

УДК 546.88:661.183:66.09

М. В. Малюк, О. А. Голуб

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
факультет природничих наук, кафедра хімії,
вул. Г. Сковороди, 2, м. Київ, 04070, Україна; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

СИНТЕЗ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ ВАНАДІЮ(IV) З ОСНОВАМИ ШИФА

Стаття містить огляд методів синтезу іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на різних твердих носіях, таких як кремнезем, оксид графену, магнітні наночастинки, полімерні носії, глиняні матриці, цеоліти, біополімери. Описано спектр використання таких іммобілізованих комплексів як гетерогенних каталізаторів в ряді реакцій органічного синтезу, що мають перспективу використання в хімічній і фармацевтичній промисловості.

Ключові слова: ванадій, основи Шифа, гетерогенні каталізатори, іммобілізовані комплекси, хімія поверхні.

Цей огляд висвітлює іммобілізацію комплексів ванадію(IV) з основами Шифа для створення ефективних гетерогенних каталізаторів. Описані стратегії та методи іммобілізації, їхні переваги, а також застосування каталізаторів у хімічній, фармацевтичній промисловості та екології.

Розглянуто використання різних носіїв, що забезпечують стабільність, доступність і екологічну безпечність каталізаторів. Особливу увагу приділено їхньому застосуванню в органічному синтезі, виробництві важливих сполук та утилізації шкідливих відходів.

Крім того, іммобілізовані ванадієві комплекси мають потенціал у медицині завдяки своїй біологічній активності. Відомо, що подібні розчинні сполуки вже проходять клінічні випробування як засоби для лікування діабету.

1. Іммобілізація ванадієвих комплексів з основами Шифа: переваги та виклики гетерогенної каталітичної системи

Комплекси ванадію(IV) з основами Шифа привертають значну увагу завдяки їх високій хімічній стабільності, багаторазовому використанню та ефективності в реакціях окиснення, функціоналізації органічних молекул і асиметричному синтезі [1, 2, 3]. Іммобілізація таких комплексів на різних носіях, як-от наноматеріали або поруваті тверді речовини, значно покращує їх каталітичні властивості та розширює сферу застосування.

У промислових процесах гетерогенні каталізатори мають суттєві переваги над гомогенними [4]:

- Просте відокремлення каталізатора від реакційної суміші.
- Можливість повторного використання без значної втрати активності.
- Зменшення часу реакції.

Гетерогенізація гомогенних каталізаторів досягається шляхом закріплення комплексу на розвиненій твердій поверхні, що забезпечує більшу площу контакту і покращує термічну стабільність системи. Найбільш поширеними носіями є:

- Кремнеземи (силікагель, мезопоруваті кремнеземи, непоруваті нанокремнеземи) [1, 2, 4].
- Цеоліти, глини [6].
- Оксиди графену [7], вуглецеві нанотрубки, полімери [5, 9].
- Магнітні наночастинки [8].

Дослідження показують, що іммобілізовані комплекси ванадію демонструють вищу каталітичну активність і селективність, ніж їхні гомогенні аналоги, що значно розширює можливості їх практичного застосування [3, 10, 11].

Попри переваги, гетерогенні системи мають певні виклики, як-от можливе вимивання металів, нестабільність або низька густина носія тощо [12]. Для вирішення цих проблем важливими є підбір оптимального носія, захист вільних активних центрів і використання лінкерів достатньої довжини для забезпечення конформаційної свободи комплексу [5, 12].

Таким чином, синтез і дослідження іммобілізованих комплексів ванадію(IV) з основами Шифа є важливим напрямком сучасної хімії, який має значний потенціал для створення екологічно безпечних, стійких і ефективних каталізаторів.

2. Стратегії іммобілізації ванадієвих комплексів з основами Шифа

Чотири основні стратегії можуть бути запропоновані для гетерогенізації гомогенних каталізаторів, або створення гетерогенних каталізаторів [1]: адсорбція, інкапсуляція, ковалентне зв'язування, електростатична взаємодія (йонний обмін).

Адсорбція. Каталізатори, іммобілізовані адсорбцією, покладаються лише на ван-дер-ваальсову взаємодію між каталізатором і основою. Це слабка взаємодія, і стабільність каталізатора на носії можна покращити шляхом модифікації каталізатора та носія, щоб уможливити утворення водневих зв'язків. Цей спосіб іммобілізації каталізаторів можливий у випадках проведення реакцій в середовищах, в яких поверхневий комплекс не розчинний, або для каталітичних процесів в газовій фазі [47, 49–52].

Інкапсуляція – це процес, який не вимагає взаємодії між каталізатором і носієм, і, таким чином, цей метод імітує гомогенно каталізовані реакції (але часто відносно складні порівняно з методом ковалентного «прищеплення»). Інкапсуляція також називається методом «корабля в пляшці» і часто використовується, коли основа є поруватою з невеликими отворами пор і великими внутрішніми порожнинами, як у випадку з багатьма цеолітами [5, 26].

Щоб задовольнити умову інкапсуляції, каталізатор повинен бути більшим за пори матеріалу основи, щоб запобігти втраті каталізатора в розчин під час перебігу реакції або процесу регенерації. Оскільки каталітичний комплекс більший за пори носія, такі методи, як просочення, не можуть бути використані для синтезу таких каталізаторів. Каталізатор на носії можна приготувати або збиранням каталізатора в порах носія, або збиранням носія навколо каталізатора.

Ковалентне зв'язування. Іммобілізація комплексів з використанням методів ковалентного зв'язування є кращим і найпоширенішим підходом до створення стабільних гетерогенних каталізаторів.

Ковалентне зв'язування часто здійснюється за допомогою силанів як «сполучної ланки» між твердою основою і комплексом перехідного металу, який буде діяти як каталізатор. Будь-яка кількість традиційних хімічних реакцій, включаючи утворення пептидних зв'язків, сульфідних містків, «клік»-реакції або інші, можуть бути використані в процесі приєднання (також названому “прищепленням”). Першочерговим завданням є вибір надійної реакції утворення ковалентного зв'язку і умов, в яких вона буде перебігати.

Зокрема, ковалентне закріплення каталізаторів у порах кремнезему є кращою стратегією у порівнянні з іншими трьома, оскільки воно перешкоджає вимиванню каталізатора в реакційну систему і дає змогу краще синтетично контролювати кількість каталізатора, що завантажуються на носій [1, 3, 5]. Це дає додаткову міру контролю каталітичного процесу під час синтезу.

Електростатична взаємодія. Багато поруватих твердих речовин, включаючи цеоліти і впорядковані мезопоруваті силікати, можуть діяти як йонообмінники. Це дозволяє механізм іммобілізації катіонів і комплексів металів через електростатичну взаємодію. Для комплексів ванадію з основами Шифа цей метод досі застосований не був.

3. Методи синтезу іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на різних твердих носіях

Можна розглянути кілька основних підходів до синтезу іммобілізованих на поверхні основ Шифа і їхніх ванадієвих комплексів за рахунок ковалентного зв'язування.

Найчастіше іммобілізуються попередньо ліганди з наступною обробкою солями або іншими сполуками ванадію з утворенням поверхневих комплексів [3, 4, 5, 10, 13–16 тощо].

Набагато рідше застосовується інший підхід – першопочатковий синтез комплексів і встановлення їхньої будови з наступною іммобілізацією через активні групи бічного ланцюга [19, 21].

Кремнеземи (силікагель, мезопоруваті кремнеземи, непоруваті нанокремнеземи). Кремнезем є перспективним матеріалом – носієм, оскільки він є дешевим і легким для синтезу, має високу термічну стабільність, є оптично прозорим і більш міцним та термічно стабільним, ніж полімерні носії, зокрема в органічних розчинниках. Поруваті і мезопоруваті матеріали привертають велику увагу завдяки своїй механічній стабільності, добре впорядкованій структурі пор, великій питомій поверхні, рівномірному розподілу пор за розмірами і діаметру пор, а MCM-41 і SBA-15 є найбільш часто використовуваними мезопоруватими матеріалами для іммобілізації гомогенних в тому числі хіральних каталізаторів [1, 3].

Крім того, оксид силіцію є універсальним матеріалом для багатьох застосувань, оскільки його легко і просто модифікувати за допомогою різноманітних органічних фрагментів. Оскільки пряме інкапсулювання комплексів у мезопоруваті носії може бути невигідним через їх вимивання в присутності розчинників, перевага надається ковалентному зв'язуванню цих комплексів з носієм.

Серед сполук, які можуть бути іммобілізовані на поверхні мезопоруватого так і інших форм кремнезему, є комплекси ванадію з основами Шифа для яких підтвердили каталітичні властивості в багатьох реакціях [3, 13–15, 49].

Функціоналізовані основами Шифа комплекси металів на цих носіях діють як стабільні, багаторазові та хемоселективні нанокаталізатори, що забезпечують ефективне окиснення субстратів з використанням кисню, гідроген пероксиду та інших окисників. Вони характеризуються коротким часом реакції, простотою обробки та можливістю повторного використання без втрати активності [3, 4, 10, 16].

Для енантіоселективного каталізу необхідно забезпечити стабільність іммобілізованих комплексів ванадію, що досягається захистом силанольних груп, вибором оптимального лінкера та розчинника [3, 5, 49].

Загалом методи іммобілізації включають силанування 3-аміно- або 3-галогенопропілалкоксисиланами, введення 3-амінопропілтриметоксисилану (APTS) або 3-амінопропілтриетоксисилану (APTES) для закріплення VO^{2+} , а також прищеплення оксидованадієвих комплексів на силікоксидній матриці через основи Шифа (рис. 1) [5, 17].

