

Облікова картка ДіР



I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0216U001341

Державний реєстраційний номер: 0115U003537

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 08-02-2016

II. Етап виконання ДіР

Номер етапу: 1

Назва етапу: Розвиток синтезу стабільних карбенів на прикладах нових стерично розвинених структур з розгалуженими ароматичними ядрами. Одержання карбенових комплексів перехідних металів

Початок етапу: 01.2015

Закінчення етапу: 12.2015

Вид звітнього документа: Проміжний звіт

III. Відомості про виконавця ДіР

Повне найменування юридичної особи (або ПІБ фізичної особи): Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка

Код за ЄДРПОУ: 05420735

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Розмір організації:

Телефон: 5596686, 5596686

IV. Відомості про співвиконавців ДіР

Повне найменування юридичної особи (або ПІБ фізичної особи): Інститут органічної хімії
НАН України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Розмір організації:

Телефон:

Внесок співвиконавця у звітний етап:

V. Відомості про замовника ДіР

Повне найменування юридичної особи (або ПІБ фізичної особи): Національна академія наук
України

Код за ЄДРПОУ: 00019270

Місцезнаходження: вул. Володимирська, 54, м. Київ, Київська обл., 01030, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Розмір організації:

Телефон: 380442396594

VI. Джерела, напрями та обсяги фінансування ДіР

Підстава для проведення ДіР: 34 – договір (замовлення) з центральним органом виконавчої влади, академією наук (головними розпорядниками бюджетних коштів на проведення НДДКР)

Напрямок фінансування: 2.1 – фундаментальні дослідження

Джерела фінансування

7713 – кошти держбюджету

Код програмної класифікації видатків і кредитування (КПКВК): 6541030

Фактичний обсяг фінансування (тис. грн.): 512.7
--

VII. Відомості про ДіР

Назва роботи українською:

Стабільні карбени нового покоління та їх похідні. Синтез і властивості

Назва роботи англійською:

Stable carbenes of a new generation. Synthesis and properties

Реферат українською:

Об'єкт дослідження. Нові типи стабільних карбенів зі стеричним захистом карбенового центра та їх прекарбенові форми для створення високоефективних каталізаторів реакції відновного дегалогенування (гідродегалогенування) галогенаренів у гомогенних та гетерогенних процесах. Мета роботи - синтез стабільних карбенів нового покоління з метою їх використання для синтезу каталізаторів реакції гідродегалогенування галогенаренів. Методи дослідження - синтетичний, спектральні (ЯМР спектроскопія), аналітичні (хроматографічний, елементний аналіз), рентгеноструктурний аналіз. Результати НДР : Знайдено високий каталітичний ефект димерного комплексу паладій йодиду та 1,3-біс(2,6-діізопропілфеніл)-заміщеного імідазол-2-ілідену у реакції оксидації галоаренами вторинних ароматичних спиртів до кетонів (TON 1000, TOF 42 год⁻¹ при кімнатній температурі), який майже на порядок перевищує відомий рівень ефективності каталізу реакції. Вперше розроблено синтез стерично розгалуженої похідної імідазол-2-ілідену з 2,4,6-трисбензгідрілфенільними замісниками чотиристадійним синтезом, виходячи від аніліну. Розроблено синтез індивідуального 2,6-діізопропілфенілзаміщеного фенантро[4,5-с]імідазол-2-ілідену тристадійним шляхом від фенантренхінону. Розроблено новий метод синтезу 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів виходячи від феніл-гідразину. Отримані карбени є перспективними лігандами для синтезу високо-ефективних каталізаторів реакції гідродегалогенування галоаренів та оксидації спиртів галоаренами. Проведено пошук літератури за карбеновою тематикою та підготовлено огляд з хімії стабільних карбенів ряду імідазолу, триазолу та їх конденсованих аналогів. Методом DFT проведено розрахунки спорідненості до протона великої кількості карбенів та визначено граничні сполуки в цьому ряду. Розширено коло гіперосновних та гіпернуклеофільних карбенів, в яких проведення електронного впливу ведеться через різні типи атомів (вуглець, азот, кисень, сірка, фосфор). Отримані дані мають значення для розвитку каталізу реакції відновного дегалогенування галогенаренів та препаративного синтезу стабільних карбенів та їх прекурсорів. Галузь застосування - каталіз реакції гідродегалогенування галогенаренів, синтез стабільних карбенів. В подальшому передбачається синтез та вивчення ефективності нових каталізаторів відновних процесів на основі синтезованих карбенів.

Реферат англійською:

The object of the study is new types of stable carbenes with steric protection of the carbene center and precarbene forms to create highly efficient catalysts for the reductive dehalogenation (hydrodehalogenation) of haloarenes in homogeneous and heterogeneous processes. The purpose of the work is the synthesis of stable carbenes of new generation with a view to their use for the synthesis of the catalysts for haloarene hydrodehalogenation. The research methods - synthetic, spectroscopic (NMR spectroscopy), analytical (chromatography, elemental analysis), X-ray analysis. The results of the research involve a high catalytic effect of dimeric complex of palladium iodide with 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl) substituted imidazole-2-ylidene in the reaction of oxidation of aromatic alcohols with haloarenes to form ketones (TON 1000, TOF 42 h⁻¹ at room temperature), which exceeds that for the known level of the reaction catalysis. The synthesis of sterically branched derivative of imidazol-2-ylidene with 2,4,6-trisbenzhydrylphenyl substituents was carried out for the first time by four steps starting from aniline. The synthesis of individual 2,6-diisopropylphenyl substituted phenanthro[4,5-c]imidazol-2-ylidene was performed by three-step route from phenanthrenequinone. A new method for the synthesis of 1,3,4-triaryl substituted 1,2,4-triazol-5-ylidenes was developed starting from phenylhydrazine. These

