

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248748 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445336**

(22) Data zgłoszenia: **2023.06.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.12.30 BUP 53/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.01.26 WUP 04/2026**

(51) MKP:

C07F 3/06 (2006.01)

C07C 69/84 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/30 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

RAFAŁ PETRUS, Wrocław, PL

KAROLINA MATUSZAK, Solec Kujawski, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Związki cynku z salicylanem metylu, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie

PL 248748 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są związki cynku z salicylanem metylu o aktywności katalitycznej – aryloksylowe związki cynku typu $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2\text{A}_z]$ ($A = \text{py}$ i $z = 2$; $A = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $A = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$) i solwatowane sole cynku z ligandem metylosalicylowym $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie jako katalizatory w reakcjach syntezy estrów alkilowych kwasów hydroksyłuszczowych.

Znane są z publikacji [R. Petrus, P. Sobota, Zinc complexes supported by methyl salicylate ligands: synthesis, structure, and application in ring-opening polymerization of L-lactide, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 13838–13844] związki cynku z ligandem metylosalicylanowym $[\text{Zn}_2(\text{OAr})_8] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ oraz $[\text{Zn}(\text{OAr})_2(\text{py})_2]$ ($\text{ArOH} = \text{salicylan metylu}$, $\text{py} = \text{pirydyna}$) oraz ich wykorzystanie w reakcji polimeryzacji L-laktydu. Znane jest z publikacji [R. Petrus, J. Utko, R. Gniłka, M. G. Fleszar, T. Lis, P. Sobota, Solvothermal Alcoholysis Method for Recycling High-Consistency Silicone Rubber Waste, *Macromolecules*, 2021, 54, 2449–2465] wykorzystanie związku $[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ jako katalizatora w reakcji alkoholizy gumy silikonowej.

Znany jest z publikacji [Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals, Elsevier, 2001, 46] sposób otrzymywania związków aryloksylowych/alkoksylowych cynku w reakcji związków alkilowych cynku (ZnR_2) z alkoholem/fenolem (ROH/ArOH). Znany jest z publikacji [S. L. Ma, S. Ren, Y. Yang. New Binuclear Complexes with Mixed Ligands and μ_2 -Phcnol Oxygen Bridges: Synthesis. Crystal Structures and Magnetism. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2010, 20, 104–109] związek jonowy $[\text{Zn}_2(\text{OAr})_2(\text{bpy})_2](\text{Cl}_2\text{O}_4)_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipirydył). Znane są z publikacji [E. Mrkalic, A. Zianna, G. Psomas, M. Gdaniec, A. Czapik, C.-A. Evdoxia, M. Lalia-Kantouri, Synthesis, characterization, thermal and DNA-binding properties of new zinc complexes with 2-hydroxyphenones, *J. Inorg. Biochem.*, 2014, 134, 66–75] związki aryloksylowe cynku z ketonem fenylosalicylowym (Ar^1OH) i bpy $[\text{Zn}(\text{OAr}^1)_2(\text{bpy})]$.

Z publikacji [R. Petrus, P. Sobota, Zinc complexes supported by methyl salicylate ligands: synthesis, structure, and application in ring-opening polymerization of L-lactide, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 13838–13844] znany jest sposób syntezy związków 2 i 7, który polega na wprowadzeniu ZnEt_2 (8 cm^3 , 8 mmol) do roztworu salicylanu metylu (2.07 cm^3 , 16 mmol) w toluenie (100 cm^3), reakcja prowadzona jest przez 6 h w temperaturze 110°C , a następnie wydzielony w postaci drobnokrystalicznego osadu produkt jest rekrystalizowany z CH_2Cl_2 (wydajność 89%). Związek 7 otrzymywany jest poprzez dodanie pirydyny (2 cm^3 , 24.83 mmol) do związku 2 (1 g , 0.68 mmol) w toluenie (100 cm^3), a następnie krystalizację z mieszaniny reakcyjnej (wydajność 85%).

Celem wynalazku jest opracowanie nowych związków cynku z salicylanem metylu – aryloksylowych związków cynku typu $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$) o zwiększonej aktywności katalitycznej, poprzez ich aktywowanie za pomocą ZnCl_2 lub aminy oraz ZnCl_2 i aminy.

Istotą wynalazku są związki cynku z salicylanem metylu: aryloksylowe związki cynku o wzorze ogólnym 1–3; $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2\text{A}_z]$ ($A = \text{py}$ i $z = 2$; $A = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $A = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$), ArO^- oznacza anion 2-(metoksykarbonylo)fenolanowy lub solwatowane sole cynku z ligandem metylosalicylowym o wzorze ogólnym 4 $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$, w którym ArOH oznacza salicylan metylu.