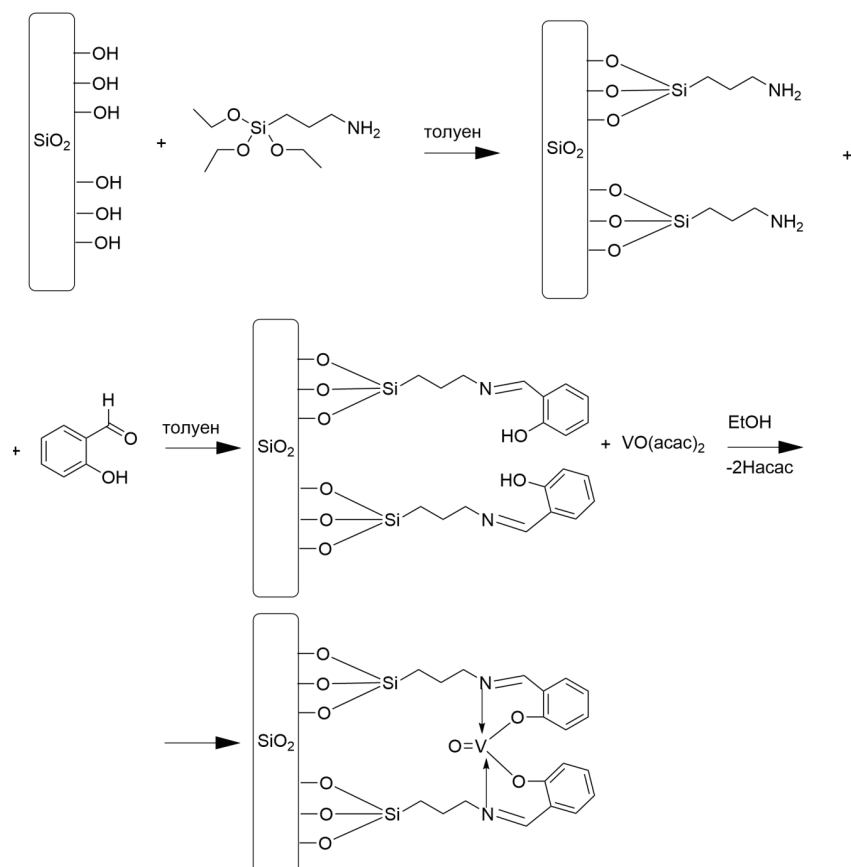


Рис. 1. Схема синтезу іммобілізованого на поверхні силікоксиду біс-саліцилальмінатного комплексу ванаділу.

Fig 1. Bis-salicylaluminate complex of vanadyl immobilized on the surface of silica synthesis Scheme

Оксид графену (ОГ) та його похідні привертають увагу своїми електричними, оптичними, електрохімічними та механічними властивостями. Загальноприйняті моделі структури ОГ зображують гідроксильні та епоксидні групи як домінуючі функціональні елементи, що знаходяться переважно на базальній площині. Дірчасті дефекти виявляються через каркас, який вміщує такі групи, як карбоксильні, кетонні, фенольні, тощо.

Методи іммобілізації лігандів і комплексів дуже схожі з тими, які застосовуються для силікоксидів, часто застосовуються ті ж реагенти, зокрема метокси- та етоксисилани з аміно чи іншими реакційноздатними групами [6, 7].

Для закріплення металокомплексів графенову поверхню модифікують аміногрупами шляхом прищеплення 3-амінопропілтриетоксисилану (3-APTES) у безводному середовищі. Ванадієві комплекси іммобілізують на амінофункціоналізованому оксиді графену через утворення основ Шифа, що стабілізує каталізатор. Подальша взаємодія з ванадієвими солями утворює активний комплекс, який використовується в реакціях окиснення зокрема алкенів (рис. 2) [3, 6].

Встановлено, що відновлений оксид графену проявляє покращені електрохімічні та фотокаталітичні властивості, що підвищує його ефективність у деградації органічних барвників [18]. Дослідження також підтвердили високу каталітичну активність іммобілізованих оксидованадієвих комплексів у процесах окиснення спиртів до карбонільних сполук, при цьому каталітична стабільність та можливість повторного використання каталізатора зберігаються протягом кількох циклів [19].

Магнітні наночастинки. Використання каталітичних магнітних наночастинок може полегшити відділення та повторне використання каталізатора, що є загальною проблемою в багатьох гомогенних і гетерогенних каталітичних процесах. Крім того, магнітні каталізатори можна відновити після кількох послідовних каталітичних прогонів шляхом застосування зовнішнього магнітного поля, зберігаючи їхню каталітичну активність.

Каталітична активність оксидованадієвого(IV) несиметричного комплексу з основами Шифа, іммобілізованого на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ [8], у якому $\text{salenac-OH} = [9\text{-(2',4'-дигідроксифеніл)}\text{-}5,8\text{-діаза-4-метилнона-}2,4,8\text{-тріенато}]^{(-2)}$, досліджено при окисненні вуглеводнів трет-бутилгідропероксидом. Висока каталітична активність і селективність були продемонстровані цим магнітним нанокаталізатором у гідроксильованні алканів і епоксидуванні алкенів. Також цей каталізатор має високу каталітичну активність у селективному окисненні сульфідів до сульфоксидів і окиснювальному сполученні тіолів до дисульфідів за м'яких умов реакції. Крім того, похідні алкілбензену і циклоалкани можуть бути окиснені до відповідних спиртів і кетонів з хорошими виходами в цій каталітичній системі.

Каталізатор можна розділити магнітним способом і повторно використати його до 5 разів без значної втрати активності. Структура та морфологія каталізатора не змінюються після відновлення. Гетерогенний магнітний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ нанокаталізатор був синтезований шляхом ковалентного щеплення комплексу $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, як показано на рис. 3.

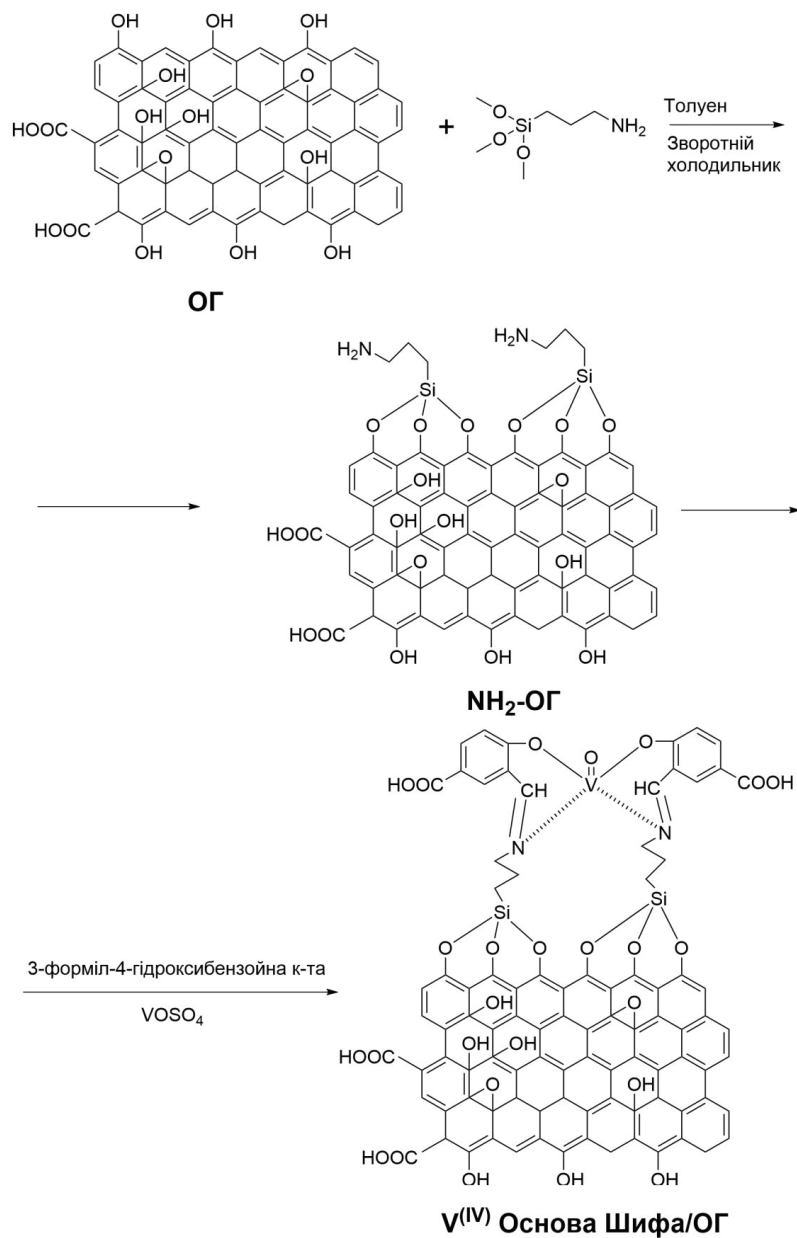


Рис. 2. Схема створення каталізатора з іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на оксиді графену легованого аminosиланом (адаптовано з [6]).

Fig. 2. Catalyst from immobilized vanadium complexes with Schiff bases on graphene oxide doped with aminosilane creating scheme (adapted from [6]).

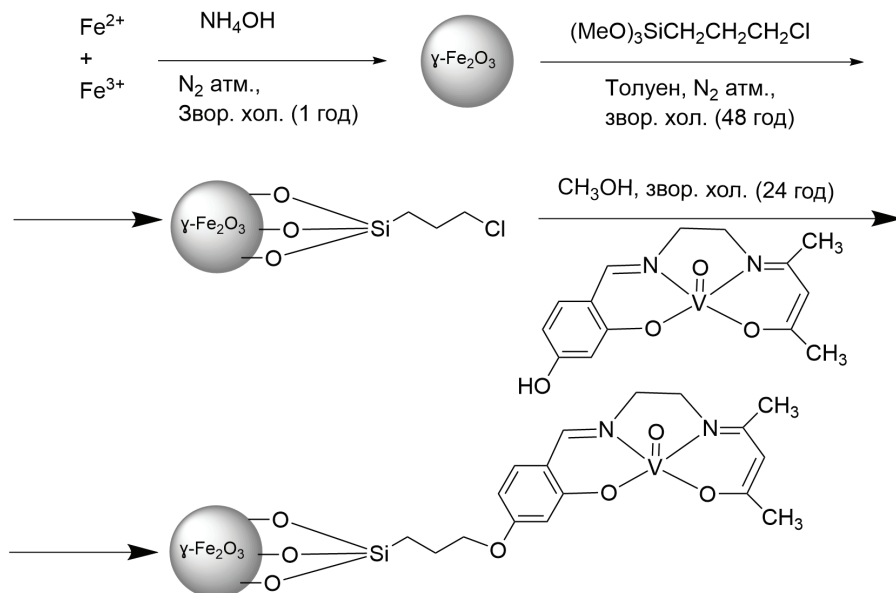


Рис. 3. Схема синтезу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ нанокаталізатора шляхом ковалентного щеплення комплексу $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (адаптовано з [8]).

Fig. 3. Synthesis scheme of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ nanocatalyst by $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ complex onto $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles covalent grafting (adapted from [8]).

