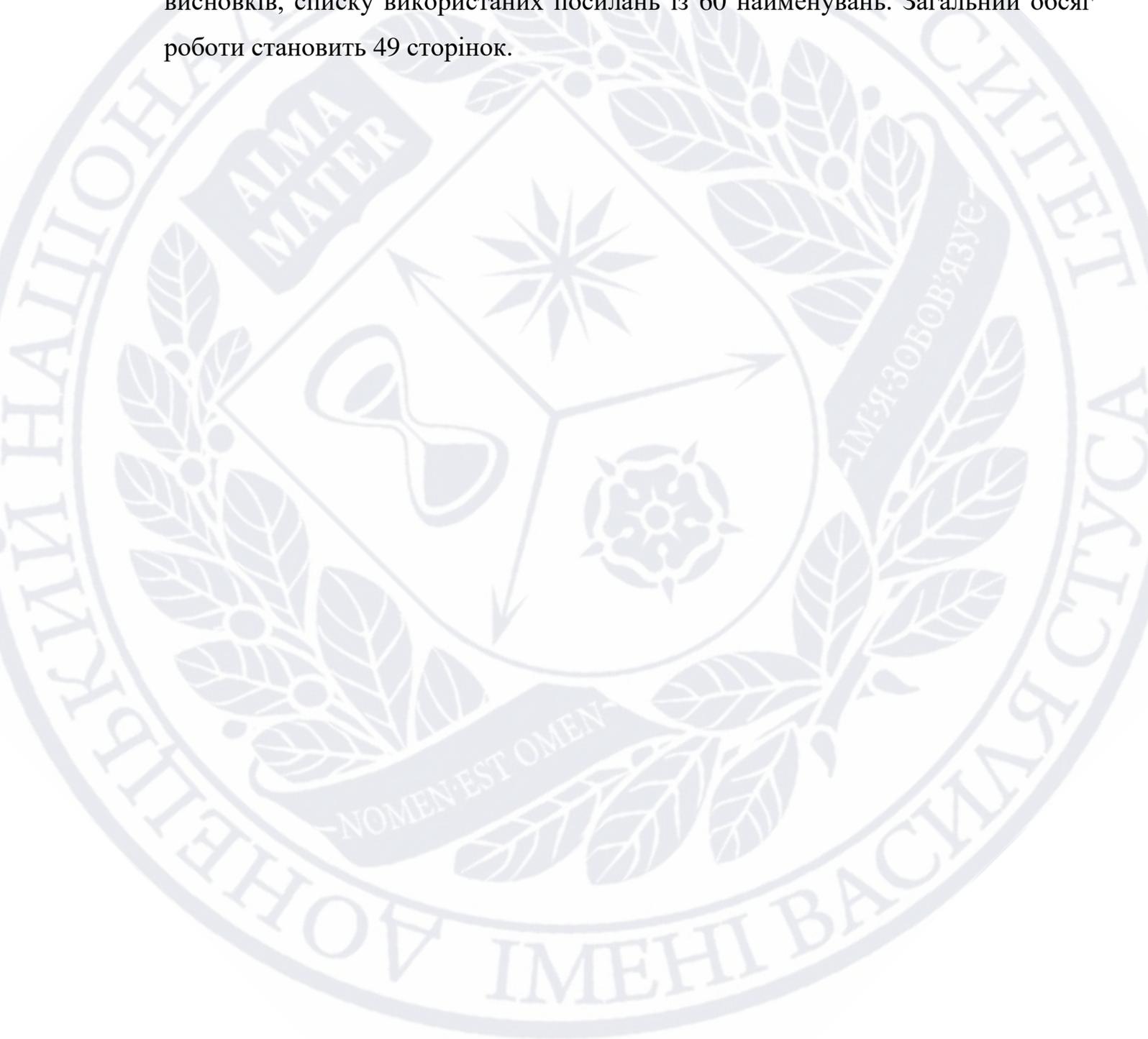
Апробація роботи. Результати дослідження пройшли апробацію на міжнародних наукових конференціях:

1. Соколовський Д. А., Ютілова К. С., Швед О. М. Синтез і каталітична дія хелатних комплексів Co(II) із похідними салофену у реакції 2-(хлорметил)оксирану з оцтовою кислотою. Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 22–24 березня 2023 р., м. Вінниця. Вінниця, 2022. С. 61.

2. Соколовський Д. А., Ютілова К. С., Швед О. М. Синтез і каталітична активність комплексу Cu(II) з салофеном у реакції 2-(хлорметил)оксирану з оцтовою кислотою. Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 19–21 березня 2024 р., м. Вінниця. Вінниця, 2024. С. 96.

3. Соколовський Д. А., Ютілова К. С., Швед О. М., Степанова Д. С. Каталітична активність $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$ у реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою. XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». м. Київ, 15–17 травня 2024 р.

Структура роботи: Магістерська робота складається з вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 60 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 49 сторінок.



1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Синтез саленових лігандів

Саленові ліганди містять тетрадентатний донорний фрагмент N_2O_2 , який зазвичай отримують за допомогою реакції подвійної конденсації між діаміном і двома еквівалентами саліцилового альдегіду (рис. 1.1) [6]. Реакція відбувається в еквімолярному співвідношенні у середовищі киплячого етанолу. В результаті утворюється основа Шиффа, яка випадає в осад і може бути легко виділена.

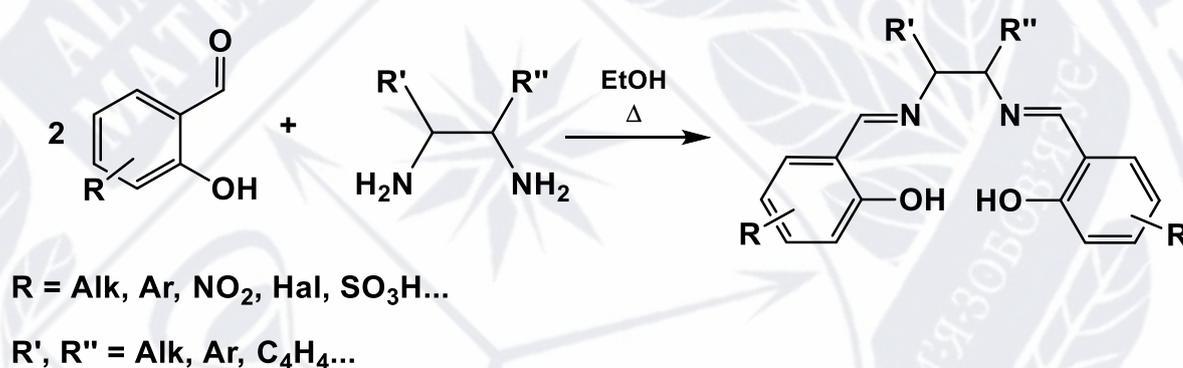


Рисунок 1.1. Схема синтезу саленового ліганду

Рання робота Якобсена та Кацукі [7] привела до відкриття потужних каталізаторів окиснення на основі $Mn(III)$ -центрованих саленових сполук, властивості яких легко змінюються структурними варіаціями в складовій діаміну та/або саліцилальдегіду [8]. У результаті може бути отримана велика різноманітність саленових лігандів, що є цінним набором інструментів для точного налаштування стерички та електронних властивостей. Крім того, відповідний вибір хіральних центрів дає можливість варіювати несиметричне оточення металевого центру.

Основними перевагами застосування гомогенних каталітичних реакційних систем, що включають металокомплекси саленів, є їх спорідненість до різноманітних реакційних систем, економічно доступний синтез та варіативність заміщення, на відміну від інших подібних планарних лігандних структур, таких як порфірини [9].

Перше розроблене покоління саленових лігандів мало симетрію C_2 з двома саліциліденовими фрагментами, що мають однакове положення і тип замісників на ароматичних бічних циклах [10]. Введення у синтез саленових лігандів різноманітних саліцилальдегідів надає змогу певною мірою варіювати властивості ліганду.

Одержання саленових комплексів з двома різними залишками саліцилальдегідів дає змогу розширити діапазон варійованих властивостей. Імобілізація саленових лігандів на гетерогенних і гомогенних носіях дозволяє регенерувати каталітичні системи і, таким чином, надає потенціал для повторного використання в наступних каталітичних реакціях. З такою метою можна використовувати несиметричні саленові ліганди, що містять одну функціональну групу, здатну до імобілізації на носії. Наявність єдиного зв'язку з полімерними [11], дендритними [12] та іншими носіями [13] дозволяє субстратам вільно отримати доступ до каталітичних центрів, що може бути подвійно ускладненим імобілізованими, симетричними похідні салену, що зрештою призводить до зниження швидкості реакції та селективності [14].

1.2. Комплекси саленів і салофенів з металами головних і побічних підгруп

Історично склалося, що самими першими синтезованими металокомплексами салофену стали металокомплекси з центральним атомом алюмінієм. Отримання та хімічний склад частинок $Al(salen)X$ були розглянуті у роботі [15]. Комплекси салену з алюмінієм зручно одержувати комбінуванням хірального або ахірального саленового ліганду з розчинами триалкілалюмінію в апротонному розчиннику при кімнатній температурі (рис. 1.2).



Рисунок 1.2. Загальний синтез комплексів XAl(salen)

При такому підході бажані п'ятикоординатні алкільні похідні салену отримують з дуже хорошими виходами [16,17].

Сполуки Al(salen)X, де X = Cl, можна отримати подібним чином, використовуючи діалкілалюміній хлорид [18]. У цих реакціях HCl може утворюватися як побічний продукт. Тому додавання, як правило, виконується при низьких температурах, щоб уникнути розкладання алюмінієвих саленових комплексів; наявність стерично ускладнених груп в структурі салену може впливати на його вихід і розчинність. Як правило, комплекси, що містять заміщені ароматичні цикли в саленовому ліганді, легко випадають в осад після концентрування розчину. Усі комплекси Al(salen)X є мономерними, з координаційним зв'язком метал – алкіл або метал – галоген.

Утворення бажаного комплексу підтверджують за сигналами ^1H ЯМР. Як правило, для синтезу Al-комплексів використовують AlMe₃ або AlEt₃. Сигнал для метильної групи, сполученої з алюмінієм, можна знайти в діапазоні від –1,3 до –0,98 ppm. Також можна записати ^{27}Al ЯМР. Однак ця можливість не часто використовується. Сполуки Al(salen)X демонструють п'ятикоординатний атом алюмінію. Геометрія координації може бути тригонально-біпірамідальною або квадратно-пірамідальною. Чим жорсткіше структура, тим менш характерна тригонально-біпірамідальна геометрія. Введення замісників у арильний фрагмент не змінює відстань між апікальною алкільною групою та алюмінієм у дуже значній мірі.

Алкільні групи, які займають апікальне положення, можуть бути замінені спиртами шляхом елімінації алканів [19]. Також можливе введення R_3SiOH [17]. Для каталітичних цілей істотною є можливість отримання катіонних сполук $Al(salen)^+$ [20,21]. Протоактивний розчинник, що є основою Льюїса, може індукувати утворення катіонного $Al(salen)^+Cl^-$, починаючи з $Al(salen)Cl$ [21]. Примітно, що хоча цю реакцію може індукувати вода, комплекси $Al(salen)$ стабільні у водному розчині, а хіральні комплекси $Al(salen)$ також можуть дисоціювати.

Окрім металокомплексів салену з алюмінієм як центральним атомом, сполуки феруму також широко досліджені як комплексоутворювачі для лігандів саленового ряду. Ферум відіграє унікальну роль у біологічних системах, оскільки ферменти, що містять ферум, мають вирішальне значення в реакціях перенесення електронів, а також в активації та транспортуванні малих молекул, таких як молекулярний кисень [22, 23,24 ,25].

Незважаючи на подібність між порфірином і саленом, поки що менше уваги приділялося каталітичній ролі комплексів ферум(III)–сален на відміну від широкого інтересу до каталізованої ферум(III)порфірином оксигенації органічних субстратів, що містять гетероатоми [26,27,22,23]. Комплекси ферум(III)–сален, ймовірно, імітують оксигеназну активність ферментів, таких як цитохром P-450, який становить оксигеназу, залучену в біосинтез і метаболізм естрогенів та у відповідь пухлини на антиестрогенну терапію [28]. Оксо(сален)комплекси феруму, утворені з комплексів феруму(III)–сален і PhIO, характеризуються спектральними методами УФ, резонансного Рамана (RR), ЕПР та ESIMS. Вихідний комплекс ферум(III)–сален демонструє характерне поглинання за $\lambda_{max} = 470$ нм.

