

Облікова картка ДіР



I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0218U007155

Державний реєстраційний номер: 0117U003549

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 20-12-2018

II. Етап виконання ДіР

Номер етапу: 1

Назва етапу: Синтез нових гетероциклічних карбенів та їх металокомплексів як каталізаторів реакцій ціанування та трифлуорометилування органічних сполук

Початок етапу: 07.2017

Закінчення етапу: 12.2018

Вид звітнього документа: Остаточний звіт

III. Відомості про виконавця ДіР

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

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління: Президія Національної академії наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Розмір організації:

Телефон: 292-71-50 , 573-26-43

IV. Відомості про співвиконавців ДіР

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.): 75

VII. Відомості про ДіР

Назва роботи українською:

Синтез нових гетероциклічних карбенів та їх металокомплексів як каталізаторів реакцій ціанування та трифлуорометилування органічних сполук

Назва роботи англійською:

Synthesis of novel heterocyclic carbenes & their metal complexes as catalysts for cyanation & trifluoromethylation reactions of organic compounds

Реферат українською:

1. Об'єкт дослідження - нові стабільні карбени та їх металокомплекси, що містять активні функціональні групи (CN, CF₃), зв'язані безпосередньо з атомом металу для створення каталізаторів реакції функціоналізації органічних сполук (ціанування, трифлуорометилування). Мета роботи - отримання карбенових комплексів перехідних металів (мідь(I), паладій(II)) ряду імідазолу, бензімідазолу та триазолу нового типу, що містять активні функціональні групи (CN, CF₃), зв'язані безпосередньо з атомом металу. Каталіз реакцій функціоналізації органічних сполук (ціанування, трифлуорометилування). Методи дослідження - синтетичний, спектральні (ЯМР спектроскопія), аналітичні (хроматографічний, елементний аналіз), рентгеноструктурний аналіз. Результати НДР: Отримано новий карбеновий комплекс стерично ускладненого 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)-заміщеного імідазол-2-ілідену з трифлуорометилміддю(I) шляхом взаємодії 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)імідазол-2-іліден міді(I) трет-бутоксиду з триметилсилілтрифлуорометаном. Синтезовано нові карбенові комплекси ціаніду та трифлуорометилміді(I) на основі 1,3-диметил- та 1,3-(2,6-діізопропілфеніл)фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену з відповідних азолієвих солей *in situ* реакцією з трет-бутоксидом калію та ціанідом міді(I) в середовищі ТГФ. При взаємодії 1-(2-гідроксифеніл)-3-алкіл(арил)бензімідазолій бромідів з трет-бутоксидом калію та ціанідом міді(I) або паладій йодидом вперше отримано нові хелатні карбенові комплекси міді(I) та паладію(II). При взаємодії *in situ* сгенерованого 1,2,3,5-тетраметилімідазол-4-ілідену з 1,2,3,5-тетраметилімідазолій перхлорату та калію гексаметилдисилазаніду з галогенідами металів отримано нові мезойоні карбенові комплекси міді(I) та паладію(II). Вивчено каталіз реакції ціанування гало(гет)аренів карбеновими комплексами міді(I) в еквімолярних та каталітичних кількостях. Знайдено, що використання стерично екранового 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)імідазол-2-іліден міді(I) ціаніду дозволяє досягти максимальних показників TON = 1000, TOF = 50 год⁻¹ в реакції ціанування йодобензену триметилсилілціанідом в середовищі N-метилпіролідону при 80 °C. Метод дозволяє проводити ціанування в присутності лабільних функціональних груп в гало(гет)арисах. Вивчено вплив розчинника на ефективність каталізу. Так максимальна ефективність спостерігається в сильно сольватуючих розчинниках (N-метилпіролідон, N,N-диметилацетамід), найменша в "інертних" розчинниках (толуол, діоксан). Виявлено високоефективний каталізатор реакції трифлуорометилування гало(гет)аренів - 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)імідазол-2-іліден міді(I) трифлуорометил як еквімолярно так і в каталітичних кількостях. При використанні 1 моль% каталізатора при кімнатній температурі в середовищі ДМФ досягаються максимальні показники TON = 95, TOF = 4 год⁻¹ трифлуорометилування йодобензену. Отримані дані мають значення для розвитку вивчення каталізу реакції ціанування та трифлуорометилування галогенаренів. Галузь застосування - фармацевтична промисловість (каталіз реакції ціанування та трифлуорометилування галогенаренів), синтез стабільних карбенів та їх металокомплексів.