У роботі [20] досліджено каталітичну активність несиметричного комплексу оксидованадію(IV) з салофеном (ацетаміносалол), іммобілізованого на магнітних наночастинках CoFe_2O_4 , вкритих хлорфункціоналізованим кремнеземом, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTMS}@\text{VO}(\text{salophen-OH})$, в яких $\text{salophen-OH} = 4\text{-}[(\text{E})\text{-}\{(2\text{-}[(\text{E})\text{-}2\text{-гідроксибензиліден)аміно}]\text{феніл}\}\text{іміно}]\text{метил}]\text{бензен-1,3-діол}$, досліджено в окисненні спиртів та вуглеводнів за допомогою 30% H_2O_2 . Каталізатор продемонстрував значну каталітичну ефективність в епоксидуванні алкенів та гідроксилюванні алканів з використанням трет-бутилгідропероксиду (ТВНР), і відповідні продукти були отримані з добрими та відмінними виходами в ацетонітрилі при кімнатній температурі. Магнітний нанокаталізатор можна легко відокремити від реакційної суміші за допомогою зовнішнього магніту і повторно використовувати до п'яти разів без значної втрати активності, структура каталізатора залишається незмінною після відновлення.

В роботі [21] автори зробили висновок, що магнітні наночастинки $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTMS}@\text{VO}(\text{salophen-OH})$ покриті функціоналізованим кремнеземом є надзвичайно ефективним нанокаталізатором, який полегшує хеміоселективне окиснення сульфідів до сульфоксидів за допомогою 30% H_2O_2 , а також забезпечує

окисне сполучення тіолів до дисульфідів за допомогою гідропериту (сечовина/ H_2O_2).

Авторами [22] повідомлялося про декілька типів функціоналізованих наночастинок Fe_3O_4 і дослідження з іммобілізації органокаталізаторів і металів на наночастинок Fe_3O_4 , покритих кремнеземом.

У огляді [23] порівнюється використання гетерогенізованих комплексів перехідних металів з різними лігандами, що містять імінні зв'язки, у перерахованих каталітичних процесах: епоксидування алкенів, окиснення сульфідів, окиснення спиртів, окиснення ароматичних алкілів, реакції перехресного сполучення Сузукі-Міяури, Мізорокі-Хека та Соногасіри-Хагіхари, реакції сполучення С-О, багатокомпонентні реакції, триметилсиліювання спиртів і фенолів, алкоголіз епоксидів, відновлення нітробензенів, N-арилування нітрогенових гетероциклів арилгалогенідами та N-алкілування амінів. Основними перевагами такої каталітичної методології є легкість відокремлення каталізатора через зовнішній магніт, проста переробка каталізатора без значних втрат продуктивності, покращена ефективність завдяки нанорозмірній архітектурі активних центрів і кращий стеричний контроль проміжного продукту реакції.

У роботі [24] досліджували епоксидування алкенів з використанням ванадилацетилацетонату, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, іммобілізованого на наночастинок магнетиту Fe_3O_4 , покритих кремнеземом, попередньо функціоналізованих 3-APTES і прореагувавших з 5-бромсаліцилальдегідом з утворенням фрагмента основи Шифа (рис. 4).

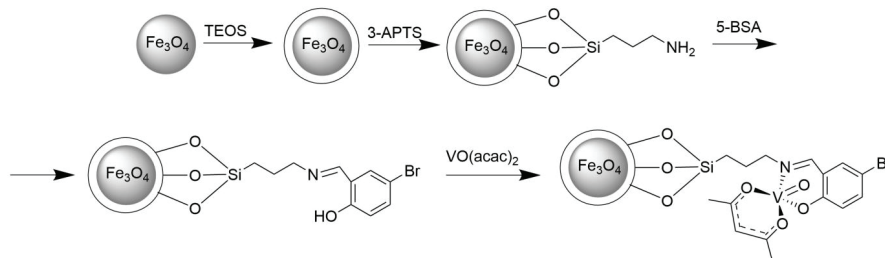


Рис. 4. Схема синтезу іммобілізованого на функціоналізованих наночастинок Fe_3O_4 ванадієвого комплексу з основами Шифа (адаптовано з [24]).

Fig. 4. The vanadium complex with Schiff bases immobilized on functionalized Fe_3O_4 nanoparticles synthesis scheme (adapted from [24]).

Полімерні носії. Серед полімерних носіїв найчастіше застосовується зшитий полістирен. Функціоналізований полістирен є ефективним носієм для органічних лігандів та металокомплексів завдяки реакційним $-\text{CH}_2\text{Cl}$ групам, що утворюють стабільні полімер-закріплені системи з доступними координаційними центрами. Ліганди взаємодіють з полімером у м'яких основних умовах у присутності триетиламіну, що нейтралізує утворений HCl . При цьому можливе закріплення молекул із карбоксильними, фенольними та аміногрупами (рис. 5) [25].

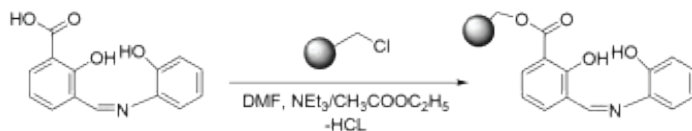


Рис. 5. Схема реакції лігандів з полімером у присутності триетиламіну (адаптовано з [25]).

Fig. 5. Ligands with a polymer in triethylamine presence reactions scheme (adapted from [25]).

М. Мауга [25] використовував хлорметильований полістирен, зшитий 5% дивінілбензену, як носій для синтезу ванадієвих каталізаторів, які застосовуються для окиснення та окисного бромовання органічних сполук.

Полімерно-закріплені ванадієві комплекси демонструють високу каталітичну активність в окисненні стирену, етилбензену та фенолу, а також у реакціях гідроамінування стирену та вінілпіридину, зберігаючи стабільність і стійкість до вимивання, що робить їх перспективними для промислового застосування [25,34,48].

Цеоліти. Імобілізація металокомплексів у нанопоруватих цеолітах, зокрема цеоліті-NaY, є ефективним методом створення стабільних каталітичних систем. Цеоліти – це кристалічні алюмосилікати з упорядкованою каркасною структурою, що містять регулярні порожнини та канали, придатні для інкапсуляції каталізаторів [5], як показано на рис. 6.

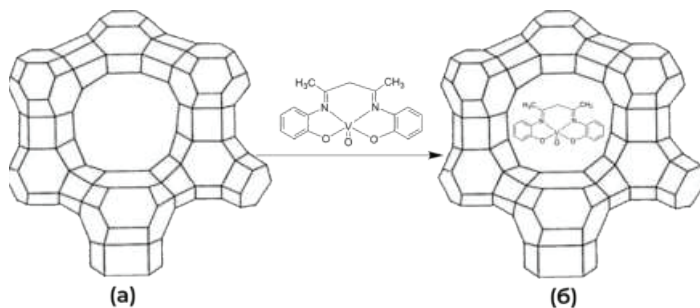


Рис. 6. Структура цеоліта-Y (а) і комплексу металу інкапсульованого в цеоліті-Y (б) (адаптовано з [5]).

Fig. 6. Structure of zeolite-Y (a) and metal complex encapsulated in zeolite-Y (b) (adapted from [5]).

Окисно-відновні властивості ванадієвих комплексів дозволяють їх перетворення в цеолітній матриці на оксидованадієві або діоксидованадієві форми, що використовується для окиснення органічних субстратів. Наприклад, комплекси $V^{IV}O$, інкапсульовані в цеоліт-NaY, ефективно каталізують гідроксилювання фенолу до катехолу та гідрохінону в ацетонітрилі з H_2O_2 [26].

Глиняні матриці, такі як монтморилоніт натрію, також можуть слугувати носіями для ванадієвих комплексів. У [36] продемонстровано іммобілізацію ванадієвого комплексу з основами Шифа на монтморилоніті, що забезпечило його стабільність та хемоселективність у реакціях епоксидування алкенів. Каталізатор ефективно окиснював циклогексен, стирен, інден та інші субстрати з використанням ТВНР, досягаючи 98% конверсії для циклогексену при 100% селективності. Його активність залишалася стабільною після чотирьох циклів повторного використання.

Біополімерні носії – наночастинки модифікованого крохмалю та хітозан. Крохмаль – це дешевий, біологічно розкладаний біополімер, який може бути використаний як носій для каталізаторів завдяки можливості хімічної модифікації його поверхні. У [27] було розроблено метод функціоналізації нанокристалів крохмалю за допомогою технології *thiol-yne click*, що дозволило іммобілізувати оксидованадієві комплекси з основами Шифа. Висока концентрація активних центрів на поверхні носія значно підвищила ефективність каталізатора в реакціях окиснення спиртів трет-бутилгідропероксидом до карбонільних сполук.

Хітозан – це амінополісахарид, отриманий дезацетилюванням хітину, що робить його доступним та екологічно безпечним біополімером. Завдяки позитивно зарядженим аміногрупам, хітозан має високу біосумісність, здатність до хелатування та добру розчинність у слабокислих середовищах [28].

Saikia та співавт. [29] розробили метод іммобілізації пероксидованадієвих комплексів на хітозані, отримавши каталізатор $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_2)$ -хітозан (ChpV). Процес включав взаємодію ванадію(V) з хітозаном у контрольованих умовах pH, що забезпечило утворення нерозчинного у воді стабільного матеріалу.

Отриманий каталізатор ефективно окиснював тіоетери перексоговоднем у водному середовищі до сульфоксидів із високим виходом. Він сумісний із різними органічними розчинниками, зберігає стабільність упродовж п'яти каталітичних циклів і може бути легко масштабований без використання галогенів, кокаталізаторів або кислот.

4. Використання іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа в якості каталізаторів

Комплекси оксидованадію(IV) широко використовуються як каталізатори в окисненні різноманітних органічних сполук [3, 30, 48].

Легке та зворотнє взаємне перетворення між ступенями окиснення ванадію +4 та +5, легке утворення пероксидованадатів, здатність комплексів або оксидів ванадію діяти як кислоти Льюїса та основні центри або піддаватися радикальним перетворенням під час каталітичних реакцій, роблять ванадій одним із найкращих металів для каталітичного окиснення та реакцій перенесення кисню, і природа надармерно вибрала ванадій для активного центру, наприклад, фермента галопероксидази або переносником кисню в блакитній крові асцидів.

Комплекси оксидованадію(IV) з основами Шифа використовуються для окиснення різних органічних сполук і як гомогенні каталізатори [30], що проявляють високу каталітичну активність і дають високий вихід кінцевого продукту реакції.

Імобілізовані комплекси оксидованадію(IV) з основами Шифа використовуються як гетерогенні каталізатори і мають ряд незаперечних переваг.

Окиснення сульфідів і тіолів. Окиснення сульфідів до сульфоксидів і сульфонів, а тіолів до дисульфідів є важливими реакціями, що знаходять широке застосування у фармацевтиці, органічному синтезі та нафтохімічній промисловості. Імобілізовані комплекси ванадію з основами Шифа показали високу ефективність у цих процесах, дозволяючи отримувати продукти з високим виходом і селективністю.

Tamoradi та ін. [4] описали комплекс оксидованадію, імобілізований на мезопоруватому кремнеземі SBA-15, як ефективний каталізатор для окиснення сульфідів до сульфоксидів. Реакції проводили у присутності 30% водного H_2O_2 як окисника. Каталізатор демонстрував високу стабільність і збереження активності після п'яти циклів використання.

Veisi та співавтори [31] розробили магнітний нанокаталізатор $\text{VO}(\text{BINE})@\text{Fe}_3\text{O}_4$, що дозволяє легко відокремити каталізатор магнітним шляхом. Каталізатор забезпечував швидке окиснення диметилсульфіду (DMS) до диметилсульфоксиду (DMSO) з 99% селективністю, навіть за кімнатної температури. Використання H_2O_2 як зеленого окисника дозволило досягти високої ефективності без утворення побічних продуктів.

Nikoograzm та ін. [15] застосували комплекс ванадію на MCM-41 для окиснювального сполучення тіолів у дисульфіди. Суміш тіолу, H_2O_2 і каталізатора перемішували при кімнатній температурі в ацетонітрилі, а продукт екстрагували етилацетатом. Процедура забезпечувала високі виходи та хемоселективність вже за 15–20 хвилин.

У роботі [32] досліджено окиснення тіолів із використанням комплексу $[\text{VO}(\text{salenac}-\text{OH})]$, імобілізованого на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Процес окиснення тіолів до дисульфідів проходив у присутності гідропериту (сечовина/ H_2O_2) при кімнатній температурі. Відновлення каталізатора здійснювали магнітним шляхом, і він зберігав стабільну активність протягом п'яти циклів.

Guangqiang та ін. [7] показали, що ванадієвий комплекс, імобілізований на оксиді графену, каталізує окиснення диметилсульфіду до DMSO з досягненням 99% селективності. Унікальні властивості графенового носія забезпечували стабілізацію активних форм кисню на поверхні каталізатора, що значно підвищувало ефективність реакції.

Maurya та ін. [25] вивчали окиснення сульфурорганічних сполук у модельному дизельному паливі із застосуванням полімерно закріплених ванадієвих комплексів $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{fsal}-\text{dmen})]$. Реакція проводилась за оптимізованих умов із використанням 30% H_2O_2 як окисника. Було досягнуто понад 98% конверсії сульфурорганічних сполук протягом 1,5 години при 60 °C.

Окиснення спиртів. Окиснення спиртів за допомогою оксидованадієвих (IV) і (V) комплексів з основами Шифа є ефективним методом для отримання альдегідів і кетонів, які мають важливе значення у синтетичній хімії. Імобілізовані комплекси демонструють чудову каталітичну активність, високу селективність і зручність у повторному використанні, що робить їх перспективними для практичного застосування.

Mungse та ін. [19] досліджували іммобілізовані на оксиді графену ванадієві комплекси з основами Шифа, порівнюючи їх із гомогенними аналогами. Виявлено, що гетерогенні катализатори демонструють таку ж високу ефективність, як і гомогенні комплекси, але мають додаткові переваги у вигляді легкого відновлення та можливості багаторазового використання. Пов'язана з графеном оксидованадієва основа Шифа була успішно повторно використана протягом кількох циклів без значної втрати каталітичної активності.

Verma та ін. [40] досліджували селективне окиснення спиртів з використанням оксидованадієвих(IV) комплексів, іммобілізованих на гібридних мезопоруватих кремнеземах, що містять діімінові фрагменти у стінках пор. Цей катализатор був високоактивним і селективним для окиснення первинних і вторинних спиртів до відповідних карбонільних сполук у м'яких умовах з трет-бутилгідропероксидом як окисником. Після реакції катализатор можна було легко відновити фільтруванням і повторно використовувати без втрати ефективності. Відсутність вимивання підтверджувала справжню гетерогенну природу катализатора.

Hartung та ін. [41] досліджували ванадій(V)-каталізовані окиснення біс(гомоалілових) спиртів із синтезом циклічних етерів – стереоселективного синтезу функціоналізованих тетрагідрофуранів. Комплекси ванадію(V) були отримані з тридентатними основами Шифа та застосовувалися в умовах, оптимізованих для синтезу циклічних етерів.

Ardakani та ін. [20] вивчали каталітичну активність оксидованадієвого(IV) комплексу з салофеном (ацетаміносалол), іммобілізованого на магнітних наночастинках CoFe_2O_4 . Катализатор демонстрував високу активність і селективність для окиснення первинних і вторинних спиртів до альдегідів і кетонів у присутності 30% H_2O_2 як окисника в поліетиленгліколі при 80 °С.

Verma та ін. [27] також розробили катализатор, іммобілізуючи оксидованадієві комплекси з основами Шифа на нанокристалах крохмалю за технологією "thiol-ene click". Цей катализатор був високоефективним і придатним для повторного використання. Під час реакції не спостерігалось вимивання металу чи ліганду, що підтверджувало стабільність і надійність системи.

Окиснення і гідроксилювання фенолів. Окиснення фенолів є важливим процесом у синтезі хінонів, які використовуються як прекурсори для виробництва барвників, лікарських засобів і полімерів. Завдяки орто- та пара-направляючій дії гідроксильної групи каталітичне окиснення фенолу здебільшого приводить до утворення катехолу (о-дигідроксибензен) і гідрохінону (п-дигідроксибензен). Подальше окиснення може призводити до формування п-бензохінону.

Комплекси ванадію, іммобілізовані на різних носіях, широко використовуються для цього типу реакцій. Maurya та ін. [26] досліджували гідроксилювання фенолу в рідкій фазі з використанням H_2O_2 як окисника і комплексів діоксидованадію(V), інкапсульованих у цеоліт- NaY . За оптимізованих умов було досягнуто 26% конверсії фенолу з селективністю до катехолу понад 85%. Утворення п-бензохінону не виявлено.

Серед комплексів оксидованадію найвищу активність показав $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{EtOsalnaph})]\text{-Y}$, забезпечивши 76,6% конверсії фенолу з 94% селективністю до катехолу [33]. Дослідження показали, що реакції окиснення фенолів у присут-

ності комплексів ванадію з основами Шифа демонструють кінетику типу Міхаєліса-Ментена, а електронодонорні замісники як на субстраті, так і на ліганді прискорюють реакцію.

Maurya та ін. [34] також дослідили окиснення ізоевгенолу з утворенням ваніліну, ванілінової кислоти та дегідроізоєвгенолу. Максимальна конверсія досягала 91%, однак вихід ваніліну залишався низьким (10%).

Імобілізовані комплекси на біополімерному носії – хітозані – також показали високу ефективність в окисненні фенолів. Комплекс $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_2)$ -хітозан (ChpV) демонстрував конверсію понад 85% і стабільність протягом п'яти циклів реакції [29]. Каталізатор був сумісний з різними розчинниками і придатний для багаторазового використання без втрати активності.

Saikia та ін. [35] дослідили вплив pH і розчинника на конверсію фенолу. У буферному розчині з pH 10 конверсія зросла до 37%, тоді як в ацетонітрилі вона досягала 43%.

Гідроамінування та окисне амінування є важливими реакціями для синтезу нітрогеновмісних сполук, таких як аміни та аміді, які широко використовуються у фармацевтичній, хімічній та полімерній промисловості. Імобілізовані комплекси ванадію(IV) з основами Шифа демонструють високу ефективність у цих реакціях завдяки своїм каталітичним властивостям, стабільності та можливості повторного використання.

Maurya та співавт. [25] дослідили каталітичну активність комплексів $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{fsal}-\text{aery})(\text{acac})]$ і $\text{PS}-[\text{V}^{\text{VO}}_2(\text{fsal}-\text{aery})]$ у реакціях гідроамінування стирену та вінілпіридину амінами (аніліном і діетиламіном). Реакції проходять регіоселективно з утворенням продуктів за правилами Марковникова і анти-Марковникова, причому антимарковниковські продукти переважають через стеричні ефекти амінів.

Серед досліджених каталізаторів комплекси діоксидованадію(V) виявилися більш активними, ніж оксидованадієві(IV) аналоги. Окрім гідроамінування, комплекси ванадію каталізують окисне амінування стирену в присутності кисню та триетиламіну. Наприклад, $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{sal}-\text{cys})(\text{DMF})]$ каталізує окисне амінування стирену діетиламіном, імідазолом і бензімідазолом з високою селективністю до антимарковниковського продукту (71–81%).

Окиснення і функціоналізація алкенів. Каталітичне епоксидування алкенів є важливим процесом у синтетичній хімії, оскільки отримані епоксиди слугують ключовими вихідними матеріалами для виробництва фармацевтичних препаратів, полімерів, пестицидів та інших хімічних продуктів. Окиснення алкенів також дозволяє отримувати кетони, альдегіди та інші цінні продукти. Застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа значно підвищує ефективність процесів епоксидування та окиснення алкенів.

Hassan та ін. [6] використовували ванадієвий комплекс з основами Шифа, іммобілізований на оксиді графену, для епоксидування циклогексену, циклооктену, 1-октену, аллілброміду, стирену та інших субстратів. Виявлено, що оптимальні умови реакції (pH, температура, кількість каталізатора) дозволяють досягати виходу епоксиду до 94% і селективності до 99%. Каталізатор зберігає свою актив-

ність навіть після шести циклів повторного використання, що свідчить про його високу стабільність.

Rayati та Ashouri [30] показали, що комплекси оксидованадію(IV) з тетрадентатними N_2O_2 -лігандами є ефективними гомогенними каталізаторами для епоксидування алкенів, таких як циклобутен і стирен. Використання трет-бутилгідропероксиду (ТВНР) як окисника дозволяє отримати епоксиди з високим виходом (до 98%). Основним механізмом епоксидування є взаємодія активної кисневої форми ванадію ($V=O$) з подвійним зв'язком алкену, що призводить до утворення епоксиду. Електронодонорні замісники на ліганді посилюють каталітичну активність комплексу.

Bezaatpour [36] синтезували ванадієвий комплекс з основами Шифа, іммобілізований на монтморилонітовій глині, і показали його чудову каталітичну активність у реакціях епоксидування з використанням ТВНР. Цей гетерогенний каталізатор забезпечував 98% конверсію циклогексену при 100% селективності по епоксиду.

Bagherzadeh та ін. [24] дослідили вплив різних окисників, розчинників і температури на ефективність епоксидування. Було встановлено, що ТВНР у поєднанні з 1,2-дихлоретаном як розчинником забезпечує найвищу конверсію. Циклооктен і транс-2-октен продемонстрували найкращі результати щодо конверсії та селективності.