Утворення оксокомплексу феруму зроблено на підставі наступних експериментальних спостережень: а) колір розчину ферум(III)–салену темніє після додавання PhIO; б) відбувається суттєве зменшення абсорбції та зміщення значення λ_{max} . Резонансні раманівські спектри комплексів ферум(III)–сален і оксо(сален)феруму записують при кімнатній температурі з використанням

збудження при 488 нм (перехід ArO \rightarrow Fe CT). Для вихідного саленового комплексу $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ і його оксокомплексу $[\text{OFe}^{\text{IV}}(\text{salen})]^{*+}$ найбільш інтенсивні смуги RR знаходяться в області між 1000 і 1700 cm^{-1} , яка включає валентні коливання C–O. Цікавим спостереженням у спектрі RR ферумоксокомплексу порівняно з комплексом ферум(III)–сален є те, що спостерігається різке зниження інтенсивності всіх мод в діапазоні 1300, 1400 і 1600 cm^{-1} . У випадку Fe^{III} –порфіринових комплексів зниження інтенсивності пояснюється утворенням катіон-радикалу порфірину [29]. Крім зазначених вище смуг, для ферумоксо комплексу спостерігається слабка низькочастотна смуга при 839 cm^{-1} .

Оксо(сален)титану був створений з використанням перекису водню як кінцевого окислювача [30]. Рентгеноструктурний аналіз комплексу, утвореного титан-саленом і пероксидом водню, показує *цис*-структуру, що відповідає діоксо(сален)титану. Однак у метанольному розчині мономерний $\text{Ti}(\text{salen})$ утворюється шляхом швидкого переходу алкоксиду, і він реагує з перекисом гідрогену або перекисом сечовини, утворюючи відповідні пероксосополики (рис. 1.3):

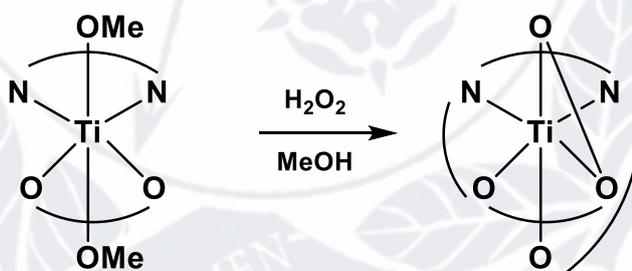


Рисунок 1.3. Схема реакції $\text{Ti}(\text{salen})$ з перекисом гідрогену в середовищі метанолу

Використання комплексів ванадію як окислювачів представляє унікальний інтерес, і ранні роботи в цьому відношенні відкрили нові перспективи використання інших комплексів перехідних металів для зазначених цілей. Оксофункціональні групи оксо-ванадієвих комплексів беруть участь у ряді цікавих реакцій оксоперенесення. Накадзіма та співавтори [31] повідомили про

отримання та характеристику оптично активних комплексів оксо-ванадію (IV) та оксо-ванадію (V) з основами Шиффа (рис. 1.4 (1 і 2)) та вивчили їхні каталітичні властивості.

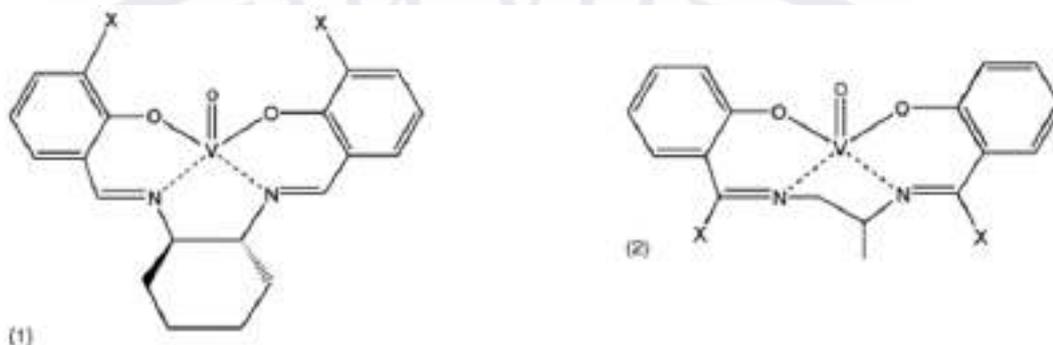


Рисунок 1.4. Оптично активні комплекси оксо-ванадію (IV) та оксо-ванадію (V) з основами Шиффа

Що стосується комплексів хром–сален, то іон Cr(III)–сален легко перетворюється у відповідну форму оксохрому(V) йодозилбензолом в умовах реакції каталітичного процесу [32]. Іон оксохрому(V) був виділений у вигляді монокристала, придатного для рентгенівської кристалографії, після обробки комплексу хром(III)–сален і PhIO з подальшим осадженням діетиловим ефіром і перекристалізацією із суміші ацетонітрилу та хлорбензолу [32].

1.3. Саленові комплекси як каталізатори реакцій оксиранів

Комплекси метал–сален є найбільш універсальними та популярними каталізаторами, що застосовуються в реакціях між вуглекислим газом та оксиранами [33]. Однією з причин їх популярності є легкість синтезу порівняно з порфіринами та той факт, що конденсація попередників діаміну та альдегіду дозволяє прямо модулювати стеричні та електронні властивості металевого каталізатора [34]. Велика кількість можливих структурних комбінацій дозволила розробити велику кількість каталізаторів на основі салофенів, саленів, похідних від бінафтилу, і біметалічних саленових комплексів. Ці комплекси металів вимагають, як і у випадку каталізаторів на основі порфірину та фталоціаніну,

додаткового нуклеофільного співкаталізатора для досягнення високої активності.

Якобсен і його співробітники виявили, що комплекси типу Co(III)–salen є високоефективними каталізаторами для гідролітичного кінетичного розділення рацемічних епоксидів з використанням води як нуклеофілу [35]. Утворення циклічних карбонатів (рис.1.5.) демонструє велику схожість із цією основоположною роботою Якобсена, оскільки відкриття кільця оксирану нуклеофілом/основою Льюїса є необхідним для його реакції з CO₂.

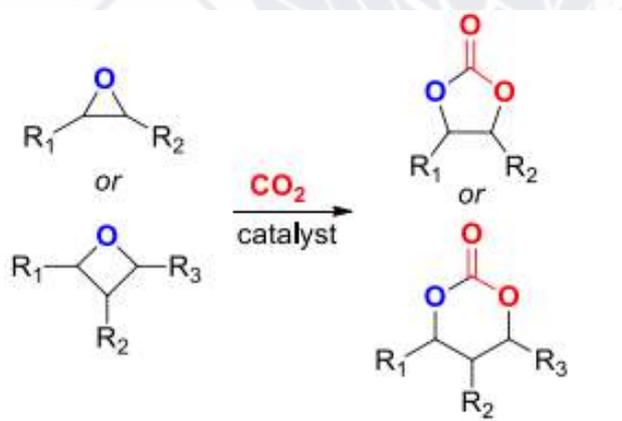


Рисунок 1.5. Синтез циклічних карбонатів з оксиранів і оксетанів

За відсутності будь-якого співкаталітичного нуклеофіла висока активність не може бути досягнута, і утворюються лише слідові кількості циклічного карбонату. Як правило, активність бінарної каталітичної системи може бути збільшена зі збільшенням основності основи Льюїса. У випадку галогенідних нуклеофілів (Cl⁻, I⁻, Br⁻), також здатність відхідної групи та особливості розміру є важливими параметрами, що контролюють реакційну здатність [36].

Для досягнення високої каталітичної ефективності з менш реактивними субстратами, такими як внутрішні епоксиди та оксетани. Як потенційне вирішення цих проблем слід розглянути інші типи каталізаторів. Kleij та ін. [37] розробили бінарну каталітичну систему (рис. 1.6), яка складається з трифенолятного комплексу, що діє як кислота Льюїса, і тетрабутиламоній броміду (ТБАБ) як співкаталізатора.



Рисунок 1.6. Реакція оксиду циклогексену з діоксидом карбону в надкритичних умовах у присутності бінарної каталітичної системи, що складається з амінотрифенолатного комплексу Fe(III)

У цьому випадку вибір співкаталізатора, а також співвідношення між залізним каталізатором і нуклеофільним співкаталізатором мають велике значення, оскільки це контролює активність і селективність [38] реакції, дозволяючи, наприклад, селективне перетворення оксиду циклогексену на або циклічний карбонат, або полікарбонат залежно від співвідношення каталізатор/нуклеофіл.

1.4. Каталіз реакцій розкриття оксиранового циклу кислотами Льюїса

Реакції розкриття циклу часто каталізуються сильними кислотами [39], основами Льюїса або кислотами Льюїса [40]. Незважаючи на те, що сильні кислоти важливі для промисловості, вони, як правило, призводять до низької регіоселективності для розкриття епоксидного кільця зі спиртами [41]. Нещодавно були досліджені основні аміни Льюїса для відкриття циклу за допомогою фенольних нуклеофілів, що продемонструвало, що іммобілізовані третинні аміни можуть бути використані як гетерогенні каталізатори [40]. Ці каталізатори були несумісні з такими субстратами, як епіхлоргідрин, оскільки нуклеофіл може замінювати хлорогрупу, що забезпечує низьку хемоселективність. Важливість цієї реакції спонукала до дослідження використання кислот Льюїса як каталізаторів для цих реакцій. Хоча спирти є слабкими основами Льюїса, які можуть адсорбуватися на кислотних центрах Льюїса, було продемонстровано, що потужні каталізатори, такі як кобальт–сален і кобальт–порфірин, мають високу активність і можуть бути перетворені на гетерогенний каталізатор (рис.

1.7) [42]. Ці катализатори мали тенденцію до дезактивації через втрату протіона, який підтримував кобальт у стані окислення +3, який є каталітично активною формою кобальту (рис. 1.7).

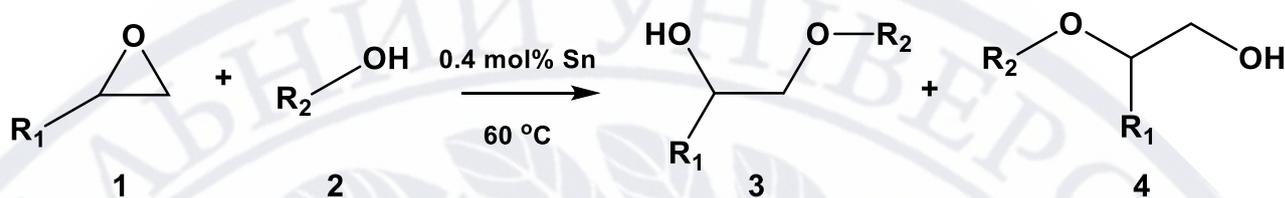


Рисунок 1.7. Реакція розкриття епоксидного циклу, що перетворює кінцевий епоксид (1) на спирт (2) з використанням кислотного катализатора Льюїса (0,4 мол.% кислоти Льюїса – переважно Sn, 60°C) для отримання бета-алкоксиспиртів з етерною групою у кінцевому (3) або другому (4) положенні

Додаткові катализатори включають металеві органічні каркаси (metal-organic framework, MOF), такі як NU-1000, MOF-808 і Fe(BTC) [43]. NU-1000 і MOF-808 можна активувати для цієї реакції шляхом створення дефектів у матеріалі, які можуть обмежити стабільність. Fe(BTC) може каталізувати реакцію без такої активації, але кристалічна структура змінюється під час каталітичного тестування, що може вплинути на повторне використання катализатора. Таким чином, бажано знайти альтернативні кислотні катализатори Льюїса для цієї реакції, які зберігають активність після повторного використання каталітичного матеріалу [44].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Очистка речовин

2.1.1. *o*-Фенілендіамін

o-Фенілендіамін був очищений методом перекристалізації з суміші ізопропанол:вода 1:1 (1 г *o*-фенілендіаміну на 10 мл суміші), а потім з води (1 г *o*-фенілендіаміну на 7 мл води). Отримані кристали фільтрували та висушували на повітрі. $T_{\text{топл}} = 149\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]).

2.1.2. Саліциловий альдегід

В даній роботі використовували промислово вироблений саліциловий альдегід. Для видалення можливих домішок інших гідроксибензальдегідів саліциловий альдегід переганяли за зниженого тиску. $T_{\text{кип}} = 196\text{-}198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $196\text{-}197\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]).

2.1.3. Оцтова кислота

Залишки води з промислово виробленої крижаної оцтової кислоти видаляли кип'ятінням зі зворотним холодильником з безводним CuSO_4 (10 г на 100 мл оцтової кислоти) протягом 1 год, після чого переганяли за атмосферного тиску, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип}} = 117\text{-}118\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]).