Реферат англійською:

T. The object of the research is new stable carbenes and their metal complexes containing active functional groups (CN, CF₃), directly linked to the metal atom to create catalysts for the functionalization reaction of organic compounds (cyanation, trifluoromethylation). The aim of the work is to obtain carbene complexes of transition

metals (copper(I), palladium(II)) of the imidazole, benzimidazole and triazole series of a new type, containing active functional groups (CN, CF₃), directly connected with the metal atom. Catalysis of functionalization reactions of organic compounds (cyanidation, trifluoromethylation). The research methods are synthetic, spectral (NMR spectroscopy), analytical (chromatographic, elemental analysis), X-ray structural analysis. R & D results: A new carbene complex of sterically hindered 1,3-bis-(2,6-dibenzhydrylphenyl-4-ethyl)-substituted imidazol-2-ylidene with trifluoromethyl copper(I) was obtained by reacting 1,3-bis-(2,6-dibenzhydrylphenyl-4-ethyl)-imidazol-2-ylidene copper(I) tert-butoxide with trimethylsilyl trifluoromethane. New carbene complexes of cyanide and trifluoromethylcopper(I) were synthesized on the basis of 1,3-dimethyl- and 1,3- (2,6-diisopropylphenyl)phenanthro[9,10-d]-imidazol-2-ylidene from the corresponding azolium salts by in situ reaction with potassium tert-butoxide and copper(I) cyanide in THF. By the interaction of 1-(2-hydroxyphenyl)-3-alkyl(aryl)benzimidazolium bromides with potassium tert-butoxide and copper(I) cyanide or palladium iodide new chelate carbene complexes of copper(I) and palladium(II) were obtained for the first time. The in situ reaction of 1,2,3,5-tetramezylimidazol-4-ylidene, obtained from 1,2,3,5-tetramezylimidazolium perchlorate and potassium hexamethyldisilazane, with metal halides produced new mesoionic carbene complexes of copper(I) and palladium (II). Catalysis of the cyanation reaction of halo(het)arenes by carbene complexes of copper(I) in equimolar and catalytic amounts was studied. The use of sterically shielded 1,3-bis-(2,6-dibenzhydrylphenyl-4-ethyl)-imidazol-2-ylidene copper(I) cyanide was found to allow maximum performance of TON = 1000, TOF = 50 h⁻¹ in the cyanation reaction of iodobenzene with trimethylsilyl cyanide in the N-methylpyrrolidone media at 80 °C. The method allows cyanation in the presence of labile functional groups in the halo(het)arenes. The effect of solvent on the efficiency of catalysis was studied. So, the maximum efficiency is observed in highly solvating solvents (N-methylpyrrolidone, N,N'-dimethylacetamide), the minimum in "inert" solvents (toluene, dioxane). A highly effective catalyst for the trifluoromethylation reaction of a halo(het)arenes - 1,3-bis-(2,6-dibenzhydrylphenyl-4-ethyl)-imidazol-2-ylidene copper(I) trifluoromethyl, both equimolarly and in catalytic amounts, was found. When using 1 mol% of the catalyst at room temperature, the maximum values of TON = 95, TOF = 4 h⁻¹ in the trifluoromethylation of iodobenzene are achieved in the N-methylpyrrolidone media. The data obtained are of importance for the development of the catalysis study of the haloarenes cyanation and trifluoromethylation reactions. The industry of application is the pharmaceutical industry (catalysis of the haloarenes cyanation and trifluoromethylation reactions), the synthesis of stable carbenes and their metal complexes.

Індекс УДК: 547.7/.8, 547.7+547.78+547.79

Коди тематичних рубрик: 31.21.27

Керівники роботи

Власне Прізвище Ім'я По-батькові: Саберов Вагіз Шамільйович

Науковий ступінь:

Вчене звання:

Ідентифікатор ORCID ID:

Додаткова інформація:

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

Назва НТП українською: Методи синтезу нових гетероциклічних карбенів та їх металокомплексів як каталізаторів реакцій ціанування та трифлуорометилування органічних сполук

Назва НТП англійською: