

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



КУЗНЕЦОВА КАТЕРИНА ІГОРІВНА

УДК 547.39+547.7

**СИНТЕЗ ПЕРОКСИДІВ ТА МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ
КИСНЕВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.03 – органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти та науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук
Гевусь Орест Іванович
Національний університет
«Львівська політехніка»,
доцент кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Обушак Микола Дмитрович
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
завідувач кафедри органічної хімії,
м. Львів

доктор хімічних наук, професор
Чорноус Віталій Олександрович
Буковинський державний медичний
університет, професор кафедри медичної
та фармацевтичної хімії, м. Чернівці

Захист відбудеться 23 квітня 2021 р. о 16.⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, ауд. 240

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий «22» березня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради



О.Г. Будішевська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток хімії полімерів складної архітектури та композиційних матеріалів на їх основі, який спостерігається впродовж останнього десятиліття, обумовив потребу у нових поліфункціональних мономерів та ініціаторах. Однак, використання традиційних підходів до синтезу таких речовин з використанням поліфункціональних вихідних сполук, особливо з функціональними групами одного типу, ускладнюється утворенням сумішей моно-, ди- та полізаміщених похідних і наступними труднощами розділення таких сумішей. В цей же час, гетероциклічні сполуки з малим та середнім розміром циклу здатні вступати у взаємодію з електрофільними або нуклеофільними реагентами і утворювати унаслідок розмикання циклу різноманітні монозаміщені функціональні похідні. Це особливо важливо при одержанні мономерів та ініціаторів з заданою кількістю і положенням функціональних груп. Крім того, три-, чотири- та п'ятичленні оксигено- та нітрогеновмісні гетероцикли (оксирани, оксетани, тетрагідрофуран, азиридины та оксазоліни) широко використовуються як мономер для одержання гетероланцюгових полімерів. Тому мономер, які одночасно містять у молекулі фрагменти вказаних гетероциклів, що здатні до йонної полімеризації, та залишки ненасичених карбонових кислот, які полімеризуються за вільнорадикальним механізмом, викликають інтерес як реагенти для одержання розгалужених полімерів, які містять у макромолекулах карбо- та гетероланцюгові блоки у різних комбінаціях. Крім того, вільнорадикальні ініціатори, що містять різні типи функціональних груп, у тому числі фрагменти гетероциклів, викликають інтерес для одержання реакційноздатних телехелатних олігомерів з метою їх подальшого використання у процесах конструювання полімерів складної архітектури, модифікаторів поверхонь, тощо.

Тому створення нових ініціаторів, зокрема функціональних пероксидів з різною термічною стійкістю груп О-О, функціональних мономерів та ПАР є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напряму кафедри органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка", а саме розроблення реакційноздатних та ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь, формування спеціальних полімерних наночастинок, конструювання наповнених композитів та біосумісних, біодеградабельних полімерних матеріалів; модифікування природних речовин. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт: ДБ/МТН "Теоретичні засади синтезу нових поліфункціональних реагентів для конструювання магніто-, термочутливих носіїв лікарських субстанцій та біополімерів" (2013-2015р., № держреєстрації 0113U001352), ДБ/МПК "Нові біологічно активні мінерал-полімерні композиції для кісткової пластики та пункційної вертеброластики" (2016-2017 р., № держреєстрації 0116U004137), ДБ/АМФ "Методи молекулярного конструювання амфіфільних полімерів та супрамолекулярних ансамблів на їх основі в об'ємі і поверхнях" (2018-2020р., № держреєстрації 0118U000260).

Мета і завдання дослідження. Метою представленої роботи є синтез пероксидів та мономерів на основі оксигеновмісних гетероциклічних сполук та дослідження їх властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

1) вибрати оптимальні методи синтезу і одержати ряд гетероциклічних сполук з одним та двома атомами Оксигену, зокрема, заміщених оксетанів, тетрагідрофуранів, 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів;

2) дослідити особливості реакцій розмикання цих гетероциклів при дії нуклеофільних та електрофільних реагентів (спиртів, гідропероксидів, ацилхлоридів та карбонових кислот);

3) з метою синтезу функціональних ініціаторів детально дослідити продукти окиснення циклічних кетонів, їх пероксидів, кеталів та ді(алкілперокси)кеталів гідроген пероксидом та трет-бутилгідропероксидом;

4) розробити ефективні методи синтезу на основі оксигеновмісних гетероциклів нових функціональних пероксидів, мономерів, пероксидних мономерів та ПАР.

Об'єкт дослідження. Об'єктом дослідження є функціональні пероксидовмісні сполуки та мономері - похідні оксигеновмісних гетероциклів з малим або середнім розміром циклу.

Предмет дослідження. Предметом дослідження є методи синтезу пероксидів та мономерів на основі оксигеновмісних гетероциклічних сполук, вивчення їх властивостей.

Методи дослідження. ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопія, елементний та функціональний аналіз, газорідинна хроматографія, визначення поверхневого натягу методом Ребіндера,

Наукова новизна одержаних результатів.

Досліджено реакції оксигеновмісних чотири-, п'яти та шестичленних гетероциклів і циклічних кетонів з гідропероксидами, карбоновими кислотами та їх похідними, запропоновано нові підходи до синтезу за їх допомогою нових типів функціональних пероксидів, пероксидних мономерів та ПАР.

Для цього проведено порівняльний аналіз різних методів формування вказаних гетероциклів на основі похідних відповідних діолів. Експериментально встановлено, що для одержання функціональних оксетанів найзручнішим методом є циклізація монотозилатів заміщених 1,3-діолів у присутності калій гідроксиду; найефективнішим методом синтезу заміщених 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів є взаємодія 1,2- та 1,3-діолів з 2-метоксипропеном у присутності п-толуолсульфо кислоти за температури 18-25°C.

Вперше досліджено реакції функціонально заміщених оксетанів, оксоланів, 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів з гідропероксидами. На прикладі взаємодії 3-бромометил-3-гідроксиметил оксетану з трет-бутилгідропероксидом показано, що склад продуктів реакції визначається природою використаного каталізатора. При каталізі кислотами Люїса основним напрямком реакції є розмикання оксетанового циклу з утворенням 2-трет-бутилпероксиметил-2-бромометилпропан-1,3-діолу. При використанні як каталізатора лужного алюміній оксиду відбуваються паралельні реакції - заміщення атома бромом на трет-бутилпероксидний фрагмент з утворенням

3-трет-бутилпероксиметил-3-гідроксиметилоксетану та розмикання оксетанового циклу з утворенням 2-трет-бутилпероксиметил-2-бромометилпропан-1,3-діолу. При послідовній реакції 3-біс(гідроксиметил)оксетану з вищими карбоновими кислотами за групами ОН та розмикання циклу поліетиленгліколем синтезовано "gemini" сурфактанти нового типу.

Запропоновано метод синтезу нових пероксидних мономерів (мет)акрилатного типу послідовними реакціями хлорангідридів акрилових кислот з оксигеновмісними гетероциклами (2,2-дизаміщеними оксоланами, діоксоланами та 1,3-діоксанами) та алкілгідропероксидом.

З метою одержання нових функціональних пероксидів систематично досліджено взаємодію аlicyclic кетонів та їх похідних – пероксидів, кеталів, ді(алкілперокси)кеталів з гідроген пероксидом та трет-бутилгідропероксидом. При дії гідроген пероксиду на циклічні кетони, їх 1,1'-дигідрокси-, 1-гідрокси-1'-гідропероксипероксидні похідні у лужному середовищі за температури 10-30°C відбувається деструкція зв'язку С-С циклу у α -положенні до карбонільної групи з утворенням як первинного продукту реакції ω -гідропероксикарбонної кислоти, а не відповідних лактонів. Запропоновано механізм цієї реакції. Утворення інших продуктів реакції – ω -гідроксикарбонних та дикарбонних кислот відбувається унаслідок лужного розкладу первинної гідропероксидної групи кислоти при проведенні реакції вище 30°C, а не перетворення відповідних лактонів. Алкілгідропероксициди у присутності лугів з циклічними кетонами та їх похідними не взаємодіють. Кеталі та ді(алкілперокси)кеталі циклічних кетонів у лужному середовищі також є стійкими до дії гідроген пероксиду та алкілгідропероксидів.

Запропоновано нові структури поверхнево-активних речовин, зокрема з альтернативним розміщенням гідрофільних та гідрофобних блоків у молекулі, які містять у бічних відгалуженнях ланцюга пероксидні групи за розроблено методи їх синтезу на основі пероксидовмісних оксетанів.

Практичне значення одержаних результатів.

Оптимізовано методики синтезу 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів реакцією 1,2- та 1,3-діолів з 2-метоксипропаном, що дозволяє одержувати вказані гетероцикли з виходом вище 90% впродовж декількох хвилин.

Розроблено препаративно зручні методи синтезу нових типів функціональних пероксидних ініціаторів, пероксидних мономерів та поверхнево-активних речовин для застосування у процесах одержання реакційноздатних олігомерів, макроініціаторів та модифікаторів міжфазної поверхні.

Розроблено препаративно зручний метод синтезу ω -гідропероксикарбонних кислот окисненням циклічних кетонів гідроген пероксидом і на їх основі ω -гідроксикарбонних кислот. Гідропероксициди знаходять використання як ініціатори для одержання олігомерів з кінцевими карбоксильними групами, а гідроксициди є важливими мономерами для одержання полімерів біомедичного призначення.