Sposób wytwarzania związków cynku z salicylanem metylu – aryloksylowych związków cynku o wzorze ogólnym 1–3; $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2\text{A}_z]$ ($A = \text{py}$ i $z = 2$; $A = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $A = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$), ArO^- oznacza anion 2-(metoksykarbonylo)fenolanowy lub solwatowane sole cynku z ligandem metylosalicylowym $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$ o wzorze ogólnym 4, w którym Ar oznacza 2-(metoksykarbonylo)fenyl polega na tym, że salicylan metylu łączy się z toluenem lub THF, w proporcji 1:15 lub 1:18–36, następnie wkrapla się 1,0 M roztwór ZnEt_2 w heksanie, zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostawia do krystalizacji.

Korzystnie, gdy wprowadza się donorowe ligandy azotowe w postaci pirydyny lub trimetylenbipirydyny.

Korzystnie, gdy dodaje się MeOH lub ZnCl_2 .

Istotą wynalazku jest również zastosowanie związków cynku z salicylanem metylu jako katalizatorów, korzystnie w reakcjach syntezy estrów alkilowych kwasów hydroksyłuszczowych.

W wyniku sposobu wg wynalazku otrzymano związki cynku z salicylanem metylu w postaci katalizatorów: $[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8] \cdot 2.5(\text{C}_7\text{H}_8)$ (1), $[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2), $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{OAr})_6]$ (3), $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OAr})_4]$

-(HOMe)₄] (**4**), [Zn₂(OAr)₂(THF)₂Cl₂] (**5**), [ZnCl₂(HOAr)] (**6**), [Zn(OAr)₂(py)₂] (**7**), [Zn(OAr)₂(tmbpy)]_n (**8**) (dla $n = \infty$).

Synteza związków **2** oraz **7** znana jest z publikacji [R. Petrus, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 13838–13844].

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania oraz na rysunku na którym na fig. 1 – fig. 8 przedstawiono poszczególne struktury związków wg wynalazku o aktywności katalitycznej.

Związek [Zn₄(OAr)₈].2.5(C₇H₈) (**1**) przedstawiony na fig. 1 to czterordzeniowy kompleks, w którym rdzeń centralny posiada geometrię otwartego dikubanu. Podczas gdy związek **2** przedstawiony na fig. 2 posiada cykliczny, planarny motyw centralny. Przedstawiony na fig. 3 kompleks [Zn₄(μ₃-OMe)₂(OAr)₆] (**3**) podobnie jak **1** tworzy otwarty dikuban. Strukturę kubiczną posiada związek [Zn₄(μ₃-OMe)₄(OAr)₄(HOMe)₄] (**4**) przedstawiony na fig. 4. Dwurdzeniowy kompleks [Zn₂(OAr)₂(THF)₂Cl₂] (**5**) zbudowany jest przez oktaedrycznie skoordynowany przez dwa chelatowe ligandy ArO⁻ oraz dwie cząsteczki THF jon Zn²⁺, tworzący metaloligand, który następnie koordynuje do ZnCl₂. Związek **5** stanowi również produkt dezintegracji strukturalnej związków **1** i **2** po dodaniu do ich roztworów w THF, ZnCl₂. Związek [ZnCl₂(HOAr)] (**6**) to jednordzeniowy kompleks, utworzony poprzez koordynację liganda ArOH do ZnCl₂. Związki [Zn(OAr)₂(py)₂] (**7**) i [Zn(OAr)₂(tmbpy)]_n (**8**) w stanie krystalicznym zawierają jony Zn²⁺, które są oktaedrycznie skoordynowane przez dwa ligandy ArO⁻ oraz dwa donorowe atomy azotu pochodzące od dwóch ligandów py lub tmbpy. Związek **8** tworzy jednowymiarowy polimer koordynacyjny.