2.1.4. Епіхлоргідрин

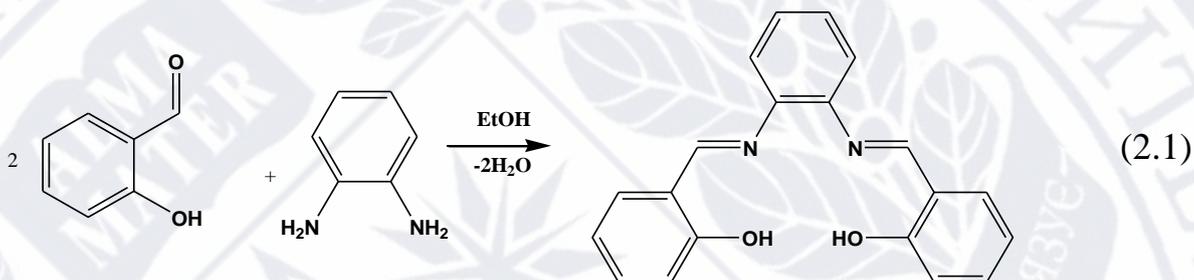
Комерційно доступний епіхлоргідрин сушили над гідроксидом натрію (4 г на 100 мл) протягом доби, після чого двічі переганяли за атмосферного тиску, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип}} = 115\text{-}116\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $116\text{ }^{\circ}\text{C}$), (літ. $=1,18\text{ г/см}^3$ [45]).

2.1.5. Тетрагідрофуран

При тривалому зберіганні у тетрагідрофурані утворюються пероксидні сполуки, що являють вибухонебезпеку. Для видалення пероксидів до 100 мл тетрагідрофурану додавали 15 мл 10%-вого водного розчину сульфіту натрію,

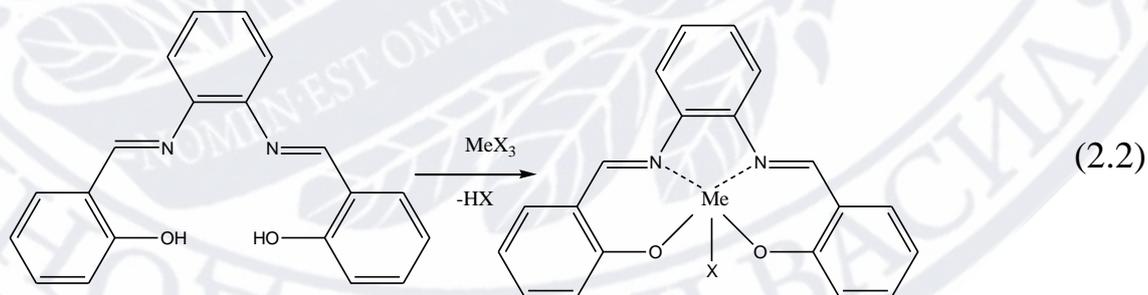
збовтували і відстоювали 20-30 хв. Потім водну фазу відділяли на ділильній воронці, до органічного шару додавали 20-25 г сухого лугу на 100 мл і залишали відстоюватись протягом доби. Далі декантували тетрагідрофуран з лугу і переганяли його на водяній бані над металічним натрієм (4 г на 100 мл) за атмосферного тиску. $T_{\text{кип}} = 65-65,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $66 \text{ }^\circ\text{C}$ [4545]).

2.2. Синтез салофену



Салофен одержували як основу Шиффа. Саліциловий альдегід і *o*-фенілендіамін вводили у реакцію конденсації в еквімолярному співвідношенні (3,4 г *o*-фенілендіаміну і 6,8 мл саліцилового альдегіду) у 20 мл етанолу, суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 3 годин [46]. В результаті утворювалися голки яскраво-оранжевого кольору, який відфільтровували за зниженого тиску, перекристалізували з етанолу (1 г на 10 мл) і висушували на повітрі. $T_{\text{пл}} = 158-160 \text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $159-160 \text{ }^\circ\text{C}$ [46]). Вихід 99,2%.

2.3. Синтез металокомплексів салофену



Синтезований салофен вводили у пряму реакцію комплексоутворення з CuCl_2 , FeSO_4 або FeCl_3 у стехіометричному співвідношенні у середовищі етанолу (15 мл) та кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 2 годин. Осад, що

випав при охолодженні, відфільтровували за зниженого тиску, перекристалізовували з 10 мл етанолу і сушили за атмосферного тиску [47, 48]. $T_{пл} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49].

2.4. Методика кінетичних досліджень розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою

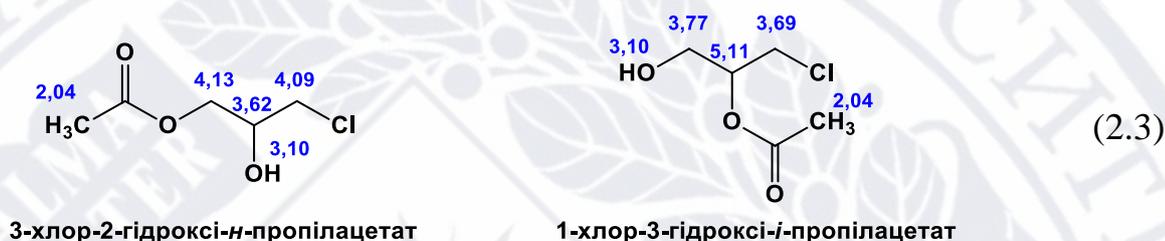
Спостереження за витрачанням оцтової кислоти при ацетолізі епіхлоргідрину за участю металокомплексів на основі салофену проводилося наступним чином.

Кінетичні дослідження проводили у кінетичній колбі (колба Тицького) з двома відростками. До одного з відростків додавали 1 мл розчину каталізатора в ЕХГ або ЕХГ:ТГФ, а до другого відростка додавали 2 мл розчину оцтової кислоти в ЕХГ або ЕХГ:ТГФ [50]. Колбу поміщали в термостат при $(60,0 \pm 0,1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 10 хв. Після цього розчин швидко перемішували, розчин у колбі рівномірно розподіляли між відростками і колбу знову поміщали в термостат. Час перемішування розчину відмічали як початковий момент реакції. Через певний проміжок часу реакцію зупиняли додаванням розчину ізопропанол-вода (1:2) до реакційної суміші при швидкому перемішуванні. Вміст колби кількісно переносили дистильованою водою в комірку для титрування. Залишкову кількість кислоти визначали кислотно-основним рН-потенціометричним титруванням розчином лугу.

2.5. Методика виділення продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою

Продукти реакції ацетолізу ЕХГ (хлоргідринові естери: 3-хлор-2-гідроксі-*n*-пропілацетат і 1-хлор-3-гідроксі-*i*-пропілацетат) отримували в умовах, аналогічних до кінетичних вимірювань. Для цього суміш 100 мл розчину АсОН в ЕХГ або бінарному розчиннику і 50 мл розчину комплексу салофену з Fe(III) в ЕХГ перемішували і поміщали в термостат при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [51]. Час закінчення реакції оцінювали за кінетичним даними витрачання АсОН. По завершенні реакції

відганяли ЕХГ при 50-60 °С під вакуумом, двічі додавали 20 мл ізопропанолу і знову відганяли розчинник під вакуумом. Склад отриманої суміші хлоргідринових естерів досліджували методом ^1H ЯМР-спектроскопії за співвідношенням інтегральних інтенсивностей метинової групи 1-хлор-3-гідроксі-*i*-пропілацетату («аномального» хлоргідринового естеру) та метильної групи, що присутня в обох ізомерах (2.3) [52].



Теоретичні хімічні зсуви в ^1H ЯМР-спектрі (м.ч.), вказані на схемі 2.3, визначені за допомогою програми ACD/ChemSketch [53].

2.6. Інструментальні методи дослідження

2.6.1. ^1H ЯМР-спектроскопія

Спектри ^1H ЯМР синтезованих ліганда і комплексів записані на спектрометрі JEOL ECS з робочою частотою 400 МГц (Техаський технологічний університет, м. Лаббок, США) у дейтерованому хлороформі за температури 20 °С, спектри продуктів ацетолізу ЕХГ – на спектрометрі Bruker 300 з робочою частотою 300 МГц (Інститут органічної хімії, м. Київ) у $\text{DMSO-}d_6$ за температури 20 °С. Хімічні зсуви визначено за шкалою δ від внутрішнього стандарту – тетраметилсилану (ТМС).

2.6.2. ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектри салофену і його комплексів у кристалічному стані були записані на суміщеному ІЧ-Фур'є-спектрометрі “Nicolet iN10” у діапазоні довжин хвиль 500 – 4000 cm^{-1} .

2.6.3. Електронна спектроскопія

УФ-спектри пропускання отриманих продуктів синтезів записані на реєструючому спектрофотометрі SPEKOL 1500 (Analytic Jena AG) у діапазоні довжин хвиль 200 ÷ 800 нм у етанольному розчині з концентрацією $4 \cdot 10^{-5}$ М за кімнатної температури.

2.7. Математична обробка даних

Математична обробка результатів проводилася за допомогою комп'ютерних програм MS Excel та OriginPro 2015. Спостережувані константи швидкості реакції ацетолізу ЕХГ оцінювали за формулами (2.4) і (2.5) [54]:

$$k_{\text{сп}}^0 = \frac{a-(a-x)}{st}, \quad (2.4)$$

$$k_{\text{сп}}^1 = \frac{1}{st} \ln \frac{a}{(a-x)}, \quad (2.5)$$

де $k_{\text{сп}}^0$ – спостережувана константа швидкості першого порядку, с^{-1} ;

$k_{\text{сп}}^1$ – константа швидкості другого порядку, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

a – вихідна концентрація кислотного реагенту, М;

$(a - x)$ – поточна концентрація кислотного реагенту, М;

s – вихідна концентрація хлорметилоксирану, М;

t – час перебігу реакції, с.

Каталітичні константи швидкості визначали графічно за рівнянням [55]:

$$k_{\text{сп}} = k_{\text{н}} + k_{\text{к}}b, \quad (2.6)$$

де $k_{\text{сп}}$ – спостережувана константа швидкості, с^{-1} ;

$k_{\text{н}}$ – константа швидкості некаталітичної реакції, с^{-1} ;

$k_{\text{к}}$ – константа швидкості каталітичної реакції, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

b – концентрація каталізатору, М.

Похибку визначення розрахованих констант (Δk), стандартне відхилення (SD) і коефіцієнт кореляції (r) обчислювали відповідно до рівнянь (2.7-2.9) [56]:

$$\Delta k = \sqrt{\frac{\sum(k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}, \quad (2.7)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(y_i)^2 - A \sum y_i - B \sum x_i y_i}{n-2}}, \quad (2.8)$$

$$r = \frac{n \sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n \sum(x_i)^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum(y_i)^2 - (\sum y_i)^2)}}, \quad (2.9)$$

де \bar{k} – середнє арифметичне визначених констант;

k_i – константа i -го дослїду;

x_i, y_i – змїнні величини регресїйного рївняння $y = A + Bx$ i -го дослїду;

n – число пар значень x_i та y_i ($n > 2$).

Таблиця 2.1. – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,24$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,77$ моль/л) в присутності $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$ (b , моль/л), $60\text{ }^\circ\text{C}$

Час, хв	Вихід, %	$k_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	Час, хв	Вихід, %	$k_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$					
$b = 0,005$			$b = 0,00375$		
60	11,2	0,582	150	32,9	0,515
90	15,6	0,543	302	49,7	0,387
160	31,0	0,607	430	64,3	0,351
270	48,3	0,691	225	42,0	0,439
345	72,8	0,763	360	58,9	0,385
$k_{\text{ср}} = 0,637 \pm 0,089$			$k_{\text{ср}} = 0,415 \pm 0,064$		
0,0025			0,00125		
180	17,5	0,229	960	63,7	1,56E-07
360	34,6	0,226	213	17,0	1,88E-07
977	76,7	0,184	420	28,4	1,59E-07
500	40,5	0,190	1320	77,9	1,39E-07
$k_{\text{ср}} = 0,207 \pm 0,023$			$k_{\text{ср}} = 0,160 \pm 0,020$		

Таблиця 2.2. – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,18$ моль/л) з ЕХГ в ЕХГ ($s = 12,77$ моль/л) та в ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ($s = 6,36$ моль/л) в присутності $[\text{Cu}(\text{salophen})]$ ($b = 0,0025$ моль/л) при $60\text{ }^\circ\text{C}$

Час, хв	Вихід, %	$k_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
Розчинник – ЕХГ		
90	1,2	0,033
183	1,9	0,028
271	3,3	0,029
$k_{\text{ср}} = 0,0309 \pm 0,0025$		
Розчинник – ЕХГ:ТГФ 1:1 об.		
90	1,8	0,094
180	1,4	0,037
270	3,9	0,069
$k_{\text{ср}} = 0,039 \pm 0,087$		

2.8. Техніка безпеки

2.8.1. Епіхлоргідрин

Епіхлоргідрин – отруйна рідина з неприємним запахом. Володіє дратівливою і алергічною дією. Вражає печінку і нирки. Він може проникати через шкіру та викликати набряк легенів. Гранично допустима концентрація (ГДК) в робочій зоні – 1 мг/м^3 , клас небезпеки 2 за ГОСТ 12.1.007-76 [57].