Створено нові типи реакційноздатних ПАВ, які можуть знайти застосування як макроініціатори у процесах одержання амфифільних полімерів складної архітектури.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналіз джерел літератури з наукової проблеми, підготовка та здійснення експериментів та оброблення

експериментальних даних виконані автором особисто. Постановка завдань, планування, аналіз та обговорення результатів дослідження, формування основних положень та висновків роботи здійснювались разом з науковим керівником – д.х.н., доц. кафедри органічної хімії О.І. Гевусем та к.х.н., с.н.с. Р.І. Флейчуком. Аналітичне забезпечення експериментів було виконано Л.В. Долинською і З.Я. Надашкевич. Автор вдячний всім колегам за плідну наукову співпрацю, результати якої увійшли у спільні наукові праці.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідались і обговорювались на таких конференціях: VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості», (Львів, 2014); Міжнародна науково-практична конференція «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности», (Харків, 2014); 17-th JCF-Frühjahrssymposium, (Munster, Germany, 2015); XV Міжнародна наукова конференція «Львівські хімічні читання», (Львів, 2015); VI Українська конференція «Домбровські хімічні читання – 2015», (Чернівці, 2015); 18-th JCF-Frühjahrssymposium, (Kiel, Germany, 2016); IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 2016); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 2016); XXIV Українська конференція з органічної хімії, (Полтава, 2016); X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 2017); I Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», (Дніпро, 2017); VII Українська конференція «Домбровські хімічні читання-2017», (Яремче, 2017); 20-th JCF-Frühjahrssymposium, (Konstanz, Germany, 2018); VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 2018); IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості», (Львів, 2018); Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference, (Львів, 2018); International Science Conference EastWest Chemistry Conference, (Львів, 2018); Physical Organic Chemistry: Recent developments in instrumentation, structure, theory, and mechanisms, 691 WE-Heraeus-Seminar, (Bad Honnef, Germany, 2019); 21-st JCF-Frühjahrssymposium and 2-nd European Young Chemists' Meeting, (Bremen, Germany, 2019); II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 2019); III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», (Житомир, 2019); Сімнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019», (Львів, 2019); Ювілейна XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії, присвячена 80-річчю ІОХ НАН України Та 30-річчю ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, (Луцьк, 2019); XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії 2020», (Київ, 2020); X Ukrainian-Polish Scientific conference “Polymers of special applications”, (Львів 2020).

Публікації. Основні положення дисертації відображені у 34 наукових публікаціях, серед яких 7 статей у періодичних наукових фахових виданнях України (з яких 2 статті у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз

даних; з яких 1 стаття у періодичному науковому виданні, що відноситься до категорії А), 1 патент на винахід та 26 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 150 сторінках. Робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (найменувань) і додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; відзначено особистий внесок здобувача у наукових працях, опублікованих зі співавторами; зазначено міжнародні та вітчизняні наукові конференції, на яких оприлюднені результати досліджень.

Перший розділ містить детальний аналіз літературних джерел, що присвячені методам одержання та властивостям органічних пероксидів, методам синтезу оксигеновмісних гетероциклів, таких як оксирани, оксетани, тетрагідрофурани, 1,3-діоксолани, 1,3-діоксани, лактони та реакції розмикання їх циклу.

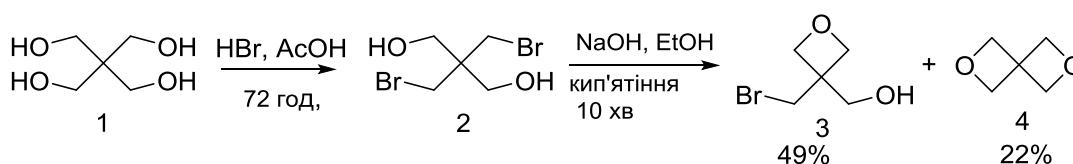
Другий розділ присвячений обговоренню результатів досліджень з синтезу гетероциклічних сполук з одним та двома атомами кисню – оксетанів, тетрагідрофуранів, 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів. Досліджено реакції одержаних сполук з гідропероксидами та функціональними пероксидами як із збереженням гетероциклічного фрагменту, так і за його участю.

Синтез пероксидних сполук на основі оксетанів:

Оксетани здатні вступати у реакції з нуклеофільними реагентами з розкриттям циклу. Використання у цій реакції функціонально заміщених оксетанів та гідропероксидів дозволило б, на нашу думку, синтезувати поліфункціональні пероксиди – цінні ініціатори для одержання функціональних полімерів.

Як вихідну речовину для одержання функціонально заміщених оксетанів використано пентаеритрит (1). За відомими методами пентаеритрит спочатку перетворюють у галогенопохідні (схема 1) або тозилати (схема 2), які в подальшому при дії лугів перетворюють у оксетани. З метою вибору оптимального методу синтезу оксетанів нами проведено порівняння цих методів. Основною проблемою при використанні першого методу є складність виділення індивідуальних галогенопохідних із суміші моно-, ди- і тригалогенопохідних, які утворюються при дії HBr на пентаеритрит. Так, вихід цільового дибромпохідного (2) не перевищував 36%. При кип'ятінні диброміду (2) з розчином 1,1 моль NaOH у спирті з виходом 49% одержано [3-(бромометил)оксетан-3-іл]метанол (3).

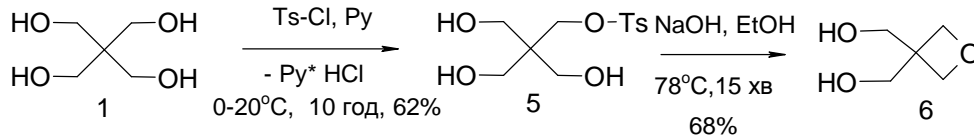
Схема 1.



У реакційній суміші також виявлено 2,6-діоксаспіро[3.3]гептан (4) (22 %), однак ця суміш легко розділялася за допомогою колоночної хроматографії. Хід реакцій контролювали за допомогою газорідинної та тонкошарової хроматографії.

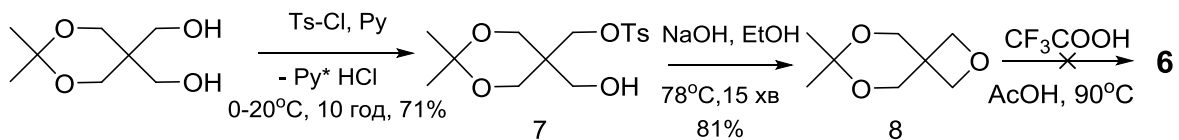
Вихід оксетану (3) за цим методом в перерахунку на пентаеритрит не перевищував 18%. Тому для одержання оксетанів використано інший маршрут - через одержання проміжних тозилатів. За модифікованою нами відомою методикою синтезу тозилатів пентаеритриту одержано монотозилат (5). Для підвищення виходу цільового продукту (6) використано подвійний надлишок пентаеритриту. Циклізацію тозилату приводили додаванням розчину NaOH абсолютному етанолі до кип'ячого розчину субстрату.

Схема 2.



З метою підвищення виходу оксетану (6) було здійснено спробу його синтезу з використанням як вихідної сполуки заміщеного 1,3-діоксану. Однак перетворити з задовільним виходом 7,7-диметил-2,6,8-тріоксаспіро[3.5]нонан (8) у оксетан (6) не вдалось у зв'язку із утворенням значної кількості продуктів розщепленням обох циклів в умовах реакції.

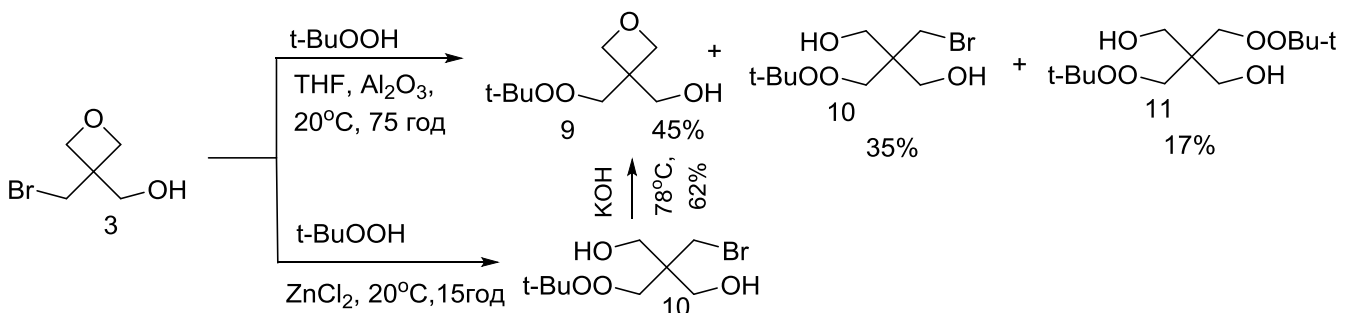
Схема 3.



На підставі цих результатів можна зробити висновок, що використання тозилатів пентаеритриту для одержання оксетанів забезпечує кращі виходи цільового продукту та їх чистоту.

З метою синтезу пероксидів, які містять у молекулі гідроксильні групи або атом бром, досліджено взаємодію 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану (3) з трет-бутилгідропероксидом (ТБГП) (схема 4).

Схема 4.



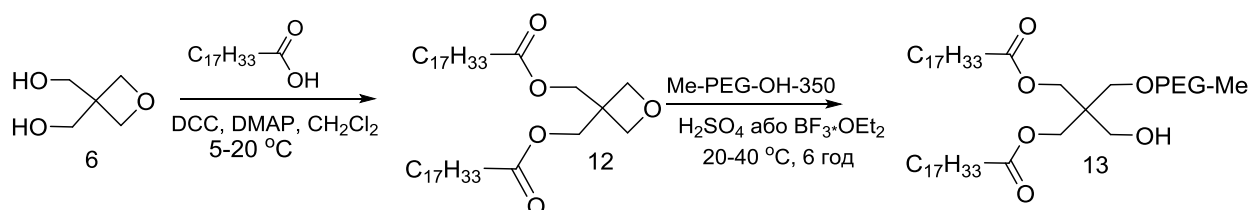
При використанні як каталізатора алюміній оксиду реалізується два напрямки реакції - нуклеофільне заміщення атому галогену на гідропероксидний залишок та розмикання оксетанового циклу. Це призводить до утворення суміші пероксидів (9-11). Сполука (9) утворюється унаслідок заміщення бромом гідропероксидом. Підтвердженням цього є наявність у її ЯМР ¹H спектрі сигналів протонів оксетанового циклу у вигляді двох дублетів в області 4,29-4,33 та 4,34 і 4,57 м.ч., стандартного сигналу трет-бутильного фрагменту (1,28, с.) біля пероксидної групи та зникнення піку бромометильної групи (3,86, с). Пероксид (10) є продуктом розмикання оксетанового циклу, а сполука 11 утворюється унаслідок реакцій за обома напрямками. Про це свідчить зникнення у їх ЯМР ¹H спектрах сигналів

протонів оксетанового циклу та збільшення інтенсивності сигналів гідроксиметильних груп (4,05, с; 2,61 т), а також наявність у спектрі сполуки (10) сигналів протонів бромометильної групи (3,86, с). У присутності цинк хлориду і використанні дворазового надлишку ТБГП, необхідного для запобігання полімеризації (3), утворюється тільки продукт розмикання оксетанового циклу (10). Про його утворення свідчить зникнення у його спектрі ЯМР ^1H сигналів оксетанового циклу, наявність сигналів протонів трет-бутильної групи та зростання інтенсивності сигналів гідроксиметильних груп. Провести реакцію з гідропероксидом ізопропілбензену не вдалось унаслідок його розкладу при дії кислоти Люїса. Сполуку (10) при дії розчину калій гідроксиду у спирті перетворено гідроксилувмісний оксетан (9).