Samani та ін. [8] показали, що комплекс $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$, нанесений на магнітні наночастинки, може каталізувати окиснення алкенів до відповідних кетонів і спиртів. Висока каталітична активність і можливість магнітного відділення каталізатора роблять цю систему надзвичайно перспективною для промислового застосування.

Окиснювальне галогенування є важливою реакцією в органічному синтезі, оскільки дозволяє вводити атоми галогенів у різні органічні молекули. Цей процес широко використовується у виробництві фармацевтичних препаратів, полімерів та агрохімікатів. Іммобілізовані ванадієві комплекси з основами Шифа демонструють високу ефективність у цих реакціях, що робить їх перспективними для широкого застосування.

Механізм окиснювального галогенування базується на активації комплексу ванадію, який ініціює окиснення галогеніду (наприклад, Br^- або Cl^-) до його активної форми. Ця активна форма взаємодіє з органічними сполуками, утворюючи галогеновані продукти. В роботі Мауга та ін. [37] було показано, що ванадат-залежні бромпероксидази імітують ці реакції за участі H_2O_2 та галогенідів. Іммобілізовані ванадієві комплекси, такі як $\text{PS-K}[\text{VO}_2(\text{sal-inh})(\text{im})]$ та $\text{PS-K}[\text{VO}_2(\text{sal-bhz})(\text{im})]$, продемонстрували високу активність у реакціях окисного бромовання саліцилового альдегіду з використанням 30% H_2O_2 у присутності KBr .

Мауга та ін. [34] також описали окисне бромовання 1,3,5-триметоксибензену, яке каталізувалося комплексом $[\text{VO}(\text{OMe})(\text{MeOH})(\text{sal-oap})]$. Це дослідження підтвердило можливість отримання бромованих продуктів із високою ефективністю.

Іммобілізовані каталізатори на полімерних носіях, таких як $\text{PS-H}_2\text{fsal-ohyba}$, показали покращену стабільність і зручність у використанні. Наприклад, $\text{PS}[\text{VO}(\text{fsal-ohyba})\cdot\text{DMF}]$ і $\text{PS-K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{fsal-ohyba})]$ дозволяли отримувати 5-бром-

саліциловий альдегід із селективністю близько 80% у присутності H_2O_2 та KBr . Полімерні носії діяли як своєрідна білкова мантія, захищаючи активний центр від руйнування та покращуючи його каталітичну активність.

Асиметричний синтез є важливою складовою сучасної хімії, оскільки дозволяє отримувати хіральні молекули, які є основою для багатьох біологічно активних речовин, таких як лікарські препарати, агрохімікати та інші цінні продукти. Ванадієві комплекси з основами Шифа здатні утворювати хіральні оксидо комплекси [38], що забезпечують стереоселективне перенесення атомів або груп на субстрат. Це дозволяє отримувати продукти з високою енантіоселективністю в реакціях, таких як епоксидування алкенів, гідроамінування, а також окиснення спиртів і альдегідів до відповідних кетонів або кислот.

Асиметричний синтез є критично важливим у фармацевтичній промисловості, де хіральні молекули мають велике значення через їхню біологічну активність.

Окиснення 5-гідроксиметилфурфуралю та фурфуралю до малеїнового ангідриду набуває особливого значення в контексті перетворення біомаси на цінні хімічні продукти. Зі зменшенням викопних ресурсів, хіміки активно досліджують альтернативні способи синтезу ключових сполук із відновлюваних джерел. 5-Гідроксиметилфурфураль, що походить із С6 -вуглеводів, є перспективною сировиною для виробництва тонкої хімії, фармацевтичних препаратів і полімерів. Його окиснення може генерувати кілька важливих продуктів, таких як 2,5-диформілфуран, 5-гідроксиметил-2-фуранкарбонова кислота та 2,5-фурандикарбонова кислота. З іншого боку, фурфураль, отриманий із сільськогосподарських відходів, таких як кукурудзяні качани та тирса, є промислово доступним аналогом гідроксиметилфурфуралю, що робить його привабливим для синтезу малеїнового ангідриду.

Малеїновий ангідрид широко використовується у виробництві поліетерних смол, агрохімікатів і харчових добавок. Традиційно він виробляється шляхом окиснення *n*-бутану або бензену, але перехід до біоосновних джерел вимагає розробки нових каталітичних систем.

Guangqiang та ін. [7] показали, що ванадієві комплекси з основами Шифа, іммобілізовані на оксиді графену, є ефективними каталізаторами для аеробного окиснення як 5-гідроксиметилфурфуралю, так і фурфуралю. За оптимальних умов реакції вихід малеїнового ангідриду досягав 95,3% для гідроксиметилфурфуралю та 62,4% для фурфуралю. У роботі [39] описано процес окиснення 5-гідроксиметилфурфуралю до малеїнової кислоти на композиті ванадію, нанесеному на оксид графену. Найефективнішим розчинником для цього перетворення виявився γ -валеролактон, який забезпечував максимальний вихід малеїнової кислоти. У дослідженнях виявили, що протони (H^+) в структурі оксиду графену каталізують ключові етапи окиснення.

Порівняно з гомогенними каталізаторами або традиційними системами, ванадієві комплекси з основами Шифа на оксиді графену демонструють кращу каталітичну ефективність і стабільність.

Ці результати підтверджують перспективність використання іммобілізованих ванадієвих комплексів для окиснення біоосновних сполук у малеїновий ангідрид, що сприятиме сталому розвитку хімічних процесів.

Гідроксилювання алканів. Каталітична активність несиметричних ванадієвих(IV) комплексів з основами Шифа на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac}-\text{OH})]$ досліджено при окисненні вуглеводнів ТВНР (70% водний розчин) в якості окисника [8]. Висока каталітична активність і селективність були продемонстровані цим магнітним нанокаталізатором у гідроксилюванні алканів і епоксидуванні алкенів, і відповідні продукти були отримані з добрими або чудовими виходами в ацетонітрилі при 50 °С.

5. Електрохімічні застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа

Електрохімічні дослідження демонструють перспективність іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа для використання в електроаналітичних методах і створення сенсорів нового покоління. У роботі [18] показано, що ванадієвий комплекс, іммобілізований на відновленому оксиді графену у складі скловугільного електрода, забезпечує високу щільність струму завдяки чудовим електрохімічним властивостям.

Загальний огляд електроаналітичних застосувань комплексів метал-сален наведено в огляді [42]. Комплекси на основі N, N'-етилєнбіс(саліциліденеімінато) з різними перехідними металами, включаючи ванадій, широко застосовуються для розробки нових електрохімічних сенсорів і імітації ферментативної активності. Модифіковані електроди метал-сален використовуються для створення сенсорів, їх конструкція та методи виготовлення активно розвиваються, а можливі сфери застосування охоплюють широкий спектр електроаналітичних методів.

Електрохімічно модифіковані електроди на основі багат шарових вуглецевих нанотрубок (MWCNT) показали високі експлуатаційні характеристики. У роботі [43] ванадієвий комплекс з основами Шифа осаджувався на скловугільний електрод, модифікований MWCNT, і використовувався як посередник переносу електронів. Такий електрод демонструє стабільність, зворотність і високу константу швидкості переносу електронів, що дозволяє застосовувати його для електрохімічного каталізу, зокрема для відновлення оксидоаніонів, таких як BrO_3^- , IO_4^- , IO_3^- та NO_2^- . Модифіковані електроди також можуть слугувати амперометричними детекторами для моніторингу оксидоаніонів у системах хроматографії або проточної інжекції.

Іммобілізовані комплекси ванадію з основами Шифа мають значний потенціал для електрохімічних застосувань, зокрема для розробки чутливих і селективних сенсорів, що дозволяє розширити межі електроаналітичних методів.

6. Медичні та біологічні застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа

Іммобілізовані на наночастинках комплекси ванадію з основами Шифа мають великий потенціал у біомедицині завдяки своїм потенційним антибактеріальним, протираковим та антидіабетичним властивостям, які відомі для їхніх розчинних аналогів [44–46]. Вони можуть використовуватися як терапевтичні агенти або матеріали для створення біосумісних систем доставки ліків. Іммобілізація комплексів на біосумісних носіях значно покращує їхню стабільність і пролонговану дію, що робить їх перспективними для фармацевтичної галузі. До того ж завдяки ефек-

ту підвищеної проникності і утримуванню (ППУ – EPR – enhanced permeability and retention) [53], притаманному наночастинкам, вони здатні накопичуватись в місцях патологій, чим значно сприяти лікуванню за рахунок цільової доставки активної речовини.

ВИСНОВКИ

1. Імобілізовані комплекси ванадію(IV) з основами Шифа є ефективними гетерогенними каталізаторами, що відповідають сучасним концепціям зеленої хімії. Вони демонструють високу каталітичну активність, стабільність, вибірковість і можливість багаторазового використання.

2. Різні форми дисперсних силікоксидів є одними із найперспективніших носіїв завдяки їхній здатності до ковалентного закріплення комплексів ванадію, термічній стабільності та можливості використання в різних середовищах. Зокрема, макро-, мезопоруваті кремнеземи, забезпечують велику площу поверхні та добре впорядковану структуру пор, що дозволяє їхнє успішне використання в проточних каталітичних процесах.

3. Однак в літературних джерелах відсутня надійна інформація про точний склад і будову іммобілізованих координаційних сполук. Дослідження їхньої будови, яка визначає поведінку і властивості комплексів, зокрема за допомогою методів квантової хімії, є важливим напрямком, допоки немає інструментів для однозначного встановлення структури сполук на поверхні.