Епіхлоргідрин – легкозаймиста рідина. Пари епіхлоргідрину вибухонебезпечні при змішуванні з повітрям. Температура спалаху становить $26 \text{ }^\circ\text{C}$ у закритому тиглі та $35 \text{ }^\circ\text{C}$ у відкритому тиглі. Температура самозаймання становить $410 \text{ }^\circ\text{C}$.

При роботі з епіхлоргідрином необхідно одягати спецодяг та засоби індивідуального захисту згідно з правилами, затвердженими встановленими нормативними документами. У разі розлиття промислового епіхлоргідрину на підлогу приміщення або транспортного засобу його необхідно негайно видалити, засипавши його сухим піском і промивши забруднені поверхні водою. При попаданні епіхлоргідрину на спецодяг її необхідно негайно замінити. Якщо ЕХГ потрапив на шкірні покриви, то речовину слід змити милом і рясним струменем води.

2.8.2. Луги

Луги здійснюють на організм в основному локальну дію, викликаючи омертвіння (некроз) тільки тих ділянок шкірного покриву, на які вони потрапили. Однак в подальшому організм відчуває загальне отруєння в результаті всмоктування в кров продуктів взаємодії м'язових тканин і лугів [58].

Дія лугів, особливо концентрованих, характерна значна глибина проникнення, оскільки вони розчиняють білок. У зв'язку з цим дуже небезпечно потрапляння лугу в очі: при запізній першій допомозі воно супроводжується повною втратою зору.

Зберігати тверді луги слід у ємностях з поліетилену або в товстостінних широкогорлих скляних банках, щільно закритих пропарафінованими корковими

пробками. Під час приготування розчинів лугів тверді речовини беруть тільки спеціальною ложечкою і ні в якому разі не насипають, тому що пил може потрапити в очі і на шкіру. Після використання ложечку ретельно миють, так як луг міцно пристає до багатьох поверхонь.

При наданні першої допомоги при ураженні лугом необхідно негайно будь-яким предметом видалити присталі до шкіри шматочки лугу і промити уражене місце рясним струменем води. Луг змивається погано, промивання повинно бути тривалим (10-15 хв.) і ретельним.

Для нейтралізації лугу, який проник в пори шкіри, на уражене місце після промивання накладають пов'язку з марлі або ватяний тампон, просочені 5% розчином оцтової кислоти. Через 10 хв. пов'язку знімають, шкіру обмивають, обережно видаляють воду фільтрувальним папером або м'якою тканиною і змащують гліцерином для зменшення больових відчуттів.

Якщо луг потрапив в очі, негайно слід промити їх проточною водою з фонтанчика протягом 15-20 хв. Після цього очі промивати 2% розчином борної кислоти і закапати під повіки альбуцид. Після надання першої допомоги потрібно негайно звернутися до лікаря-окуліста [58].

2.8.3. Кислоти

Розливати кислоти та інші агресивні рідини з бутлів великої місткості у склянки треба за допомогою сифона, використовуючи як джерело тиску гумову грушу, ручний насос або ножну повітродувку [59]. Особливо обережно під тягою треба розливати концентровані кислоти: нітратну, хлоридну та інші димлячі речовини, а також аміак, щоб запобігти отруєнню. Переносити склянки з реактивами треба в плетених кошичках або іншій тарі, що забезпечує зручне й безпечне транспортування. Не можна переносити і навіть піднімати склянки з кислотами та іншими агресивними рідинами, взявши їх тільки за шийку посудини. Доставлені в лаборантську реактиви розміщують у призначених для них місцях зберігання. Не можна наливати гарячі або навіть теплі рідини в товстостінні посудини.

Щоб уникнути опіків порожнини рота і отруєння, забороняється набирати розчини кислот і лугів у піпетку ротом. Для засмоктування цих речовин користуйтеся піпетками з пастами та гумовими грушами.

Розлиті кислоти або луги необхідно негайно засипати піском, нейтралізувати і після цього прибрати. У випадку аварії, коли починає виділятися значна кількість отруйних газів і пари, треба негайно вивести усіх з приміщення і після цього приступити до ліквідації аварійного стану, користуючись протигазом та іншими захисними засобами.

Уражену ділянку шкіри промивають струменем холодної води протягом 10-15 хв. Після промивання на обпечене місце накладають просочену водним 2%-м розчином питної соди марлеву пов'язку або ватний тампон. Через 10 хв. пов'язку знімають, шкіру обмивають, обережно видаляють вологу фільтрувальним папером або м'якою тканиною і змащують гліцерином для зменшення больових відчуттів.

При попаданні крапель кислоти в очі їх промивають проточною водою протягом 15 хв. і після цього - 2%-ним водним розчином питної соди. Після цього потерпілого відправляють до лікувальної установи.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Синтез салофену і хелатних комплексів

Регіоселективність реакції асиметричних оксиранів з карбоновими кислотами може бути контрольована за допомогою різних факторів реакційної системи. Одним з найбільш доступних способів є стеричний контроль реакції шляхом введення об'ємних груп і фрагментів у субстрат або каталізатор [1, 15].

Традиційні каталізатори, такі як солі четвертинного амонію або третинні аміни, забезпечують регіоселективність близько 80-85% за продуктом «нормального» розкриття циклу. У той же час відомо, що в інших реакціях оксиранів, такі як розширення циклу за рахунок приєднання CO₂ [4, 5] або аміноліз [10, 12], для підвищення селективності успішно застосовуються об'ємні хелатні комплекси з основами Шиффа, зокрема, саленового ряду. У цій роботі оцінена можливість застосування комплексів перехідних металів із саленовими лігандами як каталізаторів ацетолізу епіхлоргідрину.

На першому етапі дослідження було синтезовано салофен і металокомплекс на його основі з катіонами металів: купруму, феруму(II) та феруму(III).

Салофен був отриманий реакцією конденсації фенілендіаміну з саліциловим альдегідом в спиртовому розчині етанолу. Дану суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 3 годин. В результаті синтезу продукт було отримано у вигляді яскраво-оранжевих коротких голок.

Для отримання металокомплексів до отриманого ліганда салофену додавали розчини солей відповідних перехідних металів (CuCl₂, FeSO₄, FeCl₃) в етанолі і кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 2 годин (рис. 3.1).

В результаті синтезу були отримані комплекси купруму, феруму(II) та феруму(III) з салофеном у вигляді чорних блискучих голок, коричневого і темно-бурого аморфних порошоків відповідно.

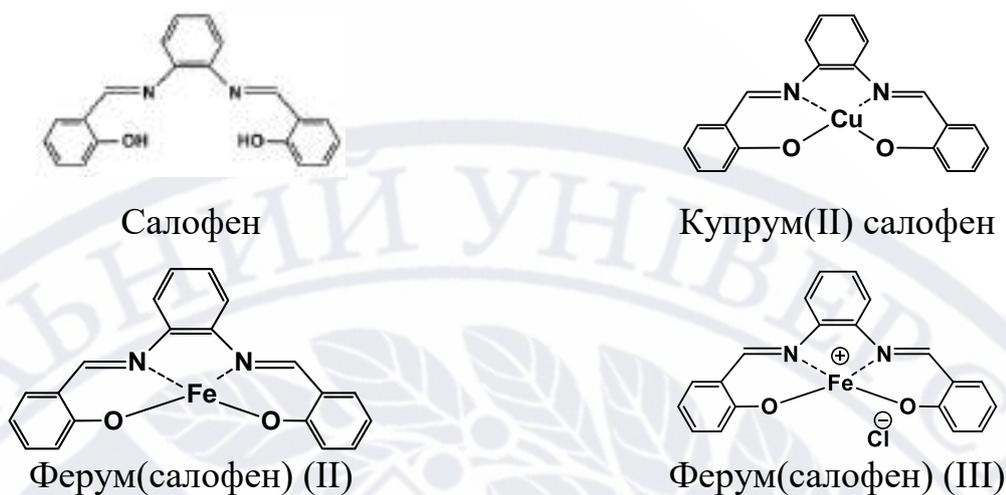


Рис. 3.1. Структури салoфену і його комплексів з *d*-металами

Варто зазначити, що комплекс з ферумом(III) є зарядженим і сполучений з аніоном хлору іонним зв'язком, на відміну від нейтральних комплексів з ферумом(II) та купрум(II). Вихід продуктів становив для комплексу купруму(II) 21,0 %, феруму(II) – 18,3 %, феруму(III) – 78,0% від теоретично можливого.

Для отриманого ліганду і металокомплексів були отримані спектри ^1H ЯМР у розчиннику ДМСО- d_6 з внутрішнім стандартом тетраметилсиланом (рис. 3.2 – 3.3, Додаток А).

З літератури відомо [46], що у спектрі салoфена мають спостерігатися три групи сигналів: сигнал протонів ароматичних груп (12H, m, $\delta = 7,65\text{--}6,94$ м.ч.), протонів іміногрупи (2H, s, $\delta = 8,55$ м.ч.), протонів фенольних гідроксигруп (2H, s, $\delta = 13,07$ м.ч.).

У спектрі комплексу салoфену з металом (рис. 3.2, 3.3) зникає синглет фенольних груп, у яких відбувається заміщення зв'язку O–H на зв'язок O–Me, що підтверджує утворення комплексу салoфену у результаті його взаємодії з солями відповідних перехідних металів.

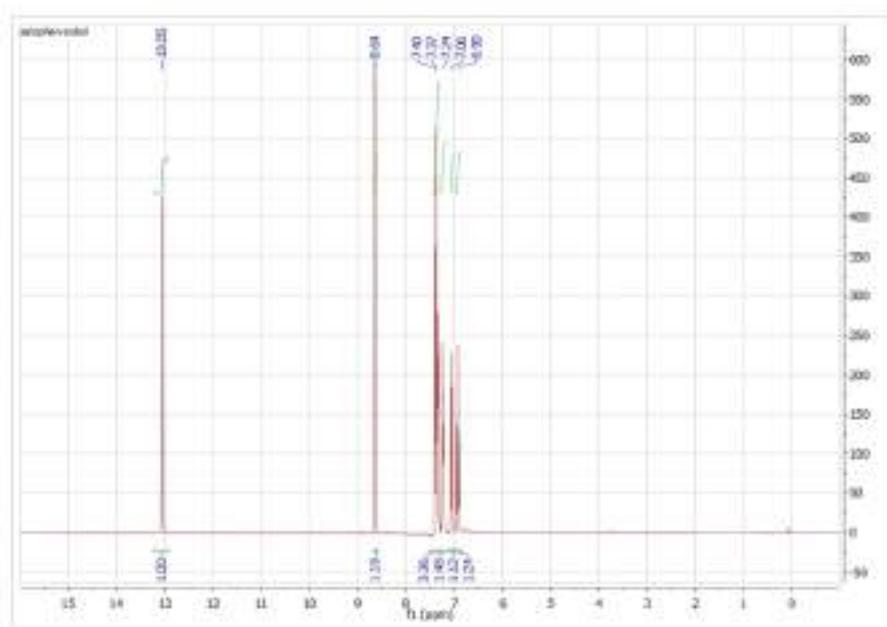


Рисунок 3.2. Спектр ^1H ЯМР синтезованого салофену, внутрішній стандарт – тетраметилсилан, розчинник – $\text{DMCO-}d_6$, Bruker 300, 300 МГц

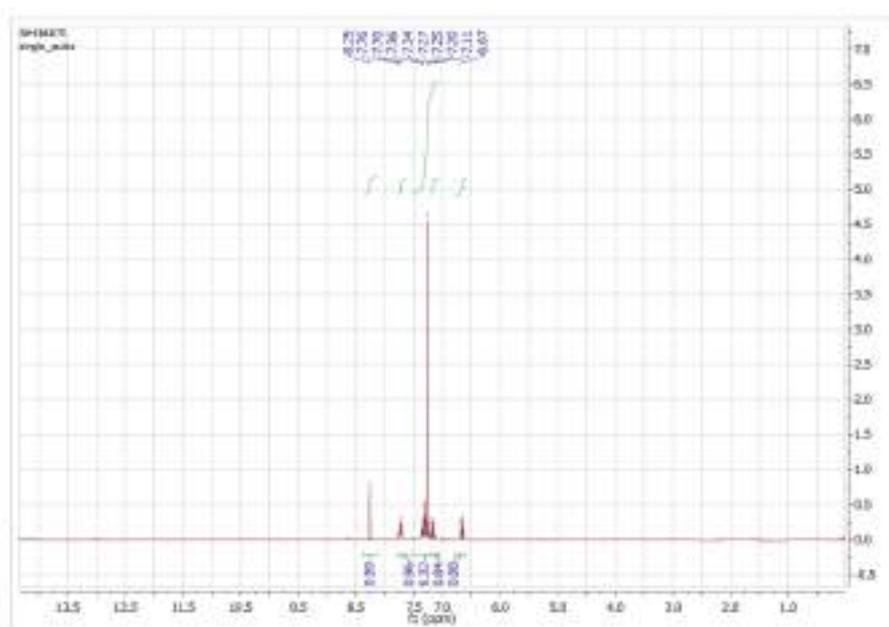


Рисунок 3.3. Спектр ^1H ЯМР синтезованого $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$, внутрішній стандарт – тетраметилсилан, розчинник – $\text{DMCO-}d_6$, Bruker 300, 300 МГц

Для отриманих комплексів були отримані електронні спектри (рис. 3.4 – 3.5). Положення максимумів та мінімумів (λ_{max} і λ_{min} , відповідно) у спектрі поглинання наведені у табл. 3.1.