Синтез поверхнево-активних сполук на основі похідних оксетанів.

Біс(гідроксиметил)оксетан (6) використано для синтезу нейногенних поверхнево-активних речовин типу “gemini”. Їх одержували при послідовній дії олеїнової кислоти та поліетиленгліколю на оксетан (6) (схема 5). Дієстер (12) одержували з практично кількісним виходом. Як дегідратууючий агент використано дициклогексилкарбамід (DCC) у присутності N,N-диметиламінопіридину (DMAP). На другій стадії для введення гідрофільного блоку у молекулу ПАР за відомими методиками одержання алкоксипохідних оксетанів проводили взаємодію дієстеру (12) з монометилним етером ПЕГ-350 (м-ПЕГ) у присутності кислотних катализаторів (H_2SO_4 або $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$).

Схема 5.

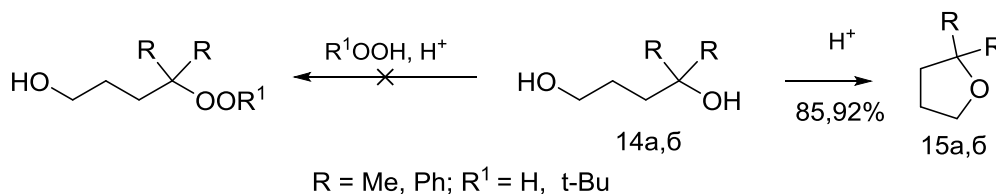


З цих катализаторів ефективнішим виявився бор флуорид етерат у кількості 1-3% мольних, а оптимальною температурою проведення реакції 35-40°C. При використанні сульфатної кислоти спостерігали утворення естерів ненасиченої кислоти та м-ПЕГ унаслідок переестерифікації дієстеру (12). При підвищенні температури збільшувалась кількість продуктів олігомеризації оксетану. Реакцію контролювали за допомогою ТШХ, суміш витримували до повного зникнення плям вихідних сполук. Підтвердженням будови ПАР (13) є відсутність у спектрі ЯМР ^1H сигналів оксетанового кільця та набір сигналів протонів ацильного фрагменту, ПЕГ (3,42-3,44, м.) та гідроксиметильної групи (3,06 м.ч, с.).

Синтез пероксидовмісних мономерів на основі заміщених тетрагідрофуранів

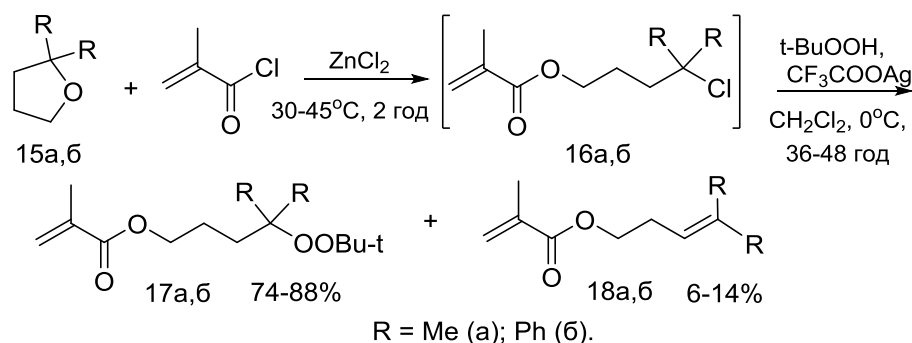
Раніше було показано, що первинно-третинні 1,4-діоли у взаємодію з гідропероксидами не вступають, а основним напрямком реакції є утворення тетрагідрофуранів (15а,б) (схема 6). А цей же час такі гідроксипероксида та їх полімеризаційноздатні похідні викликають інтерес як модифікатори поверхонь різної природи та мономеру для одержання пероксидовмісних полімерів.

Схема 6.



Відомо, що ацетихлорид при кип'ятінні з тетрагідрофураном у присутності ZnCl₂ утворює 4-хлоробутилацетат. Тому нами було запропоновано використати аналогічну реакцію за участю 2,2-дизаміщених тетрагідрофуранів і метакрилоїлхлориду як першу стадію синтезу метакрилатів 4-гідроксипероксидів (17a,б) (схема 7).

Схема 7.

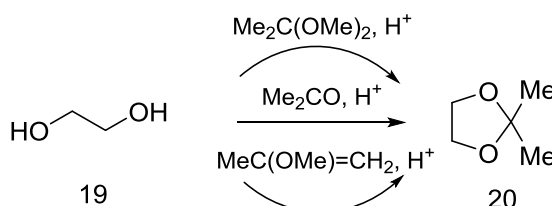


При нагріванні еквімолярної кількості тетрагідрофурану 15a,б з метакрилоїлхлоридом у присутності ZnCl₂ синтезовано хлоромісні метакрилати (16a,б), які без додаткової очистки використано для одержання пероксидних мономерів. Мономери (17a,б) одержували додаванням до розчину сполуки (16a,б) і ТБГП у дихлорометані аргентум трифлуороацетату при 0°C. Побічним продуктом цієї реакції є часткове утворення продуктів дегідрохлорування (18a,б), яке особливо помітне при використанні дифенілзаміщеного тетрагідрофурану. Характеристики мономерів відповідали літературним.

Синтез пероксидів на основі 2,2-диметил-1,3-діоксолану.

1,3-Діоксолани, як і інші оксигеновмісні гетероцикли, в умовах кислотного каталізу здатні приєднувати нуклеофіли. Тому нами було запропоновано використати цю реакцію для одержання функціональних пероксидів. Вихідні діоксолани були одержані при дії на етиленгліколь різних реагентів – 2,2-диметоксипропану, ацетону та 2-метоксипропену. Використання 2-метоксипропену є ефективнішим, оскільки дозволяє одержувати цільові сполуки з виходом більше 90%, а реакція завершується протягом 5 хвилин за температури 18-25°C.

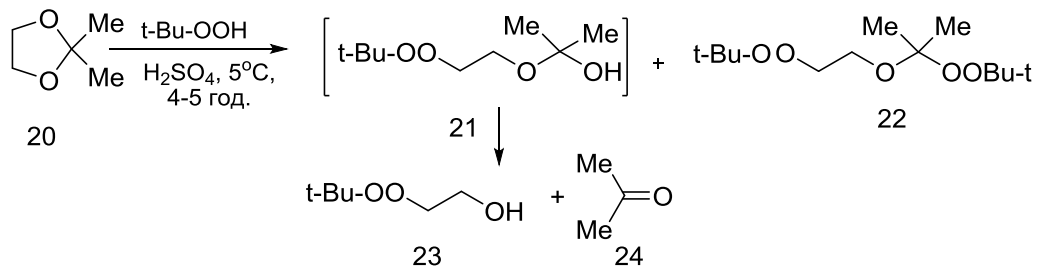
Схема 8.



Проведено взаємодію 2,2-диметил-1,3-діоксолану та ТБГП у присутності 70%-ної сульфатної кислоти (схема 9). Склад продуктів реакції залежить від кількості взятого каталізатора. При використанні стехіометричного співвідношення реагентів і каталізатора основним продуктом реакції є дипероксид (22). Зменшення кількості

кислоти призводить до нагромадження у системі 2-трет-бутилпероксиетанолу (22). Його утворення при використанні малих кількостей кислоти можна пояснити розкладом напівацеталу (21), який у цих умовах не здатний алкілювати ТБГП.

Схема 9.

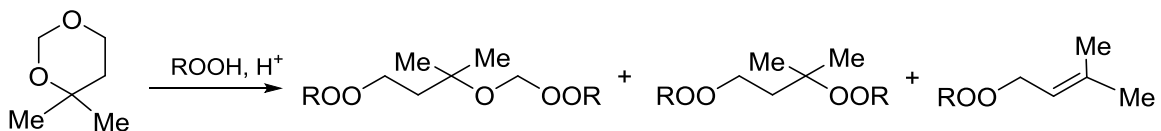


Ця реакція дозволяє отримувати дипероксиди, які містять первинно-третинні та дитретинні пероксидні групи з різною термічною стійкістю, а також первинно-третинні гідроксипероксиди.

Синтез мономерів на основі 1,3-діоксанів

Раніше було показано, що взаємодія 4,4-диметил-1,3-діоксанів з гідропероксидами призводить до утворення суміші пероксидних сполук, склад якої залежить від концентрації каталізатора сульфатної кислоти та її кількості (схема 10).

Схема 10.



Застосування заміщених 1,3-діоксанів у реакціях синтезу пероксидних мономерів з використанням підходів, запропонованих для перетворень тетрагідрофуранів може дозволити, на нашу думку, одержати нові типи пероксидних мономерів з різним обрамленням пероксидної групи. Тому, реакцією заміщених 1,3-пропандіолів та пентаерититу з формальдегідом або 2-метоксипропенем було синтезовано ряд 1,3 діоксанів (26б; 27а,б; 28,29) (схеми 11, 12)

Схема 11.