Подяки: дане дослідження було частково підтримане грантом Фонду Саймонсів (Simons Foundation SFI-PD-Ukraine-00014577, О.Г.)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Taft J. VO(dtpa) Complexes Immobilized on Mesoporous Silica: Structural Characterization and Mechanistic Investigation of Sulfide and Alkene Oxidation Reactions. // Thesis of PhD degree dissertation. Vermont.– 2019. – P. 24. <https://core.ac.uk/download/pdf/215154127.pdf>
2. Al Zoubi W., Ko Y. G. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I. // Appl. Organomet. Chem.– 2016. <https://doi.org/10.1002/aoc.3574>
3. Da Silva J. A. L., Da Silva J. F., Pombeiro A. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. // Coord. Chem. Rev.
4. Tamoradi T., Ghadermazi M., Ghorbani-Choghamarani A., Molaei S. Synthesis and characterization of oxovanadium complex anchored onto SBA-15 as a green, novel and reusable nanocatalyst for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. // Res. Chem. Intermed.
5. Maurya M. R., Kumar A., Pessoa C. Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes. // Coord. Chem. Rev.– 2011.
6. Hassan H., Betiha M. A., El-Sharkawy E. A., Elshaarawy R., El-Assy N. B., Essawy A. A., Tolba M. A., Rabie A. M. Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite. // Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.
7. Guangqiang Lv., Chunyan Ch., Boqiong Lu, Jinlong Li, Yongxing Y., Chengmeng Ch., Tainsheng D., Yulei Zh., Xianglin H. Vanadium-oxo immobilized onto Schiff base modified graphene oxide for efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and furfural into maleic anhydride. // RSC Adv.
8. Samani M., Ardakani M. H., Sabet M. Efficient and selective oxidation of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by oxidovanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex supported on γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles. // Res. Chem. Intermed.– 2022. – Vol. 48. – P. 1481–1494. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04656-2>
9. Maurya M., Sikarwar S., Kumar M. Oxovanadium(IV) complex of β -alanine derived ligand immobilised on polystyrene for the oxidation of various organic substrates. // Catal. Commun.– 2007. – Vol. 8, N12. – P. 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.03.031>

10. Di Giuseppe A., Di Nicola C., Pettinari R., Ferino I., Meloni D., Passacantandod M., Crucianelli M. Selective catalytic oxidation of olefins by novel oxovanadium(IV) complexes having different donor ligands covalently anchored on SBA-15: a comparative study. // Catal. Sci. Technol.– 2013. – N8. – P. 1972–1984. <https://doi.org/10.1039/C3CY00126A>
11. Freire C., Pereira C., Jarrais B., Fernandes D., Peixoto A., Cordeiro N., Teixeira F. Supported Vanadium Catalysts: Heterogeneous Molecular Complexes, Electrocatalysis and Biomass Transformation. // Vanadium Catal.– 2020. – Chapt. 11. – P. 241–284. <https://doi.org/10.1039/9781839160882-00241>
12. Kumari S., Kumar S., Karan R., Bhatia R., Kumar A., Rawal R.K., Gupta P.K. Synthetic and catalytic perspectives of polystyrene supported metal catalyst. // J. Iranian Chem. Soc.– 2024. – Vol. 21. – P. 951–1010. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02970-7>
13. Поїк Н.В., Белякова Л.О., Трофимчук І.М., Дзязко М.О. Синтез та сорбційні властивості функціоналізованих МСМ-41 кремнеземів. // Хімія, фізика та технологія поверхні.– 2017. – Т. 8, № 3. – С. 250–270. <https://doi.org/10.15407/hftp08.03.250>
14. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. Two Schiff-base complexes of cadmium and manganese on modified MCM-41 as practical, recyclable and selective nanocatalysts for the synthesis of sulfoxides. // J. Porous Mater.– 2023. – Vol. 30. – P. 1395–1402. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01427-1>
15. Nikoorazm M., Jabbari A. Synthesis and characterization of M-5NSA-MCM-41, (M = Cr, Fe) as reusable catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and oxidative coupling of thiols into disulfides in the presence of H₂O₂. // J. Porous Mater.– 2017. – Vol. 24. – P. 477–486. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0283-z>
16. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. A V(O)-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable, and chemoselective nanocatalyst for the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides. // Res. Chem. Intermed.– 2023. – Vol. 49. – P. 1485–1505. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-04977-w>
17. Nikoorazm M., Khanmoradi M. Synthesis and characterization of VO-vanillin complex immobilized on MCM-41 and its facile catalytic application in the sulfoxidation reaction, and synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones and disulfides in green media. // J. Chin. Chem. Soc.– 2020. – Vol. 67, N8. – P. 1477–1489. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900531>
18. Jose J., Balakrishnan S.P. Synthesis, structural characterization, electrochemical and photocatalytic properties of vanadium complex anchored on reduced graphene oxide. // Inorg. Nano-Metal Chem.– 2022. – Vol. 52, N6. – P. 881–889. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1956955>
19. Harshal P.M., Verma S., Kumar N., Sain B., Khatri O.P. Grafting of oxo-vanadium Schiff base on graphenenanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols. // Eur. J. Mater. Chem.– 2012. – N12. – P. 5427–5433. <https://doi.org/10.1039/C2JM15644J>
20. Ardakani M.H., Naeimi A., Mohammadabadi Z. Efficient and selective oxidation of alcohols and hydrocarbons catalyzed by oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on silica-coated CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. // J. Iranian Chem. Soc.– 2024. – Vol. 21. – P. 3013–3034. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03128-1>
21. Aliavazi M., Ardakani M.H., Naeimi A. Oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on modified silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable nanocatalyst for efficient and selective oxidation of sulfides and thiols. // Inorg. Chem. Com.– 2024. – Vol. 160. – P. 111895. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111895>
22. Allahresani A., Nasser M.A. Highly efficient epoxidation of alkenes with m-chloroperbenzoic acid catalyzed by nanomagnetic Co(III)@Fe₃O₄/SiO₂ salen complex. // J. Chem. Sci.– 2017. – Vol. 129. – P. 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1229-y>
23. Rakhtshah D. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and catalytic application of transition-metal Schiff-base complexes immobilized on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. // Coord. Chem. Rev.– 2022. – Vol. 467. – P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214614>
24. Bagherzadeh M., Bahjati M., Mortazavi-Manesh A. Synthesis, characterization and catalytic activity of supported vanadium Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides. // J. Organomet. Chem.– 2019. – Vol. 897. – P. 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.036>
25. Maurya M. Vanadium Complexes Based Polymer Supported Catalysts: A Brief Account of Research from Our Group. // Top Catal.– 2018. – Vol. 61. – P. 1500–1513. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1006-2>
26. Maurya M.R., Saklani H., Agarwal Sh. Oxidative bromination of salicylaldehyde by potassium bromide/H₂O₂ catalysed by dioxovanadium(V) complexes encapsulated in zeolite-Y: a functional model of haloperoxidases. // Catal. Com.– 2004. – Vol. 5, N10. – P. 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.004>
27. Verma S., Le Bras J., Jain S.L., Muzart J. Thiol-yne Click on Nano-Starch: An Expedient Approach for Grafting of Oxo-Vanadium Schiff Base Catalyst and its use in the Oxidation of Alcohols. // Appl. Catal. A.– 2013. – Vol. 468. – P. 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.007>

28. Lee D.W., Lim Ch., Israelachvili J.N., Hwang D.S. Strong Adhesion and Cohesion of Chitosan in Aqueous Solutions. // *Langmuir*.– 2013. – Vol. 29, N46. – P. 14222–14229. <https://doi.org/10.1021/la403124u>
29. Saikia G., Ahmed K., Gogoi S.R., Sharma M., Talukdar H., Islam N. A chitosan supported peroxido vanadium (V) complex: Synthesis, characterization and application as an eco-compatible heterogeneous catalyst for selective sulfoxidation in water. // *Polyhedron*.– 2019. – Vol. 159. – P. 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.028>
30. Rayati S., Ashouri F. Pronounced catalytic activity of oxo-vanadium(IV) Schiff base complexes in the oxidation of cyclooctene and styrene by tert-butyl hydroperoxide. // *Comptes Rendus Chimie*.– 2012. – Vol. 15, N8. – P. 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.021>
31. Veisi H., Rashtiani A., Rostami A., Shirinbayan M., Hemmati S. Chemo-selective oxidation of sulfide to sulfoxides with H₂O₂ catalyzed by oxo-vanadium/Schiff-base complex immobilized on modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst. // *Polyhedron*.– 2019. – Vol. 157. – P. 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.034>
32. Mahdian A., Ardakani M.H., Heydari-Bafrooei E., Saeednia S. Oxo-vanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex immobilized on γ-Fe₂O₃ nanoparticles: A novel and magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. // *Appl. Organomet. Chem.*– 2021. – Vol. 35, – Iss. 4. <https://doi.org/10.1002/aoc.6170>
33. Alsalm T.A., Hadi J.S., Al-Nasir E.A., Abbo H.S., Titinchi S.J.J. Hydroxylation of phenol catalyzed by oxovanadium (IV) of salen-type schiff base complexes with hydrogen peroxide. // *Catal. Lett.*– 2010. – Vol. 136. – P. 228–233. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0326-z>
34. Maurya M., Kumara R., Manikandan P. Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*– 2006. – N29. – P. 3561–3575. <https://doi.org/10.1039/B600822D>
35. Maurya M.R., Saklani H., Kumar A., Chand S. Dioxovanadium(V) complexes of dibasic tridentate ligands encapsulated in zeolite-Y for the liquid phase catalytic hydroxylation of phenol using H₂O₂ as oxidant. // *Catal. Lett.*– 2004. – Vol. 93. – P. 121–127. <https://doi.org/10.1023/B%3ACATL.0000016959.93948.D7>
36. Bezaatpour A. Immobilization of an oxovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex on clay as a recyclable heterogeneous catalyst for the epoxidation of olefins. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.*– 2014. – Vol. 112. – P. 453–465. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0706-2>
37. Maurya M.R., Kumar M., Arya A. Model dioxovanadium(V) complexes through direct immobilization on polymer support, their characterization and catalytic activities. // *Catal. Commun.*– 2008. – Vol. 10. – P. 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.017>
38. Bunce S., Cross R.J., Farrugia L., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J. Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of [Cu (R-salpn) (OH)] and [Cu (±-busalcn)]. // *Polyhedron*.– 1998. – Vol. 17, N23–23. – P. 4179–4187. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00226-5)
39. Lin Ch., Hou X., Cui X., Li H., Zhang H., Zhang N., Chen Ch., Wang Y., Deng T. 5-Hydroxymethylfurfural oxidation to Maleic acid by O₂ over graphene oxide supported vanadium: Solvent effects and reaction mechanism. // *Chem. Eng. J.*– 2020. – Vol. 388. – P. 124187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124187>
40. Verma S., Nandi M., Modak A., Jain S., Bhaumik A. Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Supported Oxo-Vanadium Schiff Base for Selective Oxidation of Alcohols. // *Adv. Synth. Catal.*– 2011. – Vol. 353, N11–12. – P. 1897–1902. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100018>
41. Hartung J., Drees S., Greb M., Schmidt Ph., Svoboda I., Fuess H., Murso A., Stalke D. (Schiff-base)vanadium(V) Complex-Catalyzed Oxidations of Substituted Bis(homoallylic) Alcohols – Stereoselective Synthesis of Functionalized Tetrahydrofurans. // *Eur. J. Org. Chem.*– 2003. – Vol. 2003, N13. – P. 2388–2408. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200200644>
42. Fatibello-Filho O., Dockal E.R., Marcolino-Junior L.H., Teixeira M.F.S. Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes. // *Analytical. Lett.*– 2007. – Vol. 40, N10. – P. 1825–1852. <https://doi.org/10.1080/00032710701487122>
43. Salimi A., Mamkhezri H., Mohebbi S. Electroless deposition of vanadium–Schiff base complex onto carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: Application to the low potential detection of iodate, periodate, bromate and nitrite. // *Electrochem. Commun.*– 2006. – Vol. 8, N5. – P. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.019>
44. Abu-Dief A.M., El-Metwaly N.M., Alzahrani S.O., Bawazeer A.M., Shaaban S., Adam M.S.S. Targeting ctDNA binding and elaborated in-vitro assessments concerning novel Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT and detailed in-silico confirmation. // *J. Mol. Liq.*– 2021. – Vol. 322. – An 114977. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114977>

45. El-Saied F.A., Salem T.A., Aly S.A., Shakdofa M.M.E. Evaluation of Anti-Hyperglycemic Effect of Synthetic Schiff Base Vanadium(IV) Complexes. // *Pharmachem. J.*– 2017. – Vol. 51. – P. 833–842. <https://doi.org/10.1007/s11094-017-1702-4>
46. Szklarzewicz J., Jurowska A., Hodorowicz M., Kazek G., Mordyl B., Menaszek E., Sapa J. Characterization and antidiabetic activity of salicylhydrazone Schiff base vanadium(IV) and (V) complexes. // *Transition Met. Chem.*– 2021. – Vol. 46. – P. 201–217. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00437-1>
47. Huang Zh., Brookhart M., Goldman A.S., Kundu S., Ray A., Scott S.L., Vicente B.C. Highly Active and Recyclable Heterogeneous Iridium Pincer Catalysts for Transfer Dehydrogenation of Alkanes. // *Adv. Synth. Catal.*– 2009. – Vol. 351. – P. 188–206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800615>
48. Maurya M., Kumar N. Chloromethylated polystyrene cross-linked with divinylbenzene and grafted with vanadium(IV) and vanadium(V) complexes having ONO donor ligand for the catalytic activity. // *J. Mol. Catal. A.*– 2014. – Vol. 383–384. – P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.006>
49. Ракитська Т.Л., Голуб О.А., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю., Подмазко А.С., Зусва І.В., Педь Л.Л., Кудренко В.О. Комплекси ванадію з іммобілізованим на аеросилі саліцилальміном в реакції низькотемпературного розкладу озону. // *Укр. хім. журн.*– 2001. – Т. 67, № 10. – С. 79–82.
50. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Mono- and bimetallic complexes of Mn(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with schiff bases immobilized on nanosilica as catalyst in ozone decomposition reaction. // *Chem. Chem. Technol.*– 2018. – Vol. 12, N1. – P. 1–6. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.001>
51. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Радченко Є.О., Голуб О.А. Антиозонантна активність моно- та біметальних комплексів 3d-металів із саліцилальмінопропільними групами, іммобілізованими на нанокремнеземі. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.*– 2016. – Т. 7, № 1. – С. 65–72.
52. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Manganese(II) Complexes with Schiff Bases Immobilized on Nanosilica as Catalysts of the Reaction of Ozone Decomposition. // *Nanoscale Res. Lett.*– 2015. – Vol. 10. – P. 472–481. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1179-6>
53. Kobayashi H., Watanabe R., Choyke P.L. Improving Conventional Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effects; What Is the Appropriate Target? // *Theranostics.*– 2013. – Vol. 4, N1. – P. 81–89. <https://doi.org/10.7150/thno.7193>

Стаття надійшла до редакції 17.02.2025

M. V. Maliuk, O. A. Golub

National University of Kyiv-Mohyla Academy, Faculty of Natural Sciences,
Department of Chemistry,
2 H. Skovorody St, Kyiv, 04070, Ukraine; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

SYNTHESIS AND PRACTICAL APPLICATION OF IMMOBILIZED VANADIUM(IV) COMPLEXES WITH SCHIFF BASES

Data on methods for the synthesis of immobilized vanadium(IV) coordination compounds with Schiff bases on various solid supports, such as silica (silica gel, mesoporous silicas, non-porous nanosilicas), graphene oxide, magnetic nanoparticles, clay matrices, zeolites, polymers, biopolymers are systematized in this article.

In particular, the potential of various forms of dispersed silicon dioxides as carriers has been identified due to their ability for covalent immobilization of vanadium complexes, thermal stability, and applicability in different environments. Specifically, macro- and mesoporous silicas provide a large surface area and a well-ordered pore structure, enabling their successful use in continuous flow catalytic processes.

Examples of the use of such immobilized vanadium(IV) Schiff base complexes as heterogeneous catalysts, corresponding to modern concepts of green chemistry, in oxidation reactions of sulfides, thiols, alcohols, alkenes, phenols, furfurals; in hydroamination and oxidative amination reactions, oxidative halogenation, functionalization of alkenes, hydroxylation of alkanes, in asymmetric synthesis and other reactions of importance for the chemical and pharmaceutical industries and ecology are given. The chemism and conditions for the occurrence of some of these reactions are presented.

The advantages of heterogeneous catalysts – immobilized vanadium complexes with Schiff bases – compared to homogeneous analogues are shown, namely: high catalytic activity

and selectivity under mild conditions, stability, easy separation and reusability. Thus, these heterogeneous catalysts demonstrate promise for industrial application.

The prospect of using immobilized vanadium complexes with Schiff bases in biomedicine and for electrochemical applications is also shown.

Keywords: vanadium, Schiff bases, heterogeneous catalysts, immobilized complexes, surface chemistry.

REFERENCES

1. Taft J. *VO(dtpa) Complexes Immobilized on Mesoporous Silica: Structural Characterization and Mechanistic Investigation of Sulfide and Alkene Oxidation Reactions*. Thesis of PhD degree dissertation. Vermont. 2019, pp. 24. <https://core.ac.uk/download/pdf/215154127.pdf>
2. Al Zoubi W., Ko Y. G. *Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I*. Appl. Organomet. Chem. 2016. <https://doi.org/10.1002/aoc.3574>
3. Da Silva J.A.L., Da Silva J.F., Pombeiro A. *Oxovanadium complexes in catalytic oxidations*. Coord. Chem. Rev., 2011, vol. 255, pp. 2232–2248. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.009>
4. Tamoradi, T., Ghadermazi M., Ghorbani-Choghamarani A., Molaei S. *Synthesis and characterization of oxovanadium complex anchored onto SBA-15 as a green, novel and reusable nanocatalyst for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols*. Res. Chem. Intermed. 2018, vol. 44, pp. 4259–4276. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3367-3>
5. Maurya M.R., Kumar A., Pessoa C. *Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes*. Coord. Chem. Rev. 2011, vol. 255, no 19–20, pp. 2315–2344. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.050>
6. Hassan H., Betiha M.A., El-Sharkawy E.A., Elshaarawy R., El-Assy N.B., Essawy A.A., Tolba M.A., Rabie A.M. *Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite*. Colloids and Surf. A, Physicochem. Eng. Asp. 2020, vol. 591, 124520. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124520>
7. Guangqiang Lv., Chunyan Ch., Boqiong Lu, Jinlong Li, Yongxing Y., Chengmeng Ch., Tainsheng D., Yulei Zh., Xianglin H. *Vanadium-oxo immobilized onto Schiff base modified graphene oxide for efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and furfural into maleic anhydride*. RSC Adv., 2016, no 103, pp. 101277–101282. <https://doi.org/10.1039/C6RA21795H>
8. Samani M., Ardakani M.H., Sabet M. *Efficient and selective oxidation of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by oxidovanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex supported on γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles*. Res. Chem. Intermed. 2022, vol. 48, pp. 1481–1494. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04656-2>
9. Maurya M., Sikarwar S., Kumar M. *Oxovanadium(IV) complex of β -alanine derived ligand immobilised on polystyrene for the oxidation of various organic substrates*. Catal. Commun. 2007, vol. 8, no 12, pp. 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.03.031>
10. Di Giuseppe A., Di Nicola C., Pettinari R., Ferino I., Meloni D., Passacantandod M., Crucianelli M. *Selective catalytic oxidation of olefins by novel oxovanadium(IV) complexes having different donor ligands covalently anchored on SBA-15: a comparative study*. Catal. Sci. Technol., 2013, no 8, pp. 1972–1984 <https://doi.org/10.1039/C3CY00126A>
11. Freire C., Pereira C., Jarrais B., Fernandes D., Peixoto A., Cordeiro N., Teixeira F. *Supported Vanadium Catalysts: Heterogeneous Molecular Complexes, Electrocatalysis and Biomass Transformation*. Vanadium Catal. 2020, Chapt. 11, pp. 241–284. <https://doi.org/10.1039/9781839160882-00241>
12. Kumari S., Kumar S., Karan R., Bhatia R., Kumar A., Rawal R.K., Gupta P.K. *Synthetic and catalytic perspectives of polystyrene supported metal catalyst*. J. Iranian Chem. Soc., 2024, vol. 21, pp. 951–1010. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02970-7>
13. Roik N.V., Beliakova L. O., Trofymchuk I. M., Dziazko M. O. *Syntez ta sorbtsiini vlastyvoli funktsionalizovanykh MCM-41 kremnezemiv*. Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni, 2017, vol. 8, no 3, pp. 250–270. <https://doi.org/10.15407/hftp08.03.250> (in Ukrainian).
14. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. *Two Schiff-base complexes of cadmium and manganese on modified MCM-41 as practical, recyclable and selective nanocatalysts for the synthesis of sulfoxides*. J. Porous Mater., 2023, vol. 30, pp. 1395–1402. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01427-1>
15. Nikoorazm M., Jabbari A. *Synthesis and characterization of M-5NSA-MCM-41, (M = Cr; Fe) as reusable catalysts for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols into disulfides in the presence of H₂O₂*. J. Porous Mater., 2017, vol. 24, pp. 477–486. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0283-z>

16. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. *A V(O)-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable, and chemoselective nanocatalyst for the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides*. Res. Chem. Intermed., 2023, vol. 49, pp. 1485–1505. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-04977-w>
17. Nikoorazm M., Khanmoradi M. *Synthesis and characterization of VO-vanillin complex immobilized on MCM-41 and its facile catalytic application in the sulfoxidation reaction, and synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones and disulfides in green media*. J. Chin. Chem. Soc., 2020, vol. 67, no 8, pp. 1477–1489. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900531>
18. Jose J., Balakrishnan S.P. *Synthesis, structural characterization, electrochemical and photocatalytic properties of vanadium complex anchored on reduced graphene oxide*. Inorg. Nano-Metal Chem., 2022, vol. 52, no 6, pp. 881–889. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1956955>
19. Harshal P.M., Verma S., Kumar N., Sain B., Khatri O.P. *Grafting of oxo-vanadium Schiff base on graphene nanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols*. Eur. J. Mater. Chem., 2012, no 12, pp. 5427–5433. <https://doi.org/10.1039/C2JM15644J>
20. Ardakani M.H., Naeimi A., Mohammadabadi Z. *Efficient and selective oxidation of alcohols and hydrocarbons catalyzed by oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on silica-coated CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles*. J. Iranian Chem. Soc., 2024, vol. 21, pp. 3013–3034. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03128-1>
21. Aliavazi M., Ardakani M.H., Naeimi A. *Oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on modified silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable nanocatalyst for efficient and selective oxidation of sulfides and thiols*. Inorg. Chem. Com., 2024, vol. 160, p. 111895. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111895>
22. Allahresani A., Nasseri M.A. *Highly efficient epoxidation of alkenes with m-chloroperbenzoic acid catalyzed by nanomagnetic Co(III)@Fe₃O₄/SiO₂ salen complex*. J. Chem. Sci., 2017, vol. 129, pp. 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1229-y>
23. Rakhtshah D. *A comprehensive review on the synthesis, characterization, and catalytic application of transition-metal Schiff-base complexes immobilized on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles*. Coord. Chem. Rev., 2022, vol. 467, p. 214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214614>
24. Bagherzadeh M., Bahjati M., Mortazavi-Manesh A. *Synthesis, characterization and catalytic activity of supported vanadium Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides*. J. Organomet. Chem., 2019, vol. 897, pp. 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.036>
25. Maurya M. *Vanadium Complexes Based Polymer Supported Catalysts: A Brief Account of Research from Our Group*. Top Catal., 2018, vol. 61, pp. 1500–1513. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1006-2>
26. Maurya M.R., Saklani H., Agarwal Sh. *Oxidative bromination of salicylaldehyde by potassium bromide/H₂O₂ catalysed by dioxovanadium(V) complexes encapsulated in zeolite-Y: a functional model of haloperoxidases*. Catal. Commun., 2004, vol. 5, no 10, pp. 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.004>
27. Verma S., Le Bras J., Jain S. L., Muzart J. *Thiol-yne Click on Nano-Starch: An Expedient Approach for Grafting of Oxo-Vanadium Schiff Base Catalyst and its use in the Oxidation of Alcohols*. Appl. Catal. A., 2013, vol. 468, pp. 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.007>
28. Lee D.W., Lim Ch., Israelachvili J.N., Hwang D.S. *Strong Adhesion and Cohesion of Chitosan in Aqueous Solutions*. Langmuir, 2013, vol. 29, no 46, pp. 14222–14229. <https://doi.org/10.1021/la403124u>
29. Saikia G., Ahmed K., Gogoi S. R., Sharma M., Talukdar H., Islam N. *A chitosan supported peroxidovanadium (V) complex: Synthesis, characterization and application as an eco-compatible heterogeneous catalyst for selective sulfoxidation in water*. Polyhedron, 2019, vol. 159, pp. 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.028>
30. Rayati S., Ashouri F. *Pronounced catalytic activity of oxo-vanadium(IV) Schiff base complexes in the oxidation of cyclooctene and styrene by tert-butyl hydroperoxide*. Comptes Rendus Chimie., 2012, vol. 15, no 8, pp. 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.021>
31. Veisi H., Rashtiani A., Rostami A., Shirinbayan M., Hemmati S. *Chemo-selective oxidation of sulfide to sulfoxides with H₂O₂ catalyzed by oxo-vanadium/Schiff-base complex immobilized on modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst*. Polyhedron, 2019, vol. 157, pp. 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.034>
32. Mahdian A., Ardakani M. H., Heydari-Bafrooei E., Saeednia S. *Oxo-vanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex immobilized on γ-Fe₂O₃ nanoparticles: A novel and magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols*. Appl. Organomet. Chem., 2021, vol. 35, no. 4. <https://doi.org/10.1002/aoc.6170>
33. Alsalam T.A., Hadi J.S., Al-Nasir E.A., Abbo H.S., Titinchi S.J.J. *Hydroxylation of phenol catalyzed by oxovanadium (IV) of salen-type schiff base complexes with hydrogen peroxide*. Catal. Lett., 2010, vol. 136, pp. 228–233. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0326-z>
34. Maurya M., Kumara R., Manikandan P. *Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates*. Dalton Trans., 2006, no 29. <https://doi.org/10.1039/B600822D>

35. Maurya M.R., Saklani H., Kumar A., Chand S. *Dioxovanadium(V) complexes of dibasic tridentate ligands encapsulated in zeolite-Y for the liquid phase catalytic hydroxylation of phenol using H_2O_2 as oxidant*. Catal. Lett., 2004, vol. 93, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1023/B%3ACATL.0000016959.93948.D7>
36. Bezaatpour A. *Immobilization of an oxovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex on clay as a recyclable heterogeneous catalyst for the epoxidation of olefins*. Reac. Kinet. Mech. Cat., 2014, vol. 112, pp. 453–465. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0706-2>
37. Maurya M.R., Kumar M., Arya A. *Model dioxovanadium(V) complexes through direct immobilization on polymer support, their characterization and catalytic activities*. Catal. Commun. 2008, vol. 10, pp. 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.017>
38. Bunce S., Cross R.J., Farrugia L., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J. *Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of $[Cu(R-salpn)(OH)]$ and $[Cu(\pm-busalcx)]$* . Polyhedron, 1998, vol. 17, no 23–23, pp. 4179–4187. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00226-5)
39. Lin Ch., Hou X., Cui X., Li H., Zhang H., Zhang N., Chen Ch., Wang Y., Deng T. *5-Hydroxymethylfurfural oxidation to Maleic acid by O_2 over graphene oxide supported vanadium: Solvent effects and reaction mechanism*. Chem. Engin. J., 2020, vol. 388, an 124187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124187>
40. Verma S., Nandi M., Modak A., Jain S., Bhaumik A. *Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Supported Oxo-Vanadium Schiff Base for Selective Oxidation of Alcohols*. Adv. Synth. Catal., 2011, vol. 353, no 11–12, pp. 1897–1902. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100018>
41. Hartung J., Drees S., Greb M., Schmidt Ph., Svoboda I., Fuess H., Murso A., Stalke D. *(Schiff-base)vanadium(V) Complex-Catalyzed Oxidations of Substituted Bis(homoallylic) Alcohols – Stereoselective Synthesis of Functionalized Tetrahydrofurans*. Europ. J. Org. Chem., 2003, vol. 2003, no 13, pp. 2388–2408. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200200644>
42. Fatibello-Filho O., Dockal E.R., Marcolino-Junior L.H., Teixeira M.F.S. *Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes*. Analytical. Lett., 2007, vol. 40, no 10, pp. 1825–1852. <https://doi.org/10.1080/00032710701487122>
43. Salimi A., Mamkhezri H., Mohebbi S. *Electroless deposition of vanadium–Schiff base complex onto carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: Application to the low potential detection of iodate, periodate, bromate and nitrite*. Electrochem. Commun., 2006, vol. 8, no 5, pp. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.019>
44. Abu-Dief A.M., El-Metwaly N.M., Alzahrani S.O., Bawazeer A.M., Shaaban S., Adam M.S.S. *Targeting ctDNA binding and elaborated in-vitro assessments concerning novel Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT and detailed in-silico confirmation*. J. Mol. Liq., 2021, vol. 322, 114977 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114977>
45. El-Saied F.A., Salem T.A., Aly S.A., Shakhofa M.M.E. *Evaluation of Anti-Hyperglycemic Effect of Synthetic Schiff Base Vanadium(IV) Complexes*. Pharmachem. J., 2017, vol. 51, pp. 833–842. <https://doi.org/10.1007/s11094-017-1702-4>
46. Szklarzewicz J., Jurowska A., Hodorowicz M., Kazek G., Mordyl B., Menaszek E., Sapa J. *Characterization and antidiabetic activity of salicylhydrazone Schiff base vanadium(IV) and (V) complexes*. Transition Met. Chem., 2021, vol. 46, pp. 201–217. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00437-1>
47. Huang Zh., Brookhart M., Goldman A.S., Kundu S., Ray A., Scott S.L., Vicente B.C. *Highly Active and Recyclable Heterogeneous Iridium Pincer Catalysts for Transfer Dehydrogenation of Alkanes*. Adv. Synth. Catal., 2009, vol. 351, pp. 188–206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800615>
48. Maurya M., Kumar N. *Chloromethylated polystyrene cross-linked with divinylbenzene and grafted with vanadium(IV) and vanadium(V) complexes having ONO donor ligand for the catalytic activity*. J. Mol. Cat. A., 2014, vol. 383–384, pp.172–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.006>
49. Rakytska T.L., Holub O.A., Raskola L.A., Bandurko O. Iu., Podmazko A.S., Zuieva I.V., Ped L.L., Kudrenko V.O. *Kompleksy vanadylyu z immobilizovanyim na aerosyli salitsylaliminom v reaktsii nyzkotemperaturnoho rozkladu ozonu*. Ukr. khim. zhurn., 2001, vol. 67, no 10, pp. 79–82. (in Ukrainian).
50. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. *Mono- and bimetallic complexes of Mn(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with schiff bases immobilized on nanosilica as catalyst in ozone decomposition reaction*. Chem. Chem. Technol., 2018, vol. 12, no 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.001>
51. Rakytska T.L., Truba A.S., Radchenko Ye.O., Holub O.A.. *Antyozonantna aktyvnist mono- ta bimetalnykh kompleksiv 3d-metaliv iz salitsylaliminopropilnykh hrupamy, immobilizovanykh na nanokremnezemi*. Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhn., 2016, vol. 7, no 1, pp. 65–72. (in Ukrainian).
52. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. *Manganese(II) Complexes with Schiff Bases Immobilized on Nanosilica as Catalysts of the Reaction of Ozone Decomposition*. Nanoscale Res. Lett., 2015, vol. 10, pp. 472–481. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1179-6>
53. Kobayashi H., Watanabe R., Choyke P.L. *Improving Conventional Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effects; What Is the Appropriate Target?* Theranostics. 2013, vol. 4, no 1, pp. 81–89. <https://doi.org/10.7150/thno.7193>