Przykład 1

[Zn₄(OAr)₈].2.5(C₇H₈) (**1**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm³, zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N₂ wprowadzono 1.0 cm³ salicylanu metylu (7.72 mmol), 18.0 cm³ toluenu, a następnie wkroplono 3.9 cm³ 1.0 M roztworu ZnEt₂ (3.86 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Mieszaninę reakcyjną następnie pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono przemyto heksanem (3 x 10 cm³) i wysuszono pod próżnią. Wydajność 1.26 g (89%). Analiza elementarna (%) obliczona dla C₆₄H₅₆O₂₄Zn₄: C, 52.26; H, 3.84; wyznaczona: C, 52.32; H, 3.85. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3126 (vw), 3025 (w), 2955 (w), 2851 (w), 2692 (vw), 1670 (m), 1646 (s), 1599 (m), 1552 (m), 1536 (m), 1475 (m), 1437 (s), 1332 (m), 1299 (m), 1216 (vs), 1194 (s), 1169 (w), 1156 (m), 1085 (s), 1036 (m), 956 (m), 858 (m), 819 (m), 795 (m), 769 (m), 753 (s), 705 (s), 663 (m), 597 (w), 577 (m), 562 (w), 530 (m), 499 (w), 457 (m), 439 (w), 430 (w). Związek **1** rekrytalizowany z toluenu występuje w postaci monokryształów o podstawowych danych krystalograficznych: $a = 13.276(3) \text{ \AA}$, $b = 14.354(3) \text{ \AA}$, $c = 22.208(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.84(2)^\circ$, $\beta = 103.21(2)^\circ$, $\gamma = 111.00(3)^\circ$, $V = 3781.49 \text{ \AA}^3$.

Przykład 2

[Zn₄(μ₃-OMe)₂(OAr)₆] (**3**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm³, zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N₂ wprowadzono 0.75 cm³ salicylanu metylu (5.79 mmol), 18.0 cm³ toluenu, a następnie wkroplono 3.9 cm³ 1.0 M roztworu ZnEt₂ (3.86 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny, po czym dodano 2 cm³ MeOH i kontynuowano mieszanie przez kolejne 4 h. Mieszaninę reakcyjną następnie pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono przemyto heksanem (3 x 10 cm³) i wysuszono pod próżnią. Wydajność 0.97 g (82%). Analiza elementarna (%) obliczona dla C₅₀H₄₈O₂₀Zn₄: C, 48.80; H, 3.93; wyznaczona: C, 48.50; H, 3.95. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3070 (vw), 3020 (w), 2950 (w), 2898 (w), 2851 (vw), 2824 (w), 2053 (vw), 1923 (vw), 1643 (s), 1600 (m), 1550 (m), 1466 (m), 1449 (m), 1437 (m), 1342 (m), 1324 (m), 1260 (m), 1228 (vs), 1196 (m), 1157 (m), 1141 (m), 1087 (m), 1028 (m), 965 (w), 953 (m), 868 (m), 824 (m), 796 (w), 755 (s), 705 (m), 663 (m), 600 (m), 581 (m), 566 (m), 533 (m), 467 (m), 445 (m), 411 (m). Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów **3**: $a = 9.3770(3) \text{ \AA}$, $b = 11.1379(3) \text{ \AA}$, $c = 13.4253(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.750(2)^\circ$, $\beta = 106.893(2)^\circ$, $\gamma = 96.556(2)^\circ$, $V = 1311.88(6) \text{ \AA}^3$.

Przykład 3

[Zn₄(μ₃-OMe)₄(OAr)₄(HOMe)₄] (**4**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm³, zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N₂ wprowadzono 0.5 cm³ salicylanu metylu (3.86 mmol), 18.0 cm³ toluenu, a następnie wkroplono 3.9 cm³ 1.0 M roztworu ZnEt₂ (3.86 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny, po czym dodano 2 cm³ MeOH i kontynuowano mieszanie przez kolejne 4 h. Mieszaninę reakcyjną następnie pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono przemyto heksanem (3 x 10 cm³)

i wysuszone pod próżnią. Wydajność 0.93 g (86%). Analiza elementarna (%) obliczona dla $C_{40}H_{56}O_{20}Zn_4$: C, 42.95; H, 5.05; wyznaczona: C, 42.98; H, 5.07. FTIR-ATR (cm^{-1}): 3978 (vw), 3160 (w), 3024 (vw), 2953 (w), 2928 (w), 2823 (w), 2323 (vw), 1652 (vs), 1600 (m), 1539 (m), 1462 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1346 (m), 1326 (m), 1258 (m), 1218 (vs), 1191 (m), 1158 (m), 1142 (m), 1081 (m), 1039 (s), 976 (vw), 959 (w), 950 (w), 865 (m), 822 (w), 795 (w), 756 (s), 707 (m), 659 (m), 587 (m), 564 (m), 534 (m), 448 (m), 411 (m). Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów **4**: $a = 15.819(3) \text{ \AA}$, $b = 15.819(3) \text{ \AA}$, $c = 18.093(5) \text{ \AA}$, $V = 4528(2) \text{ \AA}^3$.