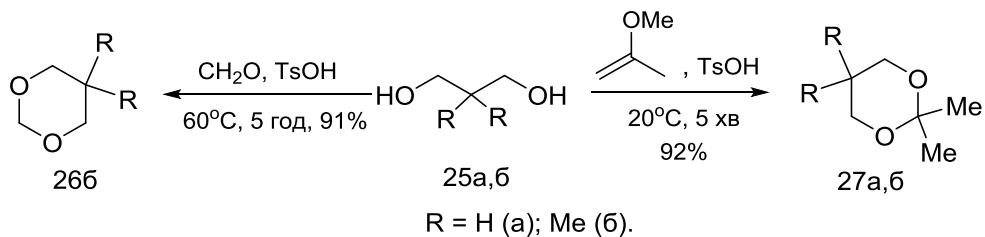
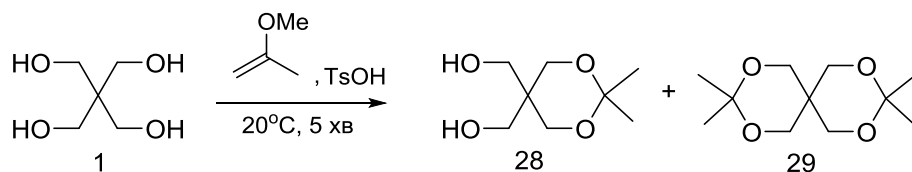
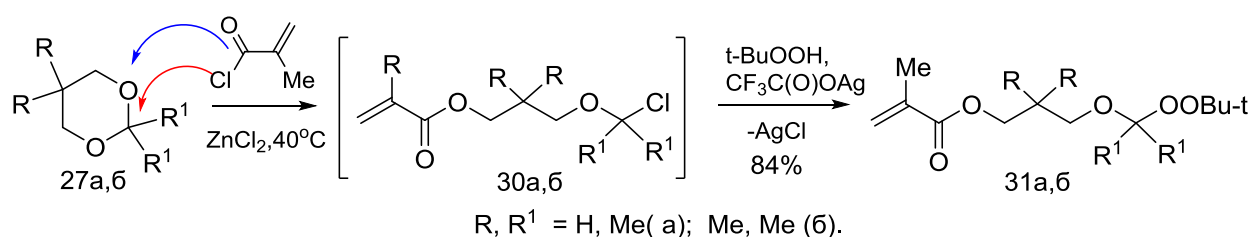


Схема 12.



При взаємодії діоксанів (27а,б) з метакрилоїлхлоридом у присутності цинк хлориду одержано ненасичені хлоропохідні (30 а,б), які без виділення у індивідуальному вигляді за методикою, розробленою для тетрагідрофуранів, перетворено у мономери (31а,б).

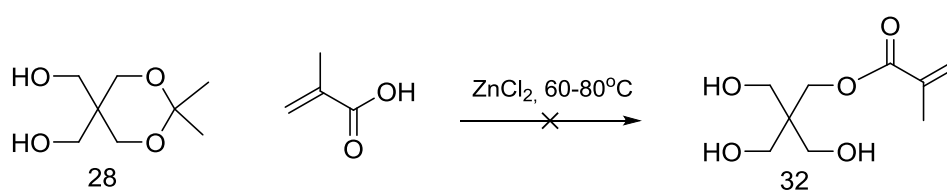
Схема 13.



Як каталізатор реакції використано аргентум трифлуороацетат або ацетат. При використанні останнього вихід пероксиду зменшується на 5-8%.

Спроба замінити у на першій стадії перетворень метакрилоїлхлорид на кислоту з метою одержання моноакрилату пентаритриту до успіху не призвела.

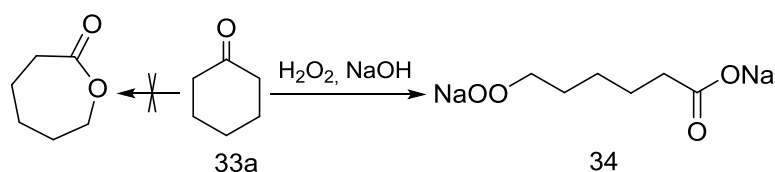
Схема 14.



У третьому розділі розглянуто реакції циклічних кетонів, їх пероксидів, кеталів та ді(алкілперокси)кеталів з гідроген пероксидом та трет-бутилгідропероксидом у лужному середовищі.

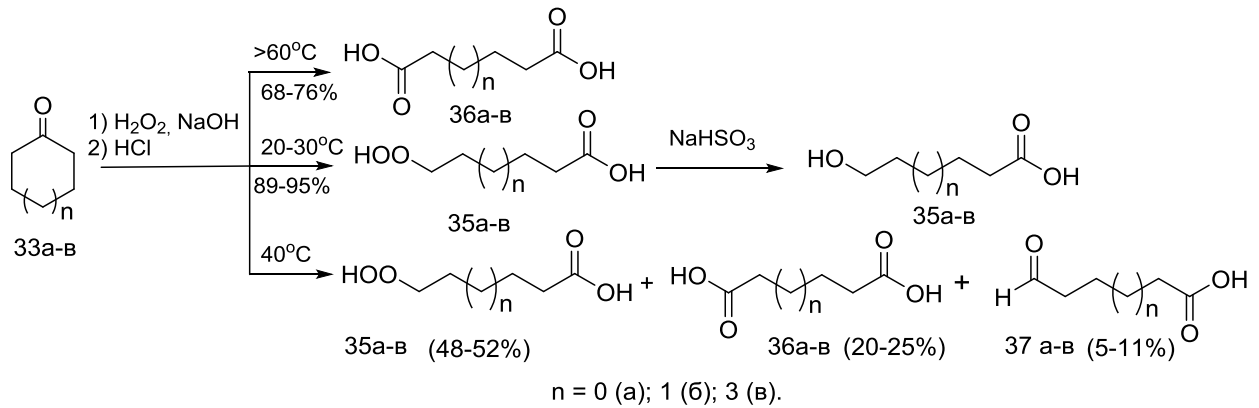
У літературі є протирічиві дані щодо продуктів окиснення циклогексанону гідроген пероксидом у лужному середовищі. Ряд авторів стверджувало, що первинним продуктом цієї реакції є-капролактон, а утворення є-гідроксикапронової та адіпінової кислот, виявлених у реакційній суміші, пояснено подальшим гідролізом та окисненням лактону в умовах реакції. У дослідженнях, проведених на кафедрі органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (Борзенков М.М.) було показано, що основним продуктом цієї реакції є 6-гідропероксикапронова кислота. Також показано, що вона не може утворюватись унаслідок перетворень лактону.

Схема 16.



Однак, ця реакція не була досліджена глибше.

На прикладі окиснення гідроген пероксидом циклічних кетонів C₅ – C₈ у лужному середовищі при різній температурі нами показано, що, незалежно від будови кетону, первинним продуктом цієї реакції є солі відповідних ω-гідропероксиалканових кислот і ця реакція має загальний характер. Склад продуктів реакції визначається температурою, при якій проводять окиснення.

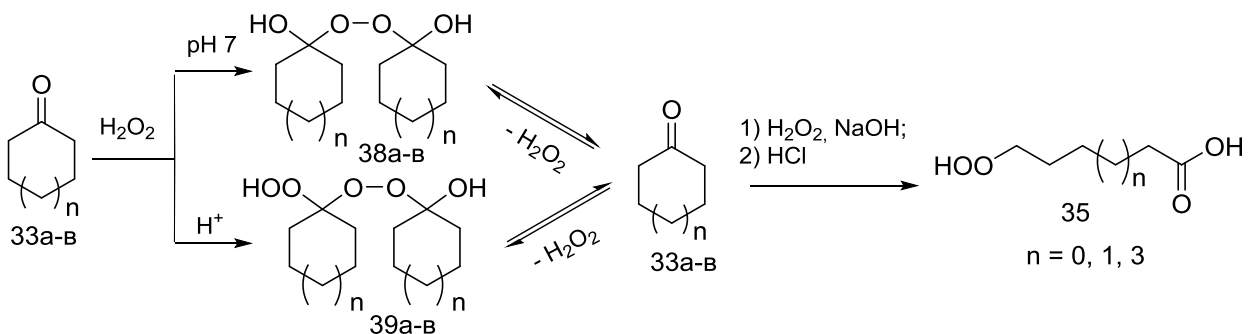


При проведенні реакції за температури 20-30°C основним продуктом є ω-гідропероксикарбонові кислоти (35а-в). Їх відновлення натрій гідросульфідом дозволяє одержати з високим виходом відповідні гідроксикислоти (35а-в). При окисненні за температури 35-45°C у реакційній суміші, крім гідроперокси кислоти, також виявлено відповідні дикарбонові (36а-в) та альдегідокислоти (37а-в). У продуктах реакції також присутня незначна кількість ω-гідроксикарбонової кислоти. При окисненні за вищої температури основним продуктом реакції стає дикарбонова кислота (36 а-в). Залежність складу продуктів реакції від температури її проведення можна пояснити надзвичайно низькою термічною стійкістю первинної гідропероксидної групи кислоти у лужному середовищі, яка розкладається з утворенням альдегідної та гідроксильної груп. Подальше окиснення альдегідної групи призводить до утворення дикарбонової кислоти. Це було підтверджено проведенням розкладу солі індивідуальної гідроперокси кислоти в умовах окиснення.

Спроба використати як окисник ТБГП з метою одержання ω-трет-бутилпероксикарбонових кислот до успіху не призвела. За температури вище 80°C відбувалась бурхлива реакція з утворенням складної суміші неідентифікованих продуктів, а при нижчій температурі взаємодія не відбувалась.

Окиснення пероксидів циклічних кетонів та кеталю циклогексанону

З метою встановлення ймовірного механізму окиснення кетонів проведено окиснення інших похідних циклокетонів: їх пероксидів, пероксикеталів та кеталів. Для пероксидних похідних кетонів окиснення проводили за умови однакового вмісту активного кисню у реакційній суміші. Встановлено, що α,α'-дигідрокси- (38а-в) та α-гідроперокси-α'-гідрокси пероксиди (39а-в) при окисненні також утворюють ω-гідропероксикарбонові кислоти.



Вважаємо, що окиснення цих сполук відбувається через стадію регенерації у реакційній суміші вихідного кетону, який перебуває у рівновазі з пероксидними

похідними, і подальшим його перетворенням до гідропероксикарбонової кислоти (35). Підставою для такого твердження є те, що окиснення пероксидних похідних відбувається зі значно меншою швидкістю, ніж циклогексанону (рис. 1).