carbenes are promising ligands for the synthesis of highly efficient haloarene hydrodehalogenation catalysts and oxidation of alcohols by haloarenes. A search of the literature on the carbene subject was carried out resulting in a review on the chemistry of stable carbenes of the imidazole, triazole series and their fused analogues. The proton affinities of a large number of carbenes were defined by DFT calculations, and some boundary compounds were found in this series. An area of hyperbasic and hypernucleophilic carbenes was expanded on the structures, in which the conduct of electronic influence is fulfilled via the different types of atoms (carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus). The resulting data have prospects for the development of reductive haloarene dehalogenation catalysis and preparative synthesis of stable carbenes and their precursors. The area of the application is catalysis of the haloarene hydrodehalogenation reaction, synthesis of stable carbenes. In future it is predicted the synthesis and studies of new catalysts efficiencies for the reductive processes based on the carbenes synthesized.

Індекс УДК: 547, 547.78+547.79

Коди тематичних рубрик: 31.21.01

Керівники роботи

Власне Прізвище Ім'я По-батькові: Короткіх Микола Іванович

Науковий ступінь: д. х. н.

Вчене звання: професор

Ідентифікатор ORCID ID:

Додаткова інформація:

VIII. Наукова (науково-технічна) продукція (НТП)

Назва НТП українською: Методи синтезу стерично екранованих імідазол-2-іліденів та 1,2,4-триазол-5-іліденів як лігандів для каталізаторів реакції гідродегалогенування галоаренів

Назва НТП англійською: Methods for the synthesis of sterically shielded imidazol-2-ylidenes and 1,2,4-triazol-5-ylidenes as ligands for catalysts of the haloarene hydrodehalogenation reaction

НТП, яку передбачалося створити:

Причини, через які НТП не було створено:

Отримані результати:

Галузь застосування: 72.19 - Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук

Реєстраційний номер картки технології:

Опис НТП: Вперше розроблено метод синтезу стерично розгалуженої похідної імідазол-2-ілідену з 2,4,6-трисбензгідрилфенільними замісниками чотири-стадійним синтезом, виходячи з аніліну. Розроблено метод синтезу індивідуального 2,6-діізопропілфенілзаміщеного фенантро[4,5-с]імідазол-2-ілідену тристадійним шляхом з фенантренхінону. Розроблено новий метод синтезу 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів, виходячи з фенілгідразину. Отримані карбени є перспективними лігандами для синтезу високоефективних каталізаторів реакції гідродегалогенування галоаренів та оксидації спиртів галоаренами.

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Вплив НТП на довкілля:

Впровадження НТП: Не впроваджено

Практична реалізація НТП

Початок етапу: не визначено

Закінчення етапу:

Споживачі продукції: підприємства МНС України та фармацевтичної галузі промисловості

Перспективні ринки: Україна, країни Євросоюзу

Характер співробітництва з інвестором

Потрібний обсяг інвестицій, тис. грн.: 0

Права, що надаються інвестору після завершення роботи:

Наявність бізнес-плану: Ні

Техніко-економічне обґрунтування: Ні

Потенціальний обсяг продажу, тис. грн.: 0

Очікуваний термін окупності (років): не визначено

Додаткова інформація: За договорами

IX. Бібліографічний опис

1. Ring transformations of 2,3,9,10-tetrahydro-8H-[1,4]dioxino[2,3-f]-[1,3]thiazino[3,2-a]benzimidazolium salts [Text] / Orlov M.A., Kapitanov I.V., Korotkikh N.I., Shvaika O.P. // Chem. Het. Comp. - 2014.- 50, № 1.- P. 111-116. 2. Панкіна, О.Ю. Синтез 2-оксопохідних імідазо[4,5-g]хіноліну та імідазо[4,5-f]хіноліну [Текст] / Панкіна О.Ю., Короткіх М.І. // Питання хімії та хімічної технології. - 2014.- Т. 5-6 (98).- С. 34-39. 3. Синтез стерично екранованих діамінокарбеноїдів ряду піримідину [Текст] / Кнішевицький А.В., Короткіх М.І., Пехтерева Т.М., Красноруцький І.О., Швайка О.П. // Питання хімії та хімічної технології. - 2014.- Т. 5-6 (98).- С. 9-17. 4. Константи асоціації карбеноїдних азолієвих солей в ацетонітрилі [Текст] / Ковач Н.А., Марічев К.А., Короткіх М.І., Швайка О.П. // Укр. хім. журн.- 2015.- Т. 81, № 9/10.- С. 117-123. 5. Хімія стабільних карбенів та "зелені" технології [Текст] / Короткіх М.І., Саберов В.Ш., Раєнко Г.Ф., Глиняна Н.В., Кнішевицький А.В., Попов А.Ф., Швайка О.П. // Наука та інновації.- 2015.- Т. 11.- № 6.- С. 57-67.

Х. Заключні відомості

Керівник юридичної особи

Попов Анатолій Федорович

Перелік осіб-виконавців

Єня Василь Іванович

Дзюба Оксана Іванівна

Ковач Микола Анатолійович

Короткіх Микола Іванович

Панкіна Ольга Юріївна

Раєнко Геннадій Федорович

Скоробогатова Зоя Михайлівна

Устілко Юлія

Швайка Олесь Павлович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Телефон

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**