Przykład 4

$[Zn_2(OAr)_2(THF)_2Cl_2]$ (**5**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm^3 , zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N_2 wprowadzono 1 cm^3 salicylanu metylu (7.72 mmol), 15.0 cm^3 THF, a następnie wkroplono 3.9 cm^3 1.0 M roztworu $ZnEt_2$ (3.86 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie dodano 0.52 g $ZnCl_2$ (3.86 mmol) i kontynuowano mieszanie przez kolejne 2 h. Mieszaninę reakcyjną następnie pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono przemyto heksanem ($3 \times 10 \text{ cm}^3$) i wysuszone pod próżnią. Wydajność 1.95 g (78%). Analiza elementarna (%) obliczona dla $C_{24}H_{30}O_8Cl_2Zn_2$: C, 44.47; H, 4.66; Cl, 10.94; wyznaczona: C, 44.49; H, 4.64; Cl, 10.90. FTIR-ATR (cm^{-1}): 3461 (w), 3044 (vw), 3011 (vw), 2956 (w), 2859 (vw), 1678 (w), 1636 (m), 1613 (vs), 1595 (m), 1556 (m), 1475 (m), 1436 (m), 1344 (m), 1322 (m), 1250 (s), 1233 (m), 1198 (m), 1170 (w), 1159 (m), 1147 (m), 1097 (m), 1039 (m), 963 (m), 953 (m), 868 (m), 827 (m), 800 (m), 761 (vs), 704 (m), 667 (m), 613 (w), 602 (m), 585 (m), 527 (m), 485 (m), 433 (m), 410 (w). Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów **5**: $a = 9.623(3) \text{ \AA}$, $b = 23.260(3) \text{ \AA}$, $c = 14.408(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.46(2)^\circ$, $V = 3204.3(6) \text{ \AA}^3$.

Przykład 5

$[ZnCl_2(HOAr)]$ (**6**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm^3 , zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N_2 wprowadzono 1 cm^3 salicylanu metylu (7.72 mmol), 8.0 cm^3 MeOH oraz 1.04 g $ZnCl_2$ (7.72 mmol). Całość mieszano przez 2 h, a następnie zatężono do połowy objętości i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono i wysuszone pod próżnią. Wydajność 1.89 g (85%). Analiza elementarna (%) obliczona dla $C_8H_8C_3Cl_2Zn$: C, 33.31; H, 2.80; Cl, 24.58; wyznaczona: C, 33.33; H, 2.81; Cl, 24.56. FTIR-ATR (cm^{-1}): 3311 (m), 3001 (vw), 2954 (m), 2846 (w), 1676 (m), 1614 (m), 1586 (w), 1486 (m), 1442 (m), 1374 (m), 1337 (m), 1304 (m), 1248 (m), 1218 (m), 1159 (m), 1136 (vw), 1092 (m), 995 (vs), 866 (vw), 848 (m), 802 (w), 759 (m), 701 (m), 666 (w), 562 (vw), 529 (w), 511 (w), 438 (vw).

Przykład 6

$[Zn(OAr)_2(tmbpy)]_n$ (**8**). Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm^3 , zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny w atmosferze N_2 wprowadzono 1 cm^3 salicylanu metylu (7.72 mmol), 0.76 g trimetylenobipirydydy (3.86 mmol) 15.0 cm^3 THF, a następnie wkroplono 3.9 cm^3 1.0 M roztworu $ZnEt_2$ (3.86 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godziny, a następnie zatężono do połowy objętości i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 5°C . Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej produkt, odsączono przemyto heksanem ($3 \times 10 \text{ cm}^3$) i wysuszone pod próżnią. Wydajność 1.57 g (72%). Analiza elementarna (%) obliczona dla $C_{29}H_{28}N_2O_6Zn$: C, 61.54; H, 4.99; wyznaczona: C, 61.56; H, 5.00. FTIR-ATR (cm^{-1}): 3320 (vw), 3083 (vw), 3052 (vw), 3018 (w), 2947 (w), 2865 (w), 2673 (vw), 2324 (vw), 2187 (vw), 2163 (vw), 2113 (vw), 2050 (vw), 1980 (vw), 1945 (vw), 1914 (vw), 1659 (vs), 1612 (m), 1597 (m), 1559 (w), 1538 (m), 1505 (vw), 1486 (w), 1462 (m), 1450 (s), 1438 (m), 1426 (m), 1348 (m), 1334 (m), 1306 (m), 1255 (m), 1214 (s), 1195 (m), 1152 (m), 1094 (m), 1080 (m), 1019 (m), 994 (w), 975 (vw), 962 (vw), 947 (w), 884 (vw), 854 (m), 820 (m), 806 (m), 754 (s), 726 (w), 703 (m), 658 (m), 611 (m), 581 (m), 562 (m), 528 (m), 516 (m), 441 (m), 430 (m). Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów **8**: $a = 12.0454(3) \text{ \AA}$, $b = 12.4596(3) \text{ \AA}$, $c = 14.5927(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.693(2)^\circ$, $\beta = 96.931(2)^\circ$, $\gamma = 111.579(2)^\circ$, $V = 1913.44(9) \text{ \AA}^3$.