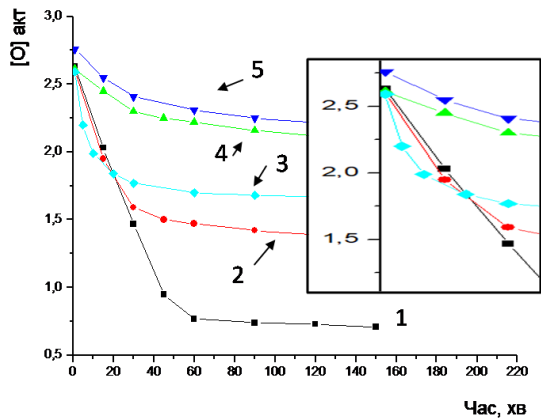


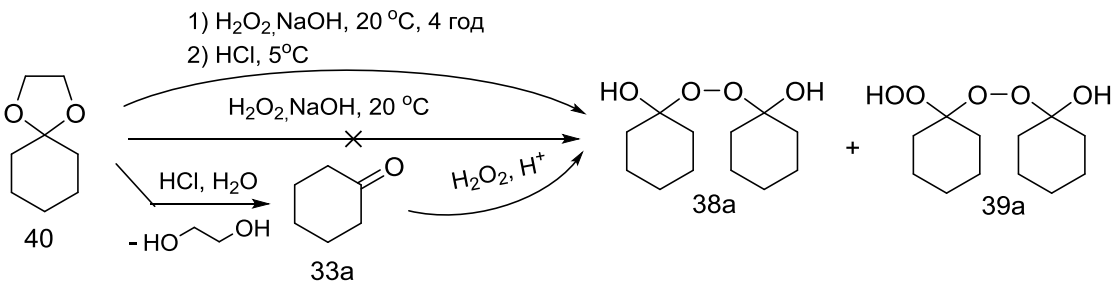
Рисунок 1. Залежності зміни вмісту активного кисню у реакційній суміші при окисненні гідроген пероксидом у лужному середовищі:

1-гідроксигідропероксипероксиду циклогексанону (39a);

2-дигідроксипероксиду циклогексанону (38a); 3- циклогексанону (33a); 4-кеталю циклогексанону (40); 5 - розкладу H_2O_2 . Мольне співвідношення H_2O_2 :субстрат 2:1 (1) ; 3 : 1 (2); 4 : 1 (3, 4).

Здійснено спробу окиснення кеталю циклогексанону (40) гідроген пероксидом в лужному середовищі (схема 19.). При проведенні реакції за звичною схемою після витримування суміші реакційної суміші та її подальшого підкислення отримано пероксиди циклогексанону (38a та 39a). Однак, при контролі вмісту активного кисню у суміші виявлено, що він зменшується лише у рамках самовільного розкладу гідроген пероксиду. Тобто, утворення пероксидних сполук відбувалося уже на фінішній стадії процесу при підкисненні реакційної суміші унаслідок гідролізу кеталю і подальшої взаємодії регенованого кетону з гідроген пероксидом з утворенням пероксидів (38a та 39a).

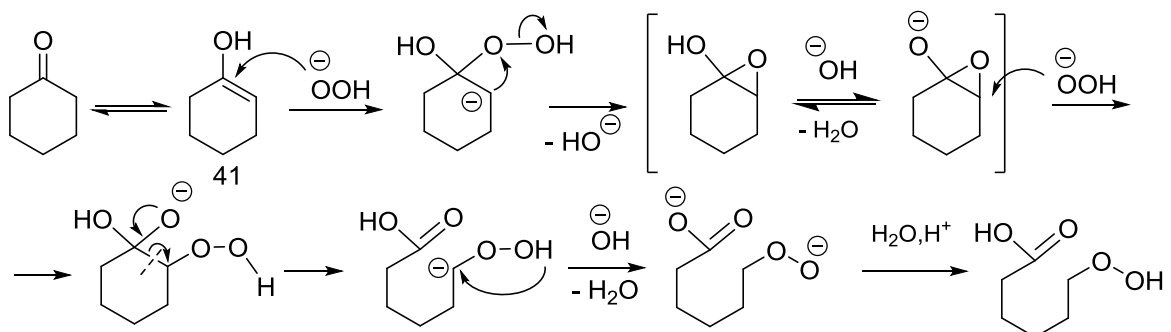
Схема 19.



Ди-трет-бутилпероксикеталь циклогексанону у реакцію окиснення також не вступав.

Отримані при окисненні різних похідних циклічних кетонів результати дозволили припустити, що ключовою стадією окиснення кетонів є утворення енолу (41) унаслідок кето-енольної таутомерії кетону та подальші його перетворення:

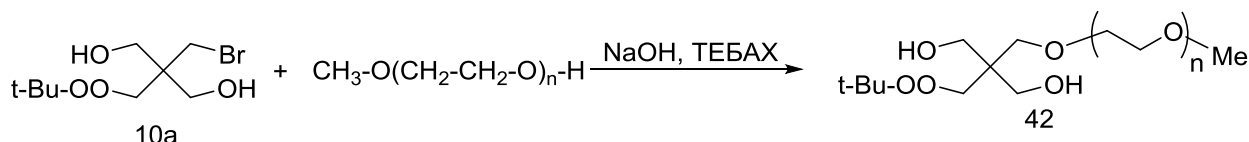
Схема 20.



У четвертому розділі запропоновано шляхи використання деяких отриманих сполук для одержання пероксидовмісних ПАР та мономерів.

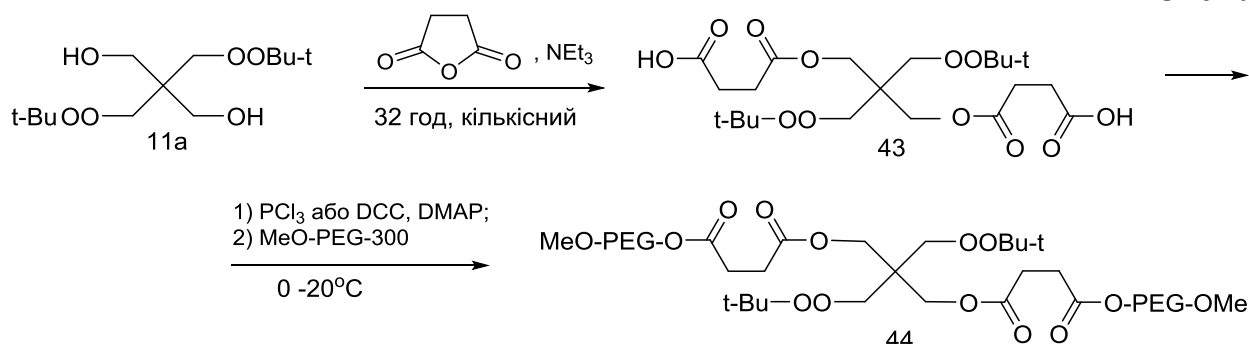
Одержання ПАР на основі гідропероксидів. Одержані функціональні пероксиди завдяки наявності реакційноздатної первинної гідроксильної групи або атому галогену здатні вступати у взаємодію з утворенням інших класів функціональних пероксидів. Реакцією бромовмісного похідного пентаеритриту (10a) з монометиловим етером ПЕГ-350 синтезовано поверхнево активний пероксид (42).

Схема 21.



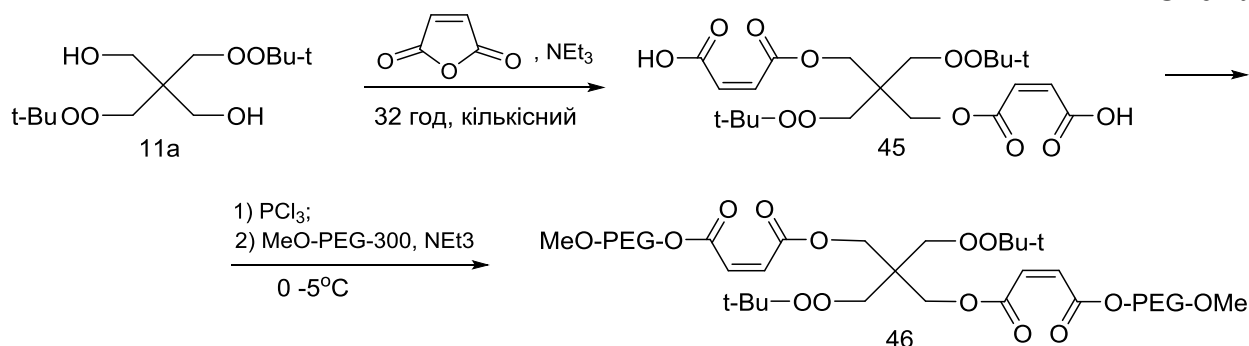
При взаємодії бурштинового ангідриду з пероксидовмісним діолом (11a) і наступною реакцією естеру 43 з ПЕГ-300 з одержано ПАРмер з пероксидними групами (44) (схема 22).

Схема 22.



За аналогічною реакцією цього діолу з використанням на першій стадії як ацилюючого агента малеїнового ангідриду отримано бісмалеїнат (46), який містить пероксидні групи.

Схема 23.



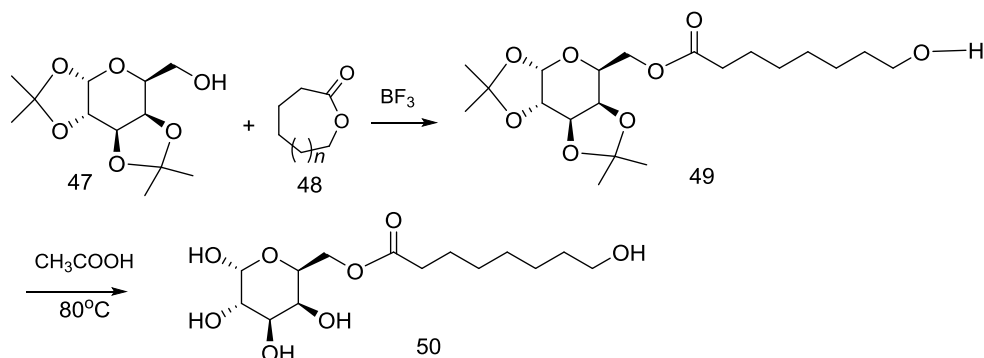
Сполуки 43 та 45 також можуть використовуватись як поліконденсаційні мономеру для одержання пероксидовмісних поліестерів.