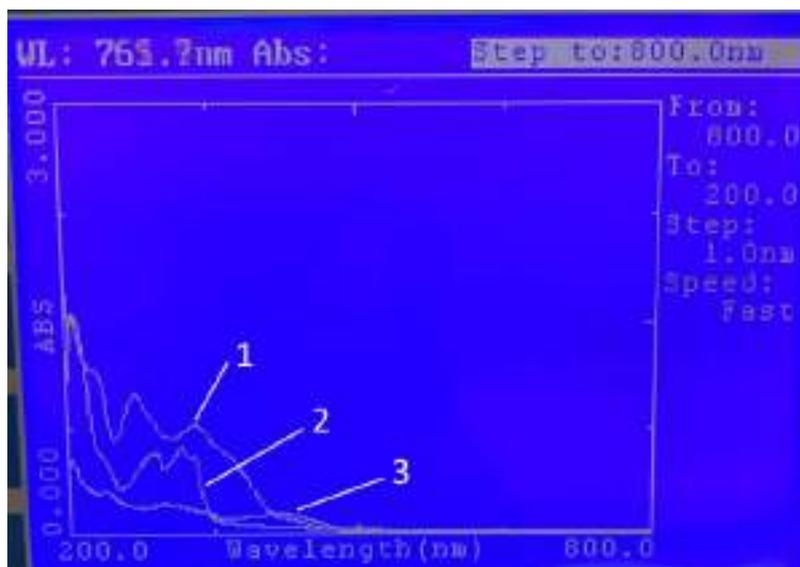


Рисунок 3.4. УФ-спектр етанольних розчинів, $C = 4 \cdot 10^{-5}$ М: 1 – салофен, 2 – [Fe(salophen)], 3 – [Cu(salophen)]



Рисунок 3.5. УФ-спектр [Fe(salophen)]Cl в етанолі, $C = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Згідно з отриманими даними, наведеними на рис. 3.3 – 3.4 та в табл. 3.1, положення поглинання досліджуваних речовин знаходяться приблизно в одній оптичній області, що підтверджує будову отриманих сполук. Їх різна інтенсивність пояснюється наявністю різних центральних атомів, які координують ці сполуки.

Таблиця 3.1. – Положення максимумів та мінімумів поглинання смуг в УФ-спектрі (λ , нм) синтезованих сполук у етанольних розчинах, $C = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Речовина	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\min 1}$	$\lambda_{\max 2}$	$\lambda_{\min 2}$	$\lambda_{\max 3}$	$\lambda_{\min 3}$
Салофен	332	305	273	425	230	-
Fe(II)salophen	316	300	286	255	-	-
Cu(II)salophen	420	358	298	275	238	-
Fe(III)salophen	310	284	263	242	235	212

Характер одержаних спектрів узгоджується із літературними даними щодо електронних спектрів комплексів феруму та купруму з ароматичними основами Шиффа (рис. 3.6) [49].

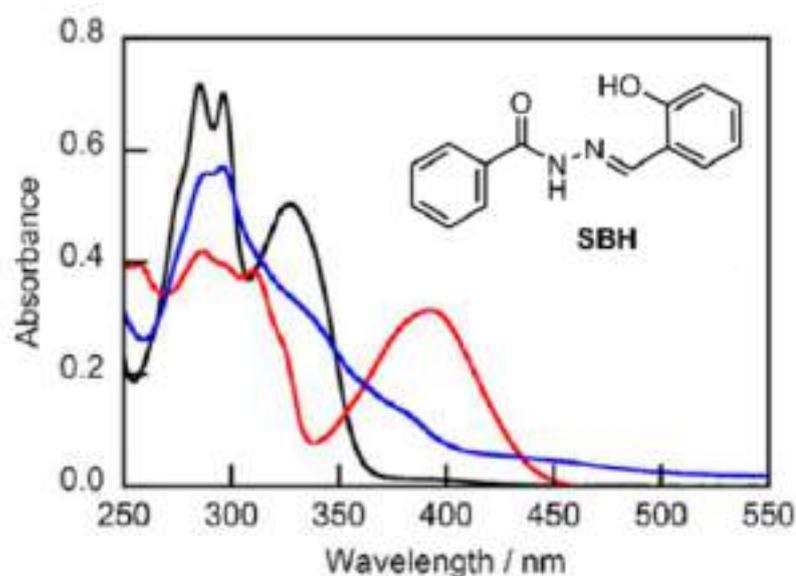


Рисунок 3.6. Спектри поглинання в УФ та видимому діапазоні для SBH (чорний), комплексу Fe-SBH (синій) і комплексу Cu-SBH (червоний), $C = 3,3 \cdot 10^{-5}$ М у метанолі [49]

В експериментальних спектрах (рис. 3.4–3.5) спостерігається батохромний зсув смуги поглинання при $\lambda_{\max} \approx 300$ нм для комплексів купруму(II), феруму(II) і феруму(III) з салофеном, причому цей зсув має найбільше значення для сполуки [Cu(salophen)]. Подібну закономірність доповідають автори роботи [49] також для комплексів з Fe(II) і Cu(II) (рис. 3.6).

Також для отриманих продуктів були одержані ІЧ-спектри (рис. 3.7 – 3.8). максимумів поглинання смуг (ν , cm^{-1}) у спектрі поглинання наведені у табл. 3.2.

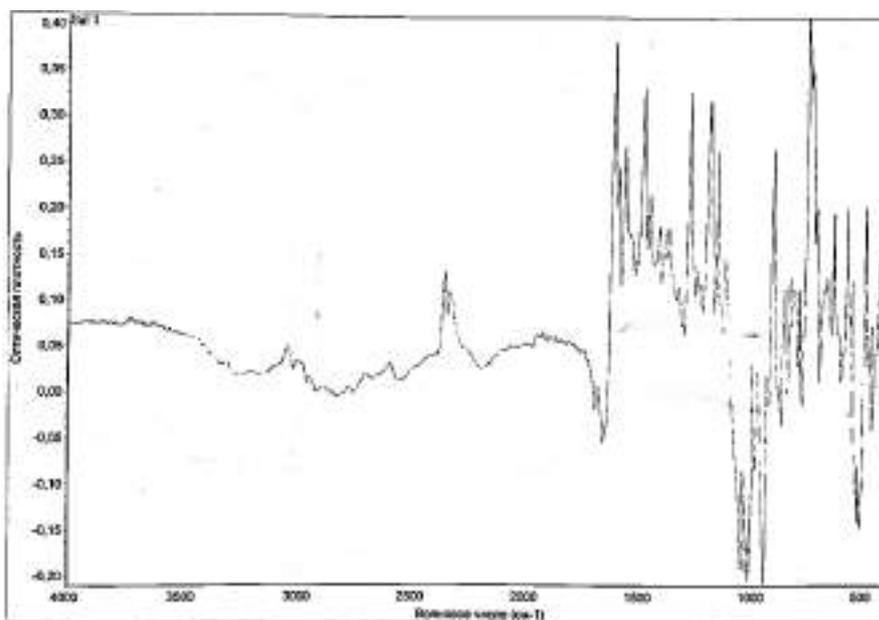


Рисунок 3.7. ІЧ-спектр салофену, ІЧ Фур'є-спектрометрі «Nicolet iN10» у діапазоні довжин хвиль 500 – 4000 cm^{-1}

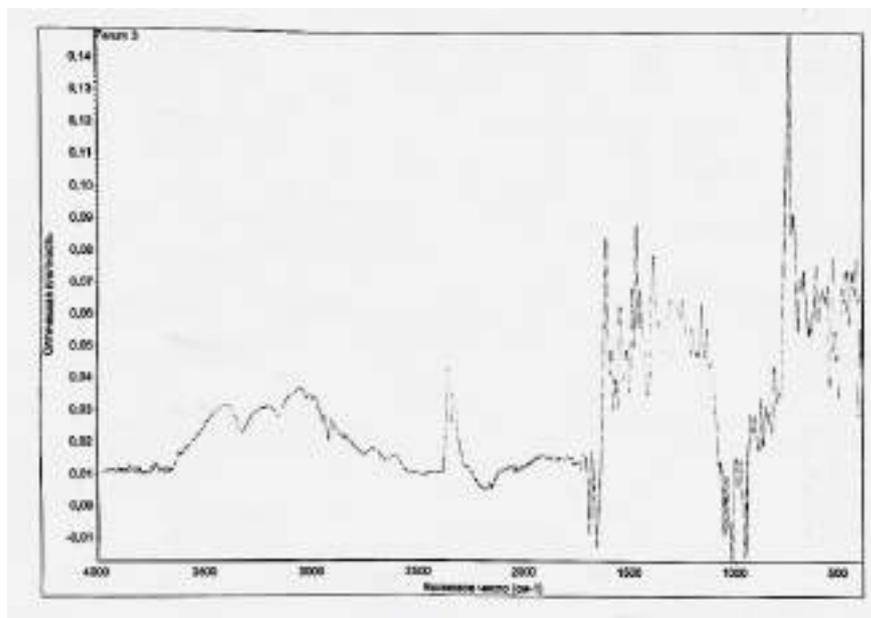


Рисунок 3.8. ІЧ-спектр металокомплексу $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$, ІЧ Фур'є-спектрометр «Nicolet iN10» у діапазоні довжин хвиль 500 – 4000 cm^{-1}

З одержаних ІЧ-спектрів ліганду салофену і металокомплексів на його основі (рис. 3.6-3.7, додаток Б) видно, що максимумами поглинання смуг підтверджують будову отриманих речовин і є майже ідентичними між собою.