Przykład 7

Otrzymane wg wynalazku związki cynku z salicylanem metylu w postaci katalizatorów: $[Zn_4(OAr)_8] \cdot 2.5(C_7H_8)$ (**1**), $[Zn_4(OAr)_8] \cdot CH_2Cl_2$ (**2**), $[Zn_4(\mu_3-OMe)_2(OAr)_6]$ (**3**), $[Zn_4(\mu_3-OMe)_4-(OAr)_4(HOMe)_4]$ (**4**), $[Zn_2(OAr)_2(THF)_2Cl_2]$ (**5**), $[ZnCl_2(HOAr)]$ (**6**), $[Zn(OAr)_2(py)_2]$ (**7**), $[Zn(OAr)_2(tmbpy)]_n$ (**8**) poddano badaniom aktywności katalitycznej w reakcjach alkoholizy 15-pentadekanolidu oraz 16-heksadekanolidu.^a

Tabela 1

Katalizator	Czas [h]	Konwersja ^b	Konwersja ^b
		15-pentadekanolid [%]	16-heksadekanolid [%]
BRAK	24	13	12
	12	8	9
	6	2	4
	3	2	2
[Zn ₄ (OAr) ₈]·2.5(C ₇ H ₈) (1)	24	58	70
	12	42	58
	6	35	44
	3	21	27
	2	17	-
[Zn ₄ (OAr) ₈]·CH ₂ Cl ₂ (2)	24	33	61
	12	18	44
	6	13	22
	3	10	16
[Zn ₄ (μ ₃ -OMe) ₂ (OAr) ₆] (3)	24	22	70
	12	21	54
	3	16	6
[Zn ₄ (μ ₃ -OMe) ₄ (OAr) ₄ (HOMe) ₄] (4)	24	22	65
	12	20	44
	3	14	21
[Zn ₂ (OAr) ₂ (THF) ₂ Cl ₂] (5)	3	>99	99
	2	87	94
	1	37	70
[ZnCl ₂ (HOAr)] (6)	24	99	-
	12	94	97
	6	72	72
	3	46	48
	1	6	20
[Zn(OAr) ₂ (py) ₂] (7)	24	72	99
	12	50	71
	6	31	36
	3	23	15
[Zn(OAr) ₂ (tmbpy)] _n (8)	24	44	79
	12	27	65
	3	8	11
ZnCl ₂	6	66	84
	3	55	55

^a Warunki reakcji: [PDL, HDL] = 0.2 mol/dm³; [Zn] = 0.01 mol/dm³; V = 5 cm³ (2.5 cm³ THF + 2.5 cm³ MeOH); T = 130 °C; reaktor Parr o objętości 25 cm³. ^b Konwersja makrolaktonów do estrów alkilowych wyznaczona z widm ¹H NMR w oparciu o integrację sygnałów rezonansowych od grupy CH₂ makrolaktonu przy 4.06 ppm względem nakładających się sygnałów od grup CH₂ makrolaktonu i estru metylowego przy 2.28 według wzoru $K(\%) = [(I_{\text{makrolaktonu}} + I_{\text{estru}}) - I_{\text{makrolaktonu}}] / (I_{\text{makrolaktonu}} + I_{\text{estru}}) \cdot 100\%$.

Z przeprowadzonych badań jasno wynika, że najbardziej aktywne w reakcjach alkoholizy 15-pentadekanolidu oraz 16-heksadekanolidu są ZnCl₂, katalizator **5** i **6**. Najwyższą aktywność katalityczną

w obu badanych reakcjach posiada związek **5**, który w swojej strukturze zawiera jednostkę Zn(OAr)_2 połączoną z ZnCl_2 . Dodatkowo związki zawierające donorowe ligandy azotowe (**7** i **8**) wykazywały znacznie wyższą aktywność katalityczną (np. po 12 h) niż aryloksany **1–4**, co świadczy o pozytywnym wpływie skoordynowanych zasad aminowych na właściwości katalityczne. W oparciu o uzyskane dane eksperymentalne postanowiono wykorzystać ZnCl_2 do aktywacji związków aryloksylowych **1–4** i **7–8**.