Синтез ПАР на основі ω-гідроксикарбонових кислот

Сахаридовмісні ПАР у зв'язку з високою біотолерантністю знаходять все ширше застосування у фармацевтичній промисловості та при виготовленні санітарно-гігієнічних та косметичних засобів. Враховуючи те, що нами розроблено ефективний метод синтезу ω-гідроксикарбонових кислот, було доцільно застосувати їх для одержання поверхнево-активних речовин. Реакцією дізопропіліденгалактопаранози з лактоном 8-гідроксикаприлової кислоти одержано

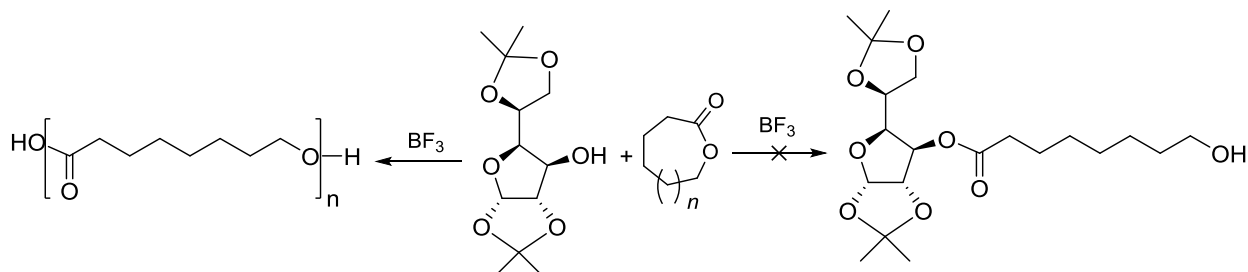
сахаридовмісний естер цієї гідроксикислоти за первинною групою ОН захищеної галактози.

Схема 24.



Спроби провести аналогічну реакцію з діізопропіліденглюкофуранозою до успіху не привели (схема 25). Основною реакцією, яка відбувалася у вказаних умовах була полімеризація лактону..

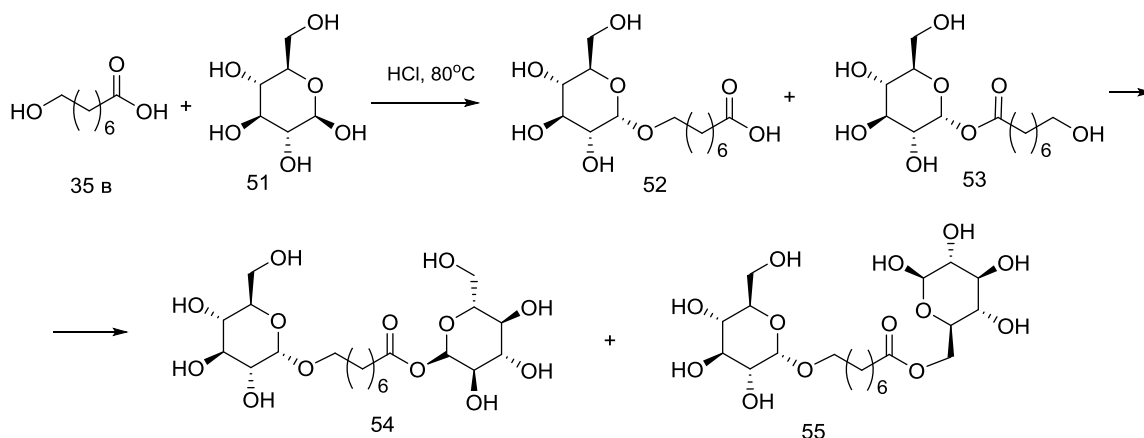
Схема 25.



Ймовірно, що причиною цього є стеричні затруднення біля вторинної групи ОН сахариду. Вміст сахаридовмісного естеру у реакційній суміші був незначним і розділити продукти реакції не вдалось.

Проведено реакцію глюкози з 8-гідроксиоктановою кислотою (схема 26). При взаємодії цих сполук відбуваються декілька паралельно-послідовних реакцій. На початку взаємодії основною з них є алкілювання глюкопіранози (51) за глікозидним гідроксилем первинною гідроксильною групою гідроксикислоти (35в) і утворенням ω-сахаридовмісної кислоти. Остання вступає у послідовну реакцію естерифікації сахариду з утворенням сполуки (54), яка містить два сахаридних фрагменти, з'єднаних залишком гідроксикислоти.

Схема 26.



Крім цієї реакції, також відбувалася паралельна естерифікація глюкофуранози гідроксикислотою ймовірно за первинною групою ОН. Встановити положення

залишку гідроксикислоти у молекулі сахариду для всіх речовин не вдалось, однак основним продуктом є невідновлюючий сахарид, тобто заміщення, в основному відбувається, за глікозидними гідроксильними групами.

Знято ізотерми поверхневого натягу для розчинів синтезованих сполук. (рис. 2) у воді, які вказують, що вони проявляють яскраво виражену поверхневу активність, знижуючи у водних розчинах поверхневий натяг на межі розчин-повітря.

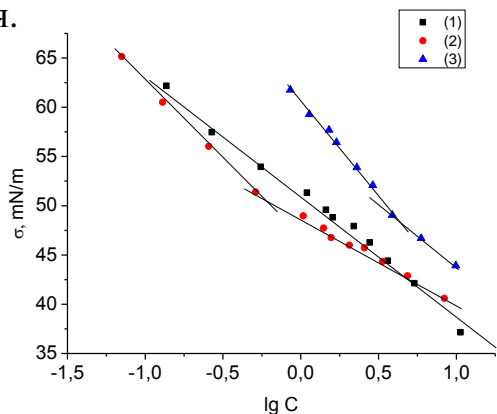
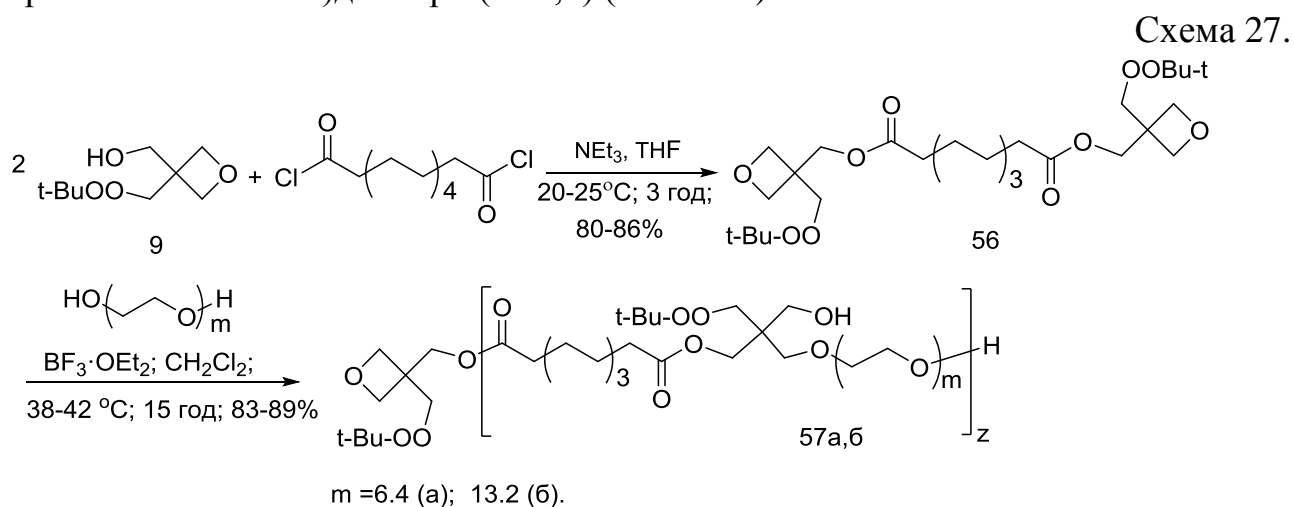


Рисунок 2. Ізотерми поверхневого натягу сахаридовмісних ПАР (1- для галактозовмісного ПАР 49; 2- для ПАР 50; 3-ПАР 54)

Синтез пероксидовмісних олігомерів з альтернатним розміщенням гідрофільних та ліпофільних блоків

На кафедрі органічної хімії НУ «Львівська політехніка» були синтезовані поліестери вищих дикарбонових кислот та поліетиленгліколів. При іммобілізації на поверхнях різної природи вони здатні реагувати на зміну полярності середовища і забезпечувати їх змочування як водою, так і неполярними органічними молекулами. Крім того, вони солубілізують у водному середовищі нерозчинні у воді речовини, а у органічному середовищі – водорозчинні сполуки.

З метою синтезу амфифільних макроініціаторів, які містять альтернатно розміщені гідрофільні та гідрофобні блоки, проведено взаємодію пероксидовмісного дизаміщеного оксетану (9) за гідроксильною групою з дихлорангідридами вищих дикарбонових кислот (себацінової, додекандіової) і одержано відповідні біс(пероксиалкілокетан)діестери (56 а,б) (схема 27).



На другій стадії реакцією біс(алкілпероксиоксетан)естерів (56а,б) з поліетиленгліколями PEG-300 та PEG-600 синтезовано пероксидовмісні олігомери (58а,б) з альтернатним розміщенням гідрофільних та гідрофобних блоків.

Приєднання ПЕГ вдалось провести тільки при застосуванні як каталізатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ та проведенні реакції у безводному дихлорометані.

Колоїдно-хімічні властивості альтернатних пероксидовмісних олігомерів

Таблиця 1.

Критична концентрація міцелоутворення, поверхневий натяг та характеристична в'язкість амфіфільних макроініціаторів з альтернатними гідрофільними і гідрофобними блоками.

№ сполук и	m	n	ККМ, % (мас.)	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м	$[\eta]$, (розчин у ацетоні) при 25°C, $\text{см}^3/\text{г}$
57а	6,4	3	$3,6 \cdot 10^{-4}$	39,1	15
57б	13,2	3	$0,8 \cdot 10^{-4}$	45,2	13,5

Як видно з даних, наведених у табл. 1, значення ККМ макроініціаторів (57а), що містять ланки ПЕГ-300, є нижчі у порівнянні з сполукою (57б) з фрагментами ПЕГ-600. Це пов'язано зі збільшенням гідрофільної складової у ініціаторі 58б, до складу якого входять довші поліетиленгліколеві ланцюги.

Макромолекули поверхнево-активних ініціаторів (57а,б), що містять альтернатно розміщені гідрофільні поліетиленглікольні ланки з високою сегментативною рухливістю та достатньо довгі ліпофільні залишки аліфатичних вищих дикарбонових кислот та трет-бутилгідропероксиду під впливом середовища легко змінюють свій розмір і конформацію у широких межах, тобто здатні реагувати на зміну природи середовища. Про це свідчить здатність змочувати як гідрофільні, так і ліпофільні поверхні (скло та полістирен).