Таблиця 3.2. Положення максимумів поглинання смуг в ІЧ-спектрі (ν , cm^{-1}) і віднесення спостережуваних коливань до функціональних груп продуктів синтезу

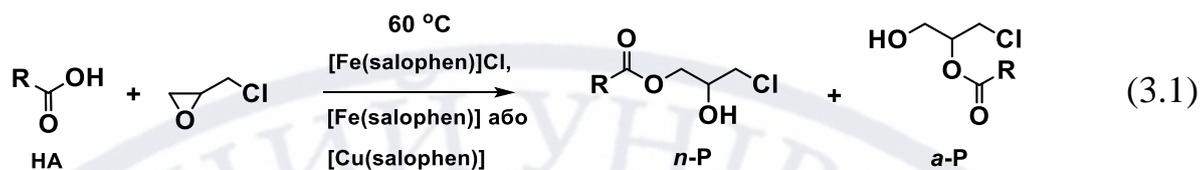
Речовина	ν	Група
Салофен	3500-3400 ш 3080, 3060, 3030 2370 1600, 1500 1230 740	ν_{OH} $\nu_{\text{CH(AR)}}$ $\nu_{\text{C=N}}$ $\nu_{\text{C=C(AR)}}$ $\nu_{\text{C-O}}$ $\nu_{\text{CH(AR)}}$
[Fe(salophen)]Cl	3080, 3050, 3030 2350 1600, 1550, 1450 1220 750с	$\nu_{\text{CH(AR)}}$ $\nu_{\text{C=N}}$ $\nu_{\text{C=C(AR)}}$ $\nu_{\text{C-O}}$ $\nu_{\text{CH(AR)}}$
[Fe(salophen)]	3090, 3050 2260с 1580, 1500, 1450 1110 750с	$\nu_{\text{CH(AR)}}$ $\nu_{\text{C=N}}$ $\nu_{\text{C=C(AR)}}$ $\nu_{\text{C-O}}$ $\nu_{\text{CH(AR)}}$
[Cu(salophen)]	3080, 3070, 3060 2260с 1600, 1580, 1500, 1470 1230 750с	$\nu_{\text{CH(AR)}}$ $\nu_{\text{C=N}}$ $\nu_{\text{C=C(AR)}}$ $\nu_{\text{C-O}}$ $\nu_{\text{CH(AR)}}$

У спектрах виявлено сигнали, що відносяться до коливань зв'язків С–Н, О–Н, С–О, С=N). Подібні результати також отримали автори роботи [43] для комплексу з ферум (ІІІ) (смуги поглинання: $\nu(\text{O-H})$: 3414; $\nu(\text{C=N})$: 1614; $\nu(\text{C-O})$: 1290).

3.2. Каталітична активність отриманих металокомплексів

Синтезовані комплекси були введені у реакцію епіхлоргідрину з оцтовою кислотою з метою визначення їх каталітичної активності у цьому процесі (3.1).

Первинною задачею кінетичного експерименту є встановлення порядку реакції за оцтовою кислотою та каталізатором. Для вирішення цієї задачі було



досліджено ацетоліз епіхлоргідрину в присутності комплексів салофену з перехідними металами у різні проміжки часу.

Кінетичні залежності поточної концентрації оцтової кислоти від часу для всіх реакційних серій «оцтова кислота – хлорметилоксиран – купрум салофен / ферум (III) салофен хлорид / ферум (II) салофен» мають пряму лінійний характер ($r = 0,9662 \div 0,9769$ для комплексу з ферум(III) салофен хлорид, для комплексу купрум салофен $r = 0,6152 \div 0,6424$), що вказує на нульовий порядок реакції за кислотою у випадку металокомплексу ферум (III) салофен хлорид і купрум салофен. На рис. 3.5 наведено графічні залежності витрачання оцтової кислоти в часі для реакції у присутності металокомплексу ферум (III) салофен при різній концентрації металокомплексу (від $5 \cdot 10^{-3}$ до $1,25 \cdot 10^{-3}$), на рис 3.9 наведено графічні залежності витрачання оцтової кислоти в часі для реакції у присутності металокомплексу купруму(II) з салофеном.

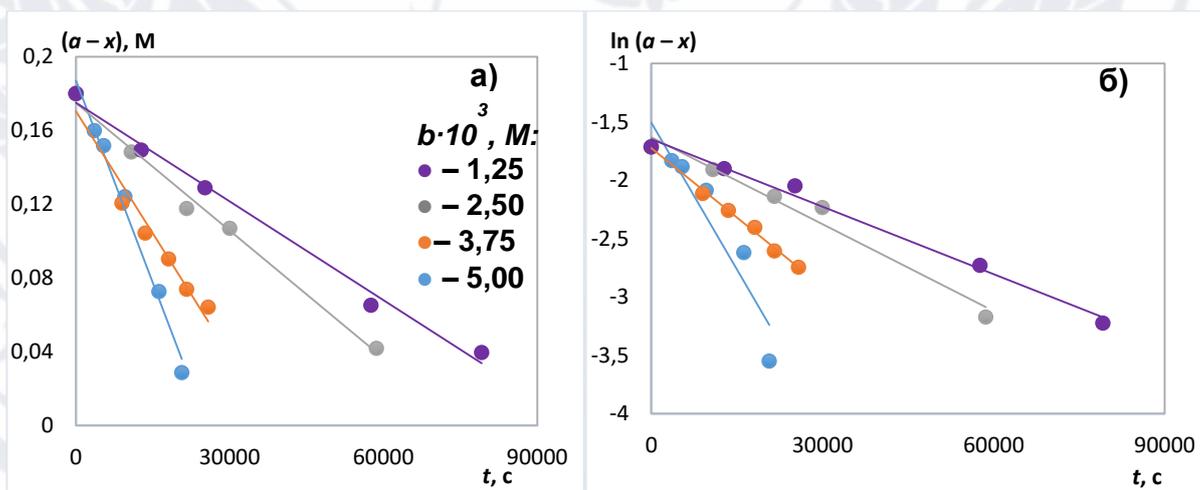


Рисунок 3.9. Кінетичні залежності реакції AcOH ($a = 0,2 \text{ M}$) з епіхлоргідринном ($s = 12,7 \text{ M}$) при каталізі $\text{Fe}(\text{salophen})\text{Cl}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$: а) поточної концентрації кислоти ($a - x$), M , від часу t , c , $r = 0,983 \div 0,996$; б) натурального логарифму ($a - x$) від часу t , c , $r = 0,946 \div 0,986$

Для реакції хлорметилоксирану з оцтовою кислотою в присутності різних металокомплексів салофену було розраховано константи швидкості реакції з урахуванням надлишку субстрату і першого порядку реакції за кислотою. Каталітичні константи швидкості розраховані за залежністю спостережуваних констант швидкості від концентрації каталізатора (рис. 3.10).

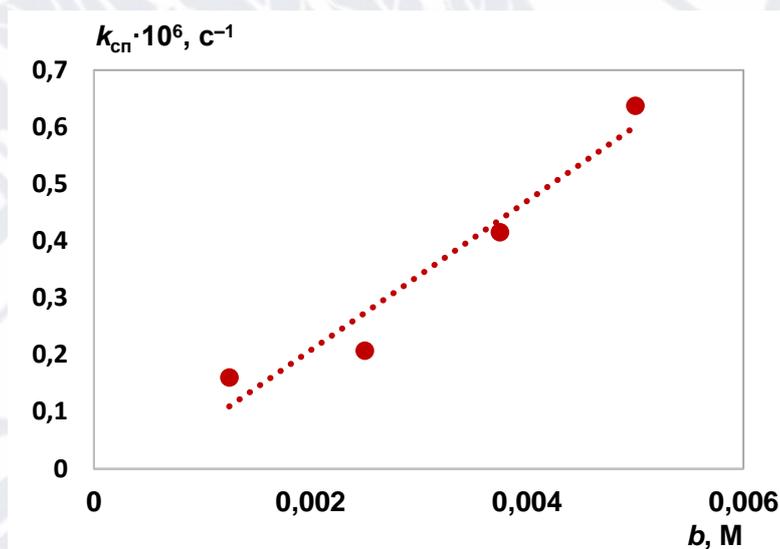


Рисунок 3.10. Залежність спостережуваних констант швидкості ($k_{\text{сп}}, \text{c}^{-1}$) реакції оцтової кислоти ($a = 0,2 \text{ M}$) з ЕХГ ($s = 6,36 \text{ M}$) від концентрації Fe(III)salophen ($b = 0,00125 \div 0,00500 \text{ M}$) у ЕХГ, $60 \text{ }^\circ\text{C}$; $r = 0,969$

Таблиця 3.4. – Кінетика реакції АсОН ($a = 0,272 \text{ M}$) з епіхлоргідрином ($s = 12,7 \text{ M}$) при каталізі Fe(III)salophen ($b \cdot 10^3 = 1,25 \pm 5,00 \text{ M}$) та Cu(salophen) ($b \cdot 10^3 = 2,5 \text{ M}$), $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Me(salophen)	b	$k_{\text{сп}} \cdot 10^6$	$k_{\text{к}} \cdot 10^4$
Fe(III)salophen	0,00125	$0,160 \pm 0,020$	$1,31 \pm 0,24$
	0,0025	$0,207 \pm 0,023$	
	0,00375	$0,4158 \pm 0,064$	
	0,005	$0,637 \pm 0,089$	
Cu(salophen)	0,0025	$0,0309 \pm 0,0025$	$0,123 \pm 0,010$

За величинами каталітичних констант і часу напівперетворення показано, що каталітична активність ферум(салофен) хлориду є вищою, ніж для металокомплексного каталізатора купрум салофену, так як при утворенні комплексу з тетрадентатним салофеном катіон феруму перебуває у dsp^2 -гібридизації (квадрат), має можливість для перетворення на d^2sp^3 -гібридизацію та здатний переносити як електрофільні частинки, так і нуклеофільні.

При утворенні комплексу катіоном Cu він знаходиться в sp^3 -гібридизації (викривлений тетраedr) і не має можливостей для перенесення нуклеофільних частинок, оскільки має лише зайняті орбітали.

Але при порівнянні з традиційними каталізаторами досліджуваної реакції, металокомплекси салену все ж таки трохи уступають їм. Про це свідчать дані про спостережувальні та каталітичні константи реакції ацетолізу епіхлоргідрину традиційними каталізаторами (табл. 3.5) [60].

Таблиця 3.5. – Кінетика реакції $AcOH$ ($a = 0,2$ М) з епіхлоргідрином ($s = 12,7$ М) при каталізі $Fe(III)salophen$ ($b = 0,005$ М) та традиційними каталізаторами ($b = 0,005$ М), 60 °С

Каталізатор	$k_{сп} \cdot 10^6$	$k_k \cdot 10^4$
$[Fe(salophen)]Cl$	$0,637 \pm 0,089$	$1,31 \pm 0,24$
Et_4NCl [60]	$0,830 \pm 0,060$	$1,66 \pm 0,12$
Et_4NBr [60]	$1,21 \pm 0,04$	$2,42 \pm 0,08$
Bu_4NI [60]	$1,18 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,04$

Проте, використання металокомплексів салену як каталізаторів досліджуваної реакції залишається доцільним, так як вони є більш безпечнішими та відповідають усім аспектам зеленої хімії.

3.3. Спектральні характеристики продуктів розкриття оксиранового циклу

Оскільки хелатні комплекси саленових лігандів з перехідними металами проявляють регіоселективність в інших реакціях оксиранів [4, 7, 12], важливою задачею дослідження була оцінка впливу каталітично активного комплексу [Fe(salophen)]Cl на співвідношення продуктів розкриття оксиранового циклу.

Співвідношення естерів *n-P* та *a-P* було встановлено за допомогою методу ^1H ЯМР-спектроскопії за співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів метинового CH-протона та сумарною інтенсивністю протонів CH_3 -групи (рис. 3.11). Належність отриманих спектрів до відповідних продуктів реакції підтверджена даними розрахунку хімічних зсувів у програмному комплексі ACD/ChemSketch:

«Нормальний» продукт (*n-P*), δ , ppm: 2,04 (s, 1H, CH_3), 3,62 (m, 1H, CH), 4,09 (d, 2H, CH_2Cl), 4,13 (d, 2H, CH_2).

«Аномальний» продукт (*a-P*), δ , ppm: 2,04 (s, 1H, CH_3), 5,11 (m, 1H, CH), 3,69 (d, 2H, CH_2Cl), 3,77 (d, 2H, CH_2).