Przykład 8

Otrzymane wg wynalazku związki cynku z salicylanem metylu w postaci katalizatorów: $[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8] \cdot 2.5(\text{C}_7\text{H}_8)$ (**1**), $[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**), $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{OAr})_6]$ (**3**), $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OMe})_4\text{-(OAr)}_4(\text{HOMe})_4]$ (**4**), $[\text{Zn}_2(\text{OAr})_2(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$ (**5**), $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$ (**6**), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2(\text{py})_2]$ (**7**), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2(\text{tmbpy})]$ (**8**) poddano badaniom aktywności katalitycznej w reakcjach alkoholizy 15-pentadekanolidu oraz 16-heksadekanolidu w obecności ZnCl_2 .

Tabela 2

Katalizator	Czas [h]	Konwersja ^b	
		15-pentadekanolid [%]	16-heksadekanolid [%]
1 / ZnCl_2	3	66	78
2 / ZnCl_2	3	58	44
3 / ZnCl_2	3	33	31
4 / ZnCl_2	3	38	32
7 / ZnCl_2	3	76	75
8 / ZnCl_2	3	56	41

^a Warunki reakcji: $[\text{PDL, HDL}] = 0.2 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Zn}] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$; $V = 5 \text{ cm}^3$ (2.5 cm^3 THF + 2.5 cm^3 MeOH); $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$; reaktor Parr o objętości 25 cm^3 . ^b Konwersja makrolaktonów do estrów alkilowych wyznaczona z widm $^1\text{H NMR}$ w oparciu o integrację sygnałów rezonansowych od grupy CH_2 makrolaktonu przy 4.06 ppm względem nakładających się sygnałów od grup CH_2 makrolaktonu i estru metylowego przy 2.28 według wzoru $K(\%) = [(I_{(\text{makrolaktonu} + \text{estru})} - I_{(\text{makrolaktonu})}) / (I_{(\text{makrolaktonu} + \text{estru})})] \cdot 100\%$.

Uzyskane wyniki wskazują, że dodanie ZnCl_2 (0.025 mmol) do mieszaniny reakcyjnej zawierającej aryloksylany **1–4** i **7–8** ($n_{\text{Zn}} = 0.025 \text{ mmol}$) prowadzi do wzrostu aktywności katalitycznej badanych związków. Katalizatory **1–4** i **7–8** aktywowane za pomocą ZnCl_2 wykazywały aktywność porównywalną lub zdecydowanie wyższą niż ZnCl_2 w stężeniu 2-krotnie wyższym (0.05 mmol, Tabela 1). Najwyższą aktywność katalityczną w reakcjach alkoholizy 15-pentadekanolidu oraz 16-heksadekanolidu po aktywowaniu za pomocą ZnCl_2 wykazywał związek **7**, który oprócz skoordynowanych do jonu Zn^{2+} ligandów OAr zawiera dwie cząsteczki pirydyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Związki cynku z salicylanem metylu – aryloksylowe związki cynku o wzorze ogólnym $1 - 3$ $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2\text{A}_z]$ ($A = \text{py}$ i $z = 2$; $A = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $A = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$); ArO^- oznacza anion 2-(metoksykarbonylo)fenolanowy lub solwatowane sole cynku o wzorze ogólnym 4 $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$, w którym ArOH oznacza salicylan metylu, Ar oznacza 2-(metoksykarbonylo)fenyl.
2. Sposób wytwarzania związków cynku z salicylanem metylu – aryloksylowych związków cynku o wzorze ogólnym $1 - 3$ $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_4$, $[\text{Zn}(\text{OAr})_{2-x}(\text{OR})_x(\text{ROH})_y]_4$ (dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$), $[\text{Zn}(\text{OAr})_2\text{A}_z]$ ($A = \text{py}$ i $z = 2$; $A = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $A = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$) lub solwatowane sole cynku o wzorze ogólnym 4 $[\text{ZnCl}_2(\text{HOAr})]$, w którym ArOH oznacza salicylan metylu, Ar oznacza 2-(metoksykarbonylo)fenyl, **znamienny tym**, że salicylan metylu łączy się z toluenem lub THF, w proporcji 1:15 lub 1:18 – 36 następnie wkrapla się 1,0 M roztwór ZnEt_2 w heksanie, zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostawia do krystalizacji.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wprowadza się donorowe ligandy azotowe w postaci pirydyny lub trimetylenobipirydyny.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że dodaje się MeOH lub ZnCl₂.
5. Związki cynku z salicylanem metylu opisane w zastrz. 1 do zastosowania jako katalizatory, zwłaszcza w reakcjach syntezy estrów alkilowych kwasów hydroksytłuszczowych.