Такі властивості колоїдно-хімічної поведінки синтезованих макроініціаторів дозволяють прогнозувати можливість їх використання для створення тонких інверсійно здатних плівок на різноманітних підкладках.

У п'ятому розділі наведено характеристики допоміжних речовин, методи проведення аналізу одержаних сполук та методики синтезу вихідних речовин та пероксидів, ПАР і мономерів на їх основі.

ВИСНОВКИ

Досліджено реакції оксигеновмісних чотири-, п'яти та шестичленних гетероциклів і циклічних кетонів з гідропероксидами, карбоновими кислотами та їх похідними, запропоновано нові підходи до синтезу за їх допомогою нових типів функціональних пероксидів, пероксидних мономерів та ПАР.

1. Проведено порівняльний аналіз різних методів формування оксигеновмісних гетероциклів на основі похідних відповідних 1,2- та 1,3-діолів. Експериментально встановлено, що для одержання функціональних оксетанів найзручнішим методом є циклізація монотозилатів заміщених 1,3-діолів у присутності калій гідроксиду; найефективнішим методом синтезу заміщених 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів є взаємодія 1,2- та 1,3-діолів з 2-метоксипропеном у присутності п-толуолсульфокислоти за температури 18-25°C.

2. Вперше досліджено реакції функціонально заміщених оксетанів, оксоланів, 1,3-діоксоланів та 1,3-діоксанів з гідропероксидами, знайдено умови, за яких взаємодія відбувається як за участю функціональних груп замісників циклу, так і з деструкцією циклу. На прикладі взаємодії 3-бромометил-3-

гідроксиметилоксетану з трет-бутилгідропероксидом показано, що при каталізі кислотами Люїса основним напрямком реакції є розмикання оксетанового циклу з утворенням 2-трет-бутилпероксиметил-2-бромометилпропан-1,3-діолу. При використанні як каталізатора лужного алюміній оксиду відбуваються паралельні реакції - заміщення атома бромом на трет-бутилпероксидний фрагмент з утворенням 3-трет-бутилпероксиметил-3-гідроксиметилоксетану та розмикання оксетанового циклу з утворенням 2-трет-бутилпероксиметил-2-бромометилпропан-1,3-діолу.

3. При послідовній реакції 3-біс(гідроксиметил)оксетану з вищими карбоновими кислотами за групами ОН та наступним розмикання циклу поліетиленгліколем синтезовано "gemini" -сурфактанти нового типу.

4. Запропоновано метод синтезу нових пероксидних мономерів метакрилатного типу послідовними реакціями хлорангідридів акрилових кислот з оксигеновмісними гетероциклами (2,2-дизаміщеними оксоланами, діоксоланами та 1,3-діоксанами) з подальшим алкілуванням одержаного ненасиченого галогенопохідного алкілгідропероксидом.

5. З метою одержання нових функціональних пероксидів систематично досліджено взаємодію аліциклічних кетонів та їх похідних – пероксидів, кеталів, ді(алкілперокси)кеталів з гідроген пероксидом та трет-бутилгідропероксидом. Встановлено, що при дії гідроген пероксиду на циклічні кетони, їх 1,1'-дигідрокси- та 1-гідрокси-1'-гідроперокси пероксидні похідні у лужному середовищі за температури 10-30°C відбувається деструкція зв'язку С-С циклу у α -положенні до карбонільної групи з утворенням як первинного продукту реакції ω -гідроперокси карбонових кислот. Утворення інших продуктів реакції – ω -гідрокси карбонових та дикарбонових кислот відбувається унаслідок лужного розкладу первинної гідропероксидної групи кислоти при проведенні реакції вище 30°C, що спростовує відоме з літератури твердження про утворення вказаних сполук перетвореннями відповідних лактонів.

6. Показано, що алкілгідроперокси у присутності лугів з циклічними кетонами та їх похідними не взаємодіють. Кеталі та ді(алкілперокси)кеталі циклічних кетонів, які не здатні до кето-енольної таутомерії, також є стійкими до дії гідроген пероксиду та алкілгідропероксидів у лужному середовищі. Це дозволило запропонувати ймовірний механізм окиснення циклічних кетонів гідрогенпероксидом у лужному середовищі, у якому ключовим моментом є утворення енолу.

7. Запропоновано нові структури поверхнево-активних речовин, зокрема сахаридовмісних та з альтернатним розміщення гідрофільних та гідрофобних блоків у молекулі, які містять у бічних відгалуженнях ланцюга пероксидні групи, розроблено методи їх синтезу реакціями пероксидовмісних функціональних оксетанів з дикарбоновими кислотами та поліетиленгліколями. Досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих ПАР і запропоновано шляхи їх практичного використання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових фахових виданнях України:

1. Одержання гідроксилвмісних та бромовмісних пероксидів на основі оксетанів / **Боброва* К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2015, № 812, с. 79-83. *(особистий внесок здобувача – одержання гідроксилвмісних та бромовмісних пероксидів на основі оксетанів, обговорення результатів)*.

2. Синтез нових нейногенних пармерів на основі β-гідроксилвмісних пероксидів / **Боброва К.І.**, Надашкевич З.Я., Флейчук Р.І., Гевусь О.І. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування», 2016, № 841, с. 3-8. *(особистий внесок здобувача – одержання нейногенних пармерів на основі β-гідроксилвмісних пероксидів, обговорення результатів, участь у написанні статті)*

3. Синтез нейногенних ПАР на основі дизаміщених оксетанів / **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування» - 2017, № 868, с. 3-8. *(особистий внесок здобувача – одержання нейногенних ПАР на основі дизаміщених оксетанів, обговорення результатів, участь у написанні статті)*

4. Одержання сахаридовмісних поверхнево-активних речовин на основі 8-гідроксиоктанової кислоти» / **К.І. Кузнецова**, Р.І. Флейчук, О.І. Гевусь // Chemistry, technology and application of substances. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2019, Vol. 2, № 1., P. 28–33 (DOI10.23939/ctas2019.01.028) *(особистий внесок доповідача – одержання сахаридовмісних ПАР на основі 8-гідроксиоктанової кислоти, вивчення їх властивостей, обговорення результатів, написання статті)*

5. Synthesis of peroxide-containing hetero-chain amphiphilic oligomers and their colloid-chemical properties» / **К.І. Кузнецова**, Р.І. Флейчук, А.Д. Толстенко, О.І. Гевусь // Chemistry, technology and application of substances. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2020, Vol. 3, № 1. – P. 27–32. (DOI 10.23939/ctas2020.01.027) *(особистий внесок доповідача одержання пероксидовмісних олігомерів, вивчення їх властивостей, обговорення результатів, написання статті)*

Статті у періодичних наукових фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

6. Decomposition of three-, four-, and five-membered oxygen heterocycles by tert-butyl hydroperoxide / **К.І. Bobrova**, R.I. Fleychuk, O.I. Nevus // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування», 2018, № 886, с. 52-58. *(особистий внесок здобувача – одержання сполук, обговорення результатів, написання статті)*. Стаття входить до міжнародної наукометричної бази Web of Science (Index Copernicus).

7. Synthesis of surface-active monomers and peroxides on a disubstituted oxetane basis / **Kuznetsova K.I.**, Vostres V.B., Fleychuk R.I., Nevus O.I. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2019, No. 2, pp. 5-11. (DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-

* Прізвище Боброва змінено на Кузнецова у зв'язку з одруженням

2-5-11) (особистий внесок доповідача –одержання сполук, вивчення їх властивостей, обговорення результатів, участь у написанні статті). Стаття входить до міжнародної наукометричної бази Web of Science (Scopus, категорія А).

Патент на винахід:

2-Гідроксиметил-2-(2,5,8,11,14,17,20,23-октаоксабутейкозил)- 1,3-біс (цис- 9 октадеценоїлоксиметил) пропан» / Гевусь О.І., Флейчук Р.І., **Боброва К.І.**//№ 118908. Зареєстровано в ДРПУ на винаходи 25.03.2019. (бюл. № 1. Заявка № а201706552 від 26.06.2017)

Апробація основних результатів дисертації:

1. **Катерина Боброва**, Роман Флейчук, Орест Гевусь /«Одержання функціональних пероксидів на основі оксетанів» // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості», Травень 19-24, 2014 р. - Львів, 2014 - с. 166. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень)

2. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Одержання гідроксил- та бромовмісних пероксидів на основі похідних пентаеритриту.»// Міжнародна науково-практична конференція «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности». Грудень 8-10, 2014 – Харків, 2015 - с. 42-43. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень)

3. **Bobrova K.I.**, Fleychuk R.I., Nevus O.I. /«Synthesis of hydroxyl-containing and bromine-containing alkyl peroxides based on short oxygen-containing heterocycles.» // 17 jcf-Fruehjahrssymposium. March 25-28, 2015 - Munster, Germany, 2015 - p. 1-078. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень)

4. **Kateryna Bobrova**, Roman Fleychuk, Orest Nevus /«Synthesis of hydroxyl- and bromine-substituted alkyl peroxides based on three- and four-membered oxygen-containing heterocycles.» // XV Міжнародна наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015», Травень 24-27, 2015 - Львів, 2015 - с.015. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень)

5. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Синтез нових функціональних пероксидів на основі похідних пентаеритриту» // VI Українська конференція «Домбровські хімічні читання – 2015». Вересень 22-25, 2015 р. - Чернівці, 2015 - с. С-87. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень)

6. **K.I. Bobrova**, R.I. Fleychuk, O.I. Nevus./ «Synthesis of new surfactants based hydroxyl-containing peroxides and maleic anhydride.» // 18 jcf-Fruehjahrssymposium. March 16-19, 2016 - Kiel, Germany, 2016 - p. 192. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)

7. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Одержання нових пероксидовмісних поверхнево-активних речовин на основі пентаеритриту.» // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Березень 29-30, 2016 - Вінниця, Україна, 2016 - с. 99. (особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)

8. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. /«Синтез поверхнево-активних речовин на основі дигідроксибромозаміщеного пентаеритриту та поліетиленгліколю.» // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих

вчених з хімії та хімічної технології. Квітень 20-22, 2016 - Київ, Україна, 2016 - с. 87. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

9. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Використання гідроксилвмісних пероксидів для одержання нових поверхнево-активних сполук». // XXIV Українська конференція з органічної хімії. Вересень 19-23, 2016 - Полтава, Україна, 2016 - с. 97. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

10. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Одержання поверхнево-активних сполук на основі дизаміщеного оксетану». // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Вінниця, Україна, Березень 27-29, 2017 – 2017 - с. 112. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

11. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Синтез нейногенних пероксидовмісних поверхнево-активних речовин та їх властивості». // I Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». Квітень 10, 2017 - Дніпро, Україна, 2017 - с. 77-78. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

12. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Поверхнево-активні ініціатори на основі пентаеритриту». // VII Українська конференція «Домбровські хімічні читання-2017». Вересень 12-16, 2017 - Яремче, Україна, 2017 - с. С-58. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

13. **Bobrova K.I.**, Fleychuk R.I., Hevus O.I. / «Synthesis of functional peroxide-containing compounds based on four-atomic alcohols» // 20 JCF-Fruehjahrssymposium. March 21-24, 2018 - Konstanz, Germany. 2018 - P16 *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

14. **Боброва К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Алкілювання трет-бутилгідропероксидом 2,2-диметил-1,3-діоксолану» // VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Квітень 11-13, 2018 - Київ, Україна, 2018 - с. 46. *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

15. Орест Гевусь, Наталія Кінаш, Лідія Вуйцик, **Катерина Боброва**, Роман Скібіцький, Андрій Якимович, Віра Лубенець / «Нові сульфуровмісні сахариди-синтез та властивості» // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості», Травень 14-18, 2018- Львів, Україна, 2018 - с. 198 *(особистий внесок здобувача – проведення частини досліджень)*

16. **Kateryna Bobrova**, Roman Fleychuk, Orest Hevus / «Ring-opening reaction of five-membered oxygen-containing heterocycles with tert-butyl hydroperoxide on the example of 2,2- dimethyl-1,3-dioxolane» // Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference, Жовтень 10-11, 2018р. - Львів, Україна, 2018 - с 81 *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу)*

17. Roman Fleychuk, **Kateryna Bobrova**, Orest Hevus / «The Obtaining of Nonionic Surfactants Based on Pentaerythritol Derivatives» // EastWest Chemistry Conference, Жовтень 10-12, 2018р. - Львів, Україна, 2018 - с. P073 *(особистий внесок здобувача – проведення досліджень)*

18. Orest Hevus, Roman Fleychuk, Natalia Kinash, **Kateryna Bobrova**, Andrii Yakymovych, Roman Skibitskyi / «Methods of synthesis, properties and application of surface active monomers and monomer-initiators of new types» // EastWest Chemistry Conference, Жовтень 10-12, 2018р. - Львів, Україна, 2018 - с.S015 (*особистий внесок здобувача – проведення частини досліджень*)

19. **Kateryna Kuznetsova**, Natalia Shuliga, Roman Fleychuk, Orest Hevus. / «Study of the oxidation reaction of cyclohexanone and its derivatives.» // Physical Organic Chemistry: Recent developments in instrumentation, structure, theory, and mechanisms 691. WE-Heraeus-Seminar, Physikzentrum Bad Honnef, , 18 Feb - 21 Feb 2019 -Bad Honnef, Germany, 2019, P. 70. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

20. **Kateryna Kuznetsova**, Natalia Shuliga, Roman Fleychuk, Orest Hevus. / The investigation of reactions of cyclohexanone peroxides with hydrogen peroxide in alkaline medium. // 21-st JCF Frühjahrssymposium and 2-nd European Young Chemists' Meeting 20.-23.3.2019, Bremen, Germany, 2019.P. 206 (Contribution ID 135) (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

21. **Кузнецова К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Одержання гідропероксикарбонових кислот шляхом ооксигеноння циклічних кетонів». // II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2019), , 19-21 березня 2019 р. Вінниця, Україна., 2019, с. 85 (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

22. **Кузнецова К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. // «Ооксигеноння циклогексанону та його похідних гідроген пероксидом в лужному середовищі». // III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», , 17 квітня 2019 р., Житомир, Україна, 2019. с.357-359. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

23. **Катерина Кузнецова**, Роман Флейчук, Оrest Гевусь / «Синтез альтернативних олігомерів на основі біс-пероксиоксетанів і поліетиленгліколів». // Сімнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019», 2-5 червня 2019р., Львів, Україна, 2019, с. 382. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень*)

24. **Кузнецова К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Синтез поверхнево-активної сполуки на основі 8-гідроксиоктанової кислоти та α -D-глюкопіранози». // Ювілейна XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії, присвячена 80-річчю ІОХ НАН України Та 30-річчю ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, , 16-20 вересня 2019р. Луцьк, Україна, 2019, с. 195. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

25. Толстенко А.Д., **Кузнецова К.І.**, Флейчук Р.І., Гевусь О.І. / «Синтез гідроксикарбонових кислот шляхом ооксигеноння циклогексанону». // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 20-22 травня 2020 р., с. 186. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

26. **Kateryna Kuznetsova**, Roman Fleychuk, Orest Hevus / «Synthesis of peroxide-containing hetero-chain amphiphilic oligomers based on bis-peroxyoxetanes and

polyethylene glycols». // X Ukrainian-Polish Scientific conference “Polymers of special applications”, Lviv, September 21-24, 2020, p. 73. (*особистий внесок здобувача – проведення досліджень та формування матеріалу*)

АНОТАЦІЯ

Кузнецова К.І. Одержання пероксидів та мономерів на основі оксигеновмісних гетероциклів та їх властивості. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03–органічна хімія. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертація присвячена синтезу пероксидів та мономерів на основі оксигеновмісних гетероциклічних сполук. Завдяки тому, що останні сполуки з малим розміром циклу та їх похідні мають достатньо високу реакційну здатність, на їх основі було одержано пероксидовмісні сполуки. В роботі синтезовано ряд оксигеновмісних гетероциклів, таких як оксетани, тетрагідрофурані, 1,3-діоксолани, 1,3-діоксани з різноманітними функціональними групами та досліджено реакції одержаних сполук з гідропероксидами та функціональними пероксидами як із збереженням гетероциклічного фрагменту, так і за його участю. Також на основі синтезованих сполук розроблено методи синтезу поверхнево-активних реакційноздатних олігомерів-ініціаторів з регулярним розміщенням вздовж макромолекулярного ланцюга ініціюючих центрів. Було вивчено властивості отриманих пероксидів та мономерів і запропоновано шляхи їх застосування. Детально досліджено реакції ооксигеноння циклічних кетонів гідроген пероксидом та трет-бутилгідропероксидом в лужному середовищі, запропоновано одержання поверхнево-активних речовин на основі продуктів реакцій.

Ключові слова: дизаміщені оксетани, тетрагідрофурані, 1,3-діоксолани, 1,3-діоксани, лактони, циклічні кетони, органічні пероксиди, поверхнево-активні речовини, пероксидовмісні функціональні сполуки.

АННОТАЦИЯ

Кузнецова Е.И. Синтез пероксидов и мономеров на основе кислородсодержащих гетероциклов и их свойства. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия. - Национальный университет "Львовская политехника", Министерство образования и науки Украины, Львов, 2021.

Диссертация посвящена синтезу пероксидов и мономеров на основе кислородсодержащих гетероциклических соединений. Благодаря тому, что последние соединения с малым размером цикла и их производные имеют достаточно высокую реакционную способность, на их основе было получено пероксидсодержащие соединения. В работе синтезирован ряд кислородсодержащих гетероциклов, таких как оксетаны, тетрагидрофураны, 1,3-диоксоланы, 1,3-диоксаны, с различными функциональными группами; исследованы реакции полученных соединений с гидропероксидами и функциональными пероксидами как с сохранением гетероциклического фрагмента, так и с его участием. Также на

основе синтезированных соединений разработаны методы синтеза поверхностно-активных реакционно-способных олигомеров-инициаторов с регулярным расположением вдоль макромолекулярной цепи иницирующих центров. Было изучено свойства полученных пероксидов и мономеров и предложены пути их применения. Подробно исследованы реакции окисления циклических кетонов гидрогеном пероксида и трет-бутилгидропероксидом в щелочной среде, предложены методы синтеза поверхностно-активных веществ на основе продуктов реакций.

Ключевые слова: дизамещенные оксетаны, тетрагидрофураны, 1,3-диоксоланы, 1,3-диоксаны, лактоны, циклические кетоны, органические пероксиды, поверхностно-активные вещества, пероксидсодержащие функциональные соединения.

ABSTRACT

Kuznetsova K.I. Synthesis peroxides and monomers based on oxygen-containing heterocycles and their properties. – On the rights of manuscript.

The thesis for obtaining a degree of Candidate of Sciences in Chemistry (PhD), speciality 02.00.03 «Organic Chemistry» – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the synthesis of peroxides and monomers on the basis of oxygen - containing heterocyclic compounds. Due to the fact that the latter compounds with a small cycle size and their derivatives have a sufficiently high reactivity, peroxide-containing compounds were obtained on their basis. A number of oxygen-containing heterocycles, such as oxetanes, tetrahydrofurans, 1,3-dioxolanes, 1,3-dioxanes with various functional groups, were synthesized in the work and the reactions of the obtained compounds with hydroperoxides and functional peroxides were investigated both with preservation of its heterocyclic moiety and. Methods for the synthesis of surface-active reactive oligomers-initiators with regular placement along the macromolecular chain of initiating centers have also been developed on the basis of the synthesized compounds. The properties of the obtained peroxides and monomers were studied and ways of their practical use were proposed. The oxidation reactions of cyclic ketones with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide in an alkaline medium have been studied in detail, and the preparation of surfactants based on the reaction products has been proposed.

New structures of surfactants have been proposed, in particular with the alternative placement of hydrophilic and hydrophobic blocks in the molecule, which contain peroxide groups in the side branches of the chain, and methods for their synthesis based on peroxide-containing oxetanes have been developed.

New types of reactive surfactants have been developed that can be used as macroinitiators in the processes of obtaining amphiphilic polymers of complex architecture.

Keywords: disubstituted oxetanes, tetrahydrofurans, 1,3-dioxolanes, 1,3-dioxanes, lactones, cyclic ketones, organic peroxides, surfactants, peroxide-containing functional compounds.