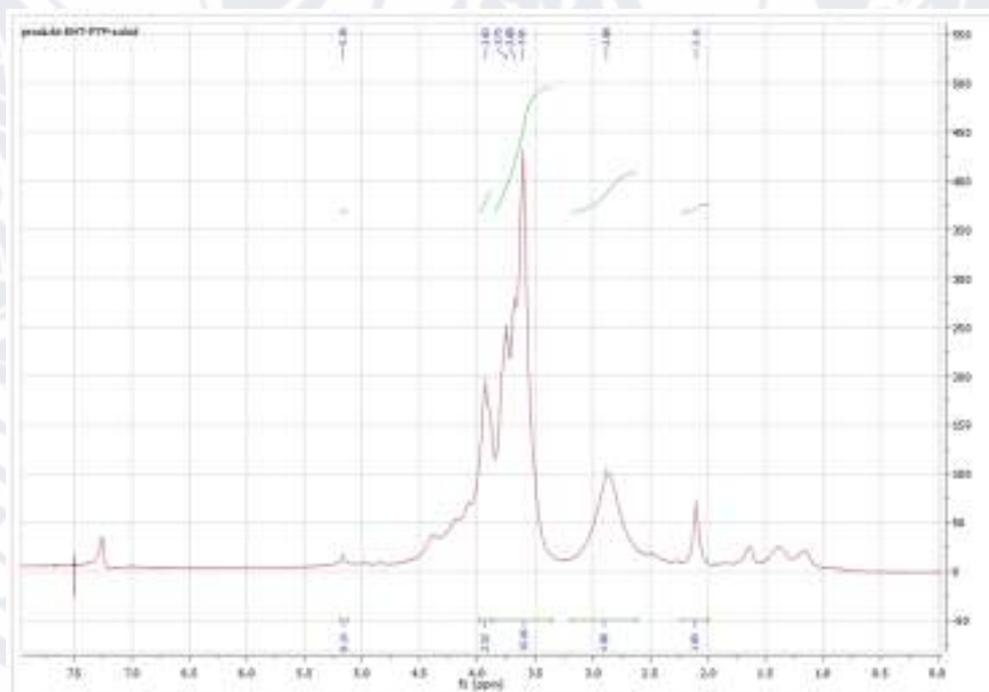


Рисунок 3.11. Спектр ^1H ЯМР продукту реакції ацетолізу епіхлоргідрину в присутності металокомплексів салену, Bruker 300, 300 МГц

Для виділеного на глибоких ступенях конверсії продукту реакції (3.1) отримано спектр ^1H ЯМР, що містить сигнали, які відповідають як «нормальному», так і «аномальному» продукту розкриття циклу:

«Нормальний» продукт (***n-P***), каталізатор – $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$, ^1H ЯМР (300 МГц Bruker 300), розчинник – ЕХГ, δ , ppm: 2,09 (s, 1H, CH_3), 3,63 (m, 1H, CH), 4,06 (d, 2H, CH_2Cl), 4,20 (d, 2H, CH_2).

«Аномальний» продукт (***a-P***), каталізатор – $[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$, ^1H ЯМР (300 МГц Bruker 300), розчинник – ЕХГ δ , ppm: 2,09 (s, 1H, CH_3), 3,69 (d, 2H, CH_2Cl), 3,74 (d, 2H, CH_2), 5,04 (m, 1H, CH).

Таблиця 3.6. – Вихід продукту «аномального» розкриття оксиранового циклу (η (***a-P***)) у реакції ацетолізу ЕХГ у присутності каталізаторів іонної природи у розчинниках різної полярності

$T, ^\circ\text{C}$	Каталізатор	$\eta, \%$	
		ЕХГ	ЕХГ:ТГФ
60	$[\text{Fe}(\text{salophen})]\text{Cl}$	–	13,3
60 [51]	Et_4NBr	15,8	15,4
	Et_4NI	12,1	–
	Bu_4NI	11,3	11,1
80 [51]	LiOAc	14,9	–
	NaOAc	15,6	–
	KOAc	14,8	–
	$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	8,1	–

Показано, що в досліджуваній реакції ацетолізу ЕХГ при каталізі ферум(III) салофен хлоридом, вихід естеру ***n-P*** є вищим або співрозмірним з таким при каталізі солями четвертинного амонію та ацетатами лужних металів. Таким чином, ацетоліз ЕХГ в присутності металокомплексів на основі салену є регіоселективною реакцією.

ВИСНОВКИ

За результатами синтезу салофену і його комплексів з *d*-металами, дослідження каталітичної активності одержаних комплексів стосовно ацетолізу епіхлоргідрину і їх впливу на регіоселективність процесу:

1. Синтезовано і охарактеризовано металокомплекси салену з солями металів як FeCl_3 , CuCl_2 та FeSO_4 .
2. Підтверджено будову отриманих комплексів методами ^1H ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопією.
3. Досліджена каталітична активність синтезованих комплексів у реакції ацетолізу епіхлоргідрину. Порядок реакції у випадку металокомплексу з ферум (III) за кислотою – нульовий, в той час як комплекси з купрум(II) та ферумом (II) практично не проявляють каталітичної активності.
4. Виділено і охарактеризовано продукт ацетолізу епіхлоргідрину. Методом ^1H ЯМР-спектроскопії доведено утворення нормального і аномального продуктів реакції, встановлено співвідношення утворених естерів. Показано, що комплекс салофену з ферум(III) є регіоселективним каталізатором досліджуваної реакції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Singh G. S. et al. Epihalohydrins in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*. 2012. No 113. P. 1441–1498.
2. U.S. Department of Health and Human Services, Secretary Kathleen Sebelius, 12th Report on Carcinogens. 2011.
3. Yan Z., Hu Y., Du C., Deng J., Wang K., Luo G. Tetramethylammonium neodecanoate as a recyclable catalyst for acidolysis reaction of epichlorohydrin with neodecanoic acid. *Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 385. P. 44–51.
4. Cozzolino M., Leo V, Tedesco C., Mazzeo M. and Lamberti M. Salen, Salan and Salalen Iron (III) Complexes as Catalysts for CO₂/Epoxides Reactions and ROP of Cyclic Esters. *Dalton Trans.* 2018. P. 1-12.
5. Artz J., Müller T. E., Thenert K. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* 2018. Vol 118. P. 434-504.
6. Pfeiffer P., Breith E., Lübbe E., Tsumaki T. Tricyclische orthokondensierte Nebenvale nzringe. *Justus Liebig's Annalen Der Chemie*. 1933. P. 84–130.
7. Cozzi P.G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 33. 2004. P. 410–421.
8. Baleizao C., Garcia H. Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. *Chem. Rev.* Vol. 106. 2006. P. 3987–4043..
9. Wark, M. Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R. In *The Porphyrin Handbook*. Elsevier: London, U.K. Vol.17. 2003. P. 247.
10. Larrow J. F. and Jacobsen E. N. Asymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen)Metal Complexes. *Top. Organomet. Chem.* 2004. P. 123.
11. Bermejo M.R., Garcia-Deibe A.M., Gonzalez A.M., Hoyos O.L., Maneiro M., Rey M.. The Diversity Observed in Manganese(III)-Schiff Base Complexes: Models for a Variety of Biological Systems. *Recent Res. Dev. Inorg. Organomet. Chem.* No 1. 2001. P. 61–82.

12. Campbell E.J., Nguyen S.T. Unsymmetrical salen-type ligands: High yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties. *Tetrahedron Letters*. Vol.42. 2001. P. 1221–1225.
13. Matsumoto K., Saito B., Katsuki T. Asymmetric catalysis of metal complexes with non-planar ONNO ligands: salen, salalen and salan. *Chem. Commun.* 2007. P. 3619–3627.
14. Erxleben A. Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry. *Inorganica Chimica Acta*. 2018. No. 472. P. 40–57.
15. Jacobsen E.N. Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions *Acc. Chem. Res.* Vol. 33. 2000. P. 421-431.
16. Bandini M., Cozzi P.G., Melchiorro P., Umani-Ronchi A., Angew. Metal–salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds—synthetic and mechanistic aspects. *Chem. Int. Ed. Engl.* 43. 2004. P. 84.
17. Wu M.H., Hansen K.B., Jacobsen E.N., Angew. Catalytic asymmetric synthesis of all-carbon quaternary stereocenters. *Chem. Int. Ed. Engl.* 38. 2012. P. 5363–5367.
18. Annis D.A., Jacobsen E.N., Am J.. Polymer-Supported Chiral Co(Salen) Complexes: Synthetic Applications and Mechanistic Investigations in the Hydrolytic Kinetic Resolution of Terminal Epoxides. *Chem. Soc.* 12. 1999. P.4147.
19. Cavallo I., Jacobsen H. Transition Metal Mediated Epoxidation as Test Case for the Performance of Different Density Functionals: A Computational Study. *J. Phys. Chem. A* 107. 2003. P. 546-5471.
20. Dickerson T.J., Reed N.M., Janda K.D. Polyisobutylene as a Polymer Support for Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 102. 2002. P. 3325.
21. Garrigle E.M., Murphy D.M., Gilheany D.G., *Tetrahedron: Asymmetry* 15. 2004. P. 1343.
22. P.R. Ortiz de Montellano. *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, second ed. Plenum Press. New York. 1995. P. 409-410.

23. Fujii H. Electronic structure and reactivity of high-valent oxo iron porphyrins. *Coord. Chem. Rev.* 226. 2002. P. 51-60.
- 24.. Holm R.K., Kennepohl R., Solomon E.I. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. *Chem. Rev.* 96. 1996. 2239 p.
25. Watanabe Y., Groves J.T. The Enzyme. *Academic Press*. San Diego, CA. 1992. 884 p.
26. Meunier B. Biomimetic Oxidations Catalysed by Transition Metal Complex. *Imperial College Press*. London. 2000. 669 p.
27. Meunier B. Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations, Structure and Bonding. *Springer*. Vol. 97. Berlin. 2000. 308 p.
28. Bottcher A., Grinstaff M.W., Labinger J.A., Gray H.B., Mol J. Aerobic oxidation of hydrocarbons catalyzed by electronegative iron salen complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113. 1996. P.191-200.
29. Fujii H. Coord. Iron: Inorganic & Coordination Chemistry. *Chem. Rev.* 226. 2002. P. 51.
30. Tanaka T., Saito B., Katsuki T. Highly enantioselective oxidation of cyclic dithioacetals by using a Ti(salen) and urea-hydrogen peroxide system. *Tetrahedron Lett.* 43. 2002. P. 3289.
31. Nakajima N., Kojima M. Characterization of Optically Active Schiff Base-Oxovanadium(IV) and -Oxovanadium (V) Complexes and Catalytic Properties of These Complexes on Asymmetric Oxidation of Sulfides into Sulfoxides with Organic Hydroperoxides. *Bull.Chem. Soc. Jpn.* 63. 1990. P. 2620-2630.
32. Venkataramanan N. S., Kuppuraj G., Rajagopal S. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds-synthetic and mechanistic aspects. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. P. 1250-1266.
33. Decortes A, Castilla AM, Kleij AW. Salen-Complex-Mediated Formation of Cyclic Carbonates by Cycloaddition of CO₂ to Epoxides. *Angew Chem Int. Ed* 49. 2010. P.9822-9837.

34. Whiteoak CJ, Salassa G, Kleij AW. Recent advances with p-conjugated salen systems. *Chem Soc. Rev* 41. 2012. P. 622–631.
35. Tokunaga M, Larrow JF, Kakiuchi F, Jacobsen EN. Asymmetric Catalysis with Water: Efficient Kinetic Resolution of Terminal Epoxides by Means of Catalytic Hydrolysis. *Science* 277. 1997. P. 936–938.
36. J. Rintjema. Metal Complexes Catalyzed Cyclization with CO₂. *Top Organomet Chem.* 2015. P. 39–71.
37. Taherimehr M, Al-Amsyar SM, Whiteoak CJ, Kleij AW, Pescarmona PP. High activity and switchable selectivity in the synthesis of cyclic and polymeric cyclohexene carbonates with iron amino triphenolate catalysts. *Green Chem* 15. 2013. P. 3083–3090.
38. Whiteoak CJ, Martin E, Escudero-Ada'n EC, Kleij AW. Highly Regio-Selective Organocatalytic formation of Carbamates from Substituted Cyclic Carbonates. *Adv Synth Catal* 355. 2013. P. 2233–2239.
39. Takeuchi H., Kitajima K., Yamamoto Y., Mizuno K. The use of protonexchanged X-type zeolite in catalyzing ring- opening reactions of 2- substituted epoxides with nucleophiles and its effect on regioselectivity. *J. Chem. Soc. Trans. 2.* 1993. P. 199–203.
40. Brunelli N.A., Long W., Venkatasubbaiah K., Jones C.W. Catalytic regioselective epoxide ring opening with phenol using homogeneous and supported analogues of dimethylaminopyridine. *Top. Catal.* 55. 2012. P. 432–438.
41. Ogawa H., Miyamoto Y., Fujigaki T., Chihara T. Ring-opening of 1,2- epoxyalkane with alcohols over H-ZSM-5 in liquid phase. *Catal. Letters.* 40. 1996. P. 253–255.
42. White D.E., Tadross P.M, Lu Z., Jacobsen E.N., A broadly applicable and practical oligomeric (salen)Co catalyst for enantioselective epoxide ringopening reactions. *Tetrahedron* 70. 2014. P. 4165–4180.
43. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Metal-organic frameworks as efficient heterogeneous catalysts for the regioselective ring opening of epoxides. *Chem. - A Eur. J.* 16. 2010. P. 8530–8536.

44. Deshpande N., Parulkar A., Joshi R. Epoxide ring opening with alcohols using heterogeneous Lewis acid catalysts: Regioselectivity and mechanism. *Journal of Catalysis*. 2019. No. 370. P. 46–54.