Rysunki



Wzór 1



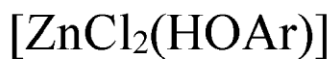
(dla $x = 0.5$ $y = 0$; dla $x = 1$ $y = 1$; $R = \text{Me}$)

Wzór 2

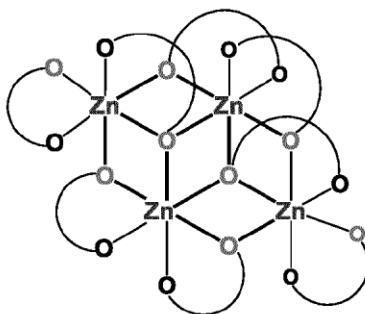


($\text{A} = \text{py}$ i $z = 2$; $\text{A} = \text{tmbpy}$ i $z = 1$; $\text{A} = \{\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2\}$ i $z = 1$)

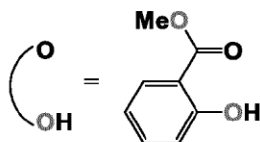
Wzór 3



Wzór 4



1



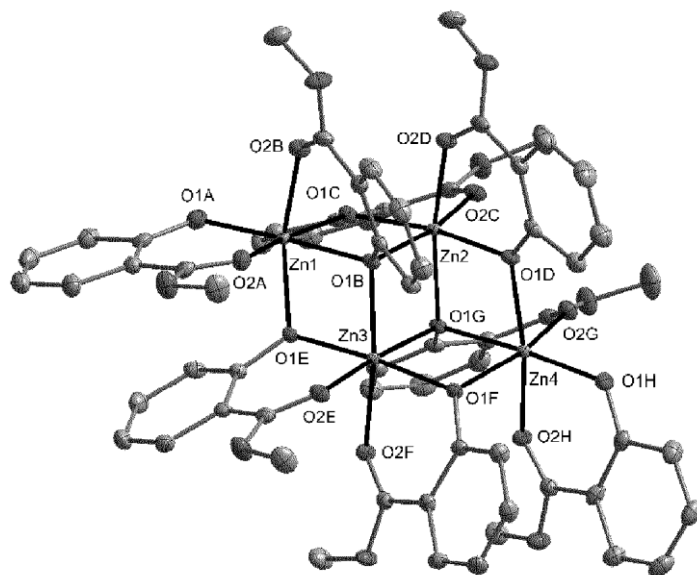
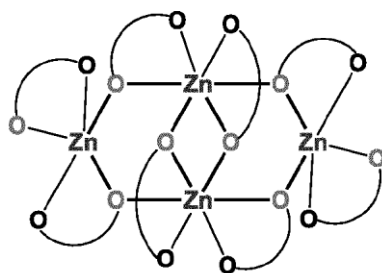


Fig. 1.