45. Armarego W. L. F., Chai C. *Chemical Methods Used in Purification. Purification of Laboratory Chemicals*. 2013. P.752

46. Uddin M. N. Bis(salicylaldehyde)phenylenediamine-a noble reagent for the trace determination of metal ions in environment. *Research*. 2014. Vol. 1. P. 777-781.

47. Ansari K. I., KasirI S., Grant J. D., MANDAL S. S. Fe(III)-Salen and Salphen Complexes Induce Caspase Activation and Apoptosis in Human Cells. *Journal of Biomolecular Screening*. 2011. P.1-10.

48. Kursunlu A.N., Guler E., Sevgi F., Ozkalp B. Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromo-salicylaldehyde. *J. Mol. Struct.* 2013. P. 476-481.

49. Wilkinson S. M., Sheedy T.M., New E. J. Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Schiff Base Ligands. *J. Chem. Educ.* 2016. Vol. 93, Iss. 2. P. 351–354.

50. Bepalko, Y. N., Shved, E. N. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine-catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. Vol. 126, No. 2. P. 903–919.

51. Ютілова К. С. Солі тетраалкіламонію та третинні аміни як нуклеофільні каталізатори ацетолізу хлорметилоксирану : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 – органічна хімія. Дніпро, 2021. 170 с.

52. Smallwood, I. M. *Handbook of organic solvent properties*: London: Arnold, 1996. 306 с.

53. ACD/Labs. ACD/ChemSketch / 2020. URL: <https://www.acdlabs.com/resources/free-chemistry-software-apps/chemsketch-freeware/> (дата звернення: 04.04.2024).

54. Bakhtin, S., Bespal'ko, Y., Shved, E. Catalytic activity of tertiary amines with antisymbatic change of basic and nucleophilic properties in the chloroxypropylation reaction of acetic acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. Vol. 119, No. 1. P. 139–148.

55. Синельникова, М. А., Швед, Є. Н., Усачов, Ст Ст, та ін. Моделювання механізму каталізу амінами ацидолізу епіхлоргідрину аліфатичними та ароматичними карбоновими кислотами. *Теорет. та експерим. хімія*. 2010 Vol. 46, No. 3. С. 164–170.

56. Батунер, Л. М. П. М. Є. Математичні методи у хімічній техніці: Ленінград: Хімія, 1971. 824с.

57. Крюковська О., Романюк Р., Гасило Ю. Техніка безпеки при виробництві епоксидних смол та виробів з них. 2020. С. 147–153.

58. Інструкція з охорони праці при роботі з лугами. Інструкції з охорони праці, техніки безпеки і пожежної безпеки. URL: <https://osvita-docs.com/node/266> (дата звернення: 29.02.2024).

59. Інструкція з охорони праці при роботі з кислотами. Інструкції з охорони праці, техніки безпеки і пожежної безпеки. URL: <https://osvita-docs.com/node/265> (дата звернення: 29.02.2024).

60. Швед О. М., Усачов В., Козорезова Е. І. Каталітичне розкриття оксиранового циклу при ацидолізі епіхлоргідрину оцтовою кислотою в присутності амінів і тетраалкіламоній галогенідів. *Український хімічний журнал*. 2007. Т. 73, № 12. С. 113–117.

ДОДАТКИ

Додаток А

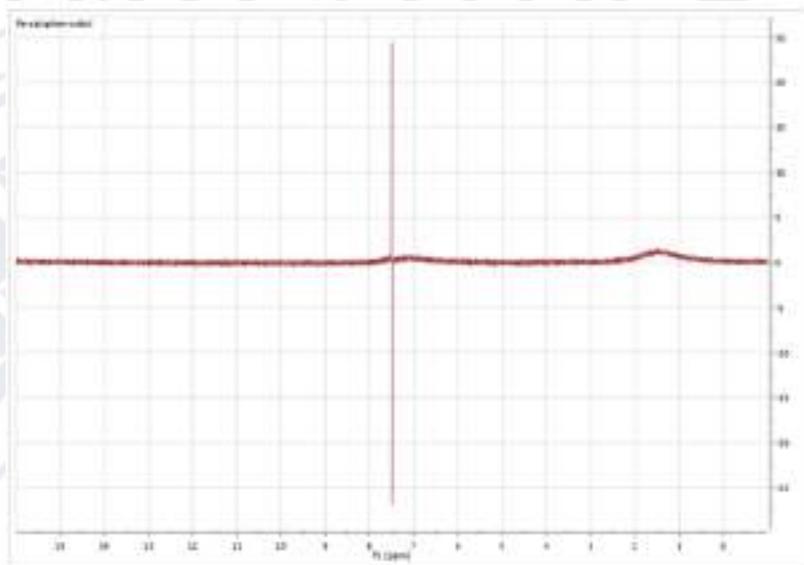
Спектри ^1H ЯМР для продуктів синтезу

Рис. А1. Спектр ^1H ЯМР продукту реакції комплексоутворення між салофеном і FeCl_2 в етанолі, внутрішній стандарт – тетраметилсилан, розчинник – $\text{DMSO-}d_6$, Bruker 300, 300 МГц

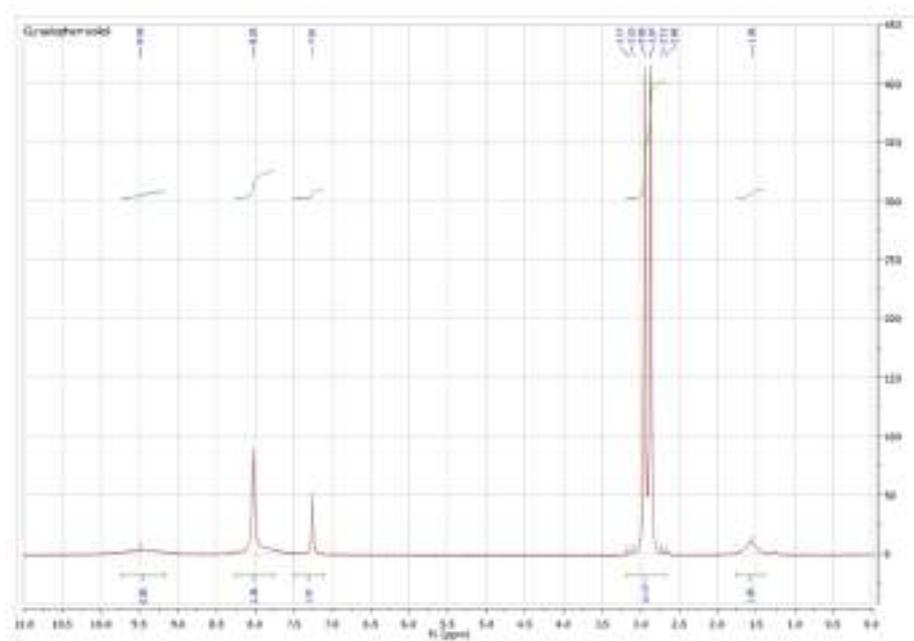


Рис. А2. Спектр ^1H ЯМР продукту реакції комплексоутворення між салофеном і CuCl_2 в етанолі, внутрішній стандарт – тетраметилсилан, розчинник – $\text{DMSO-}d_6$, Bruker 300, 300 МГц

Додаток Б

ІЧ-спектри металокомплексів салену

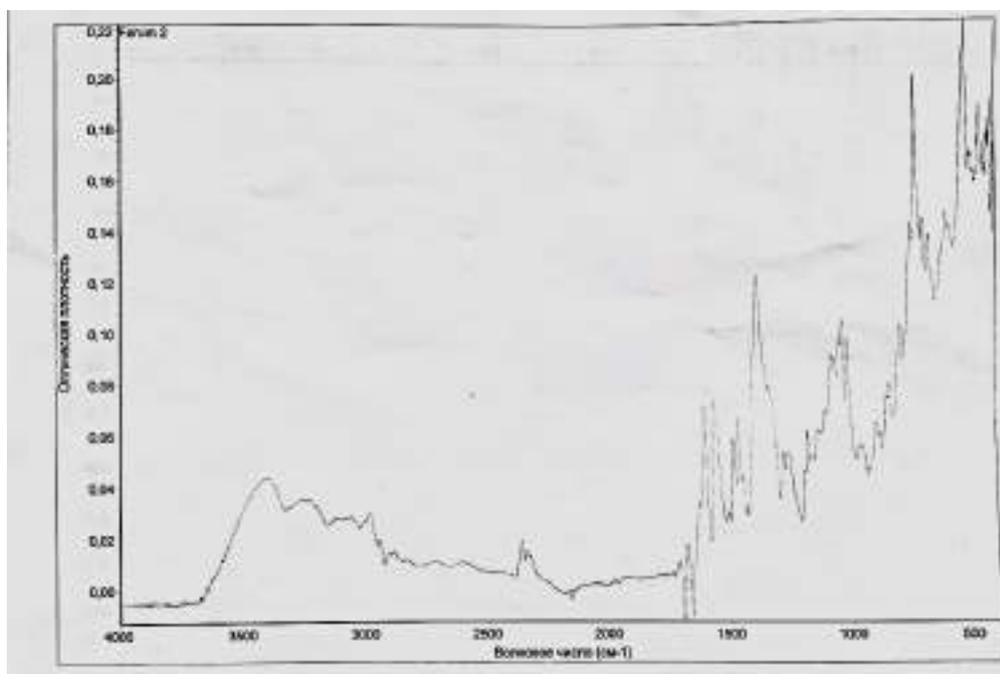


Рис. Б1. ІЧ-спектр металокомплексу [Fe(salophen)], ІЧ Фур'є-спектрометр «Nicolet iN10» у діапазоні довжин хвиль 500 – 4000 см⁻¹

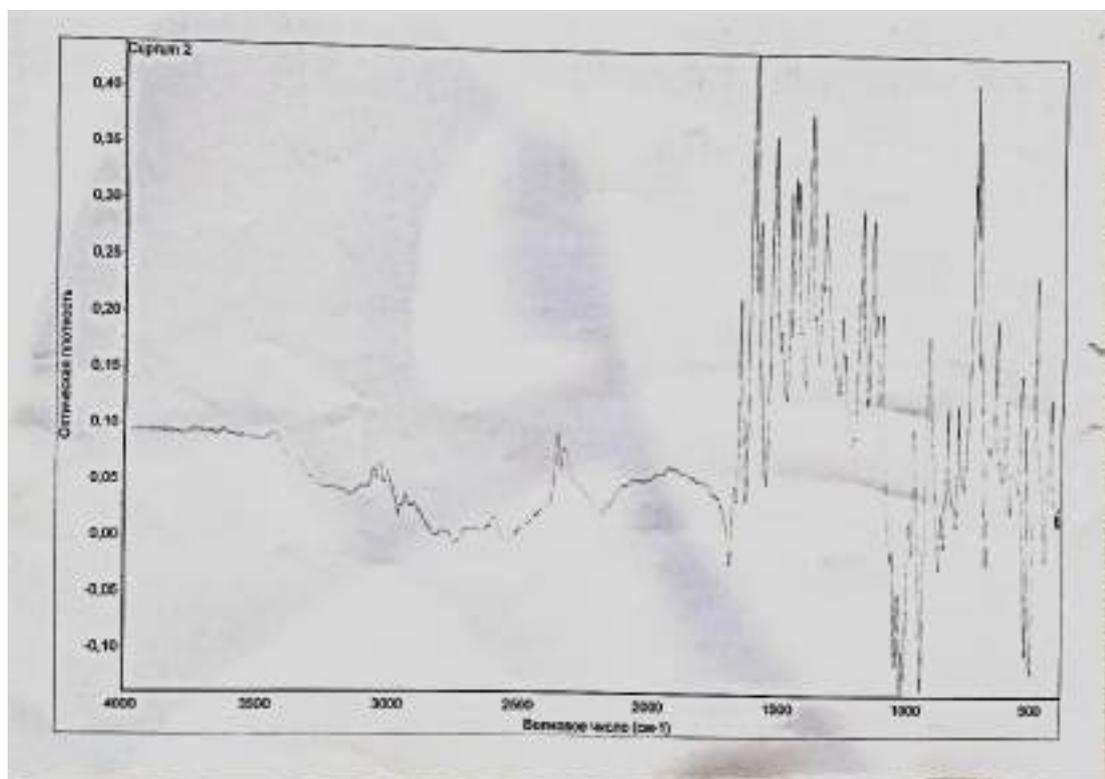


Рис. Б2. ІЧ-спектр металокомплексу [Cu(salophen)], ІЧ Фур'є-спектрометр «Nicolet iN10» у діапазоні довжин хвиль 500 – 4000 см⁻¹