2

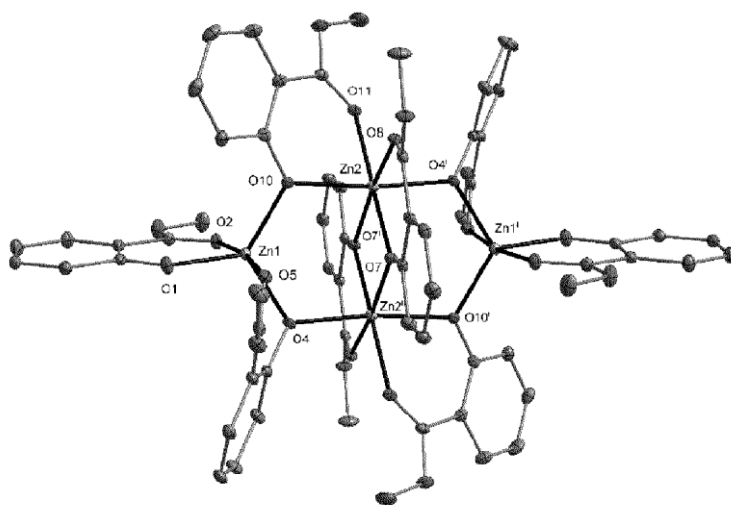
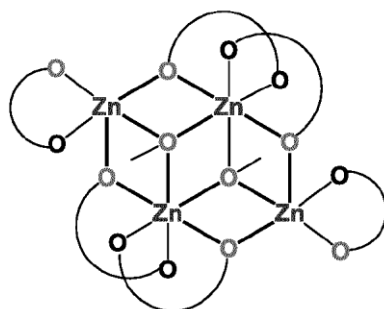
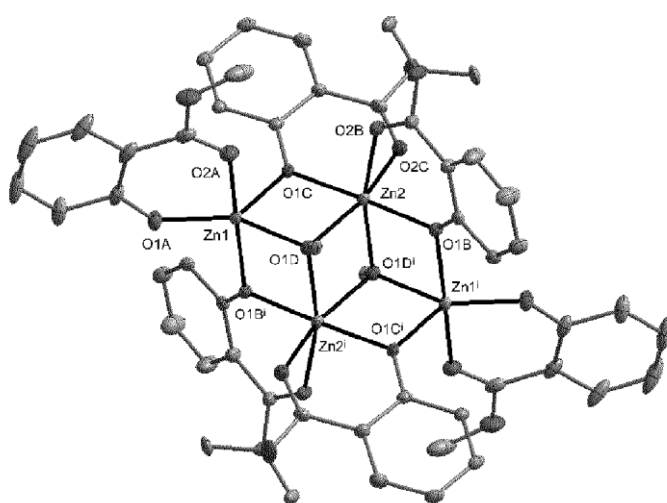
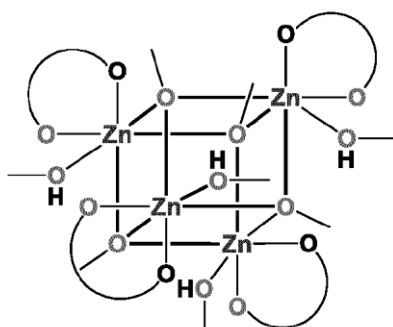


Fig. 2.

**3****Fig. 3.****4**

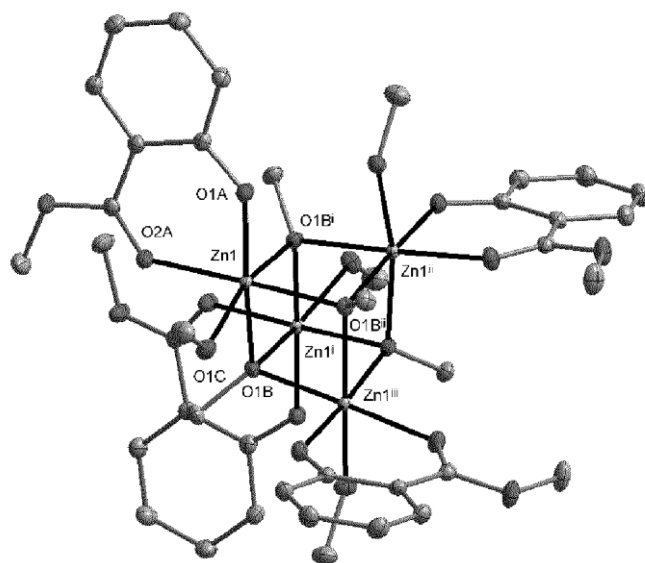
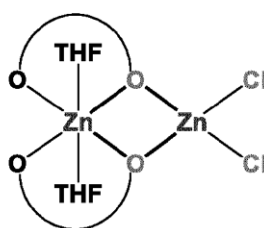


Fig. 4.



5

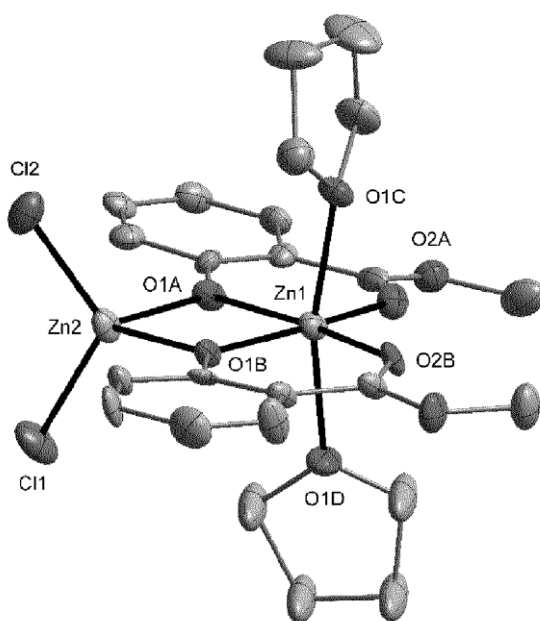


Fig. 5.

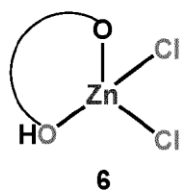


Fig. 6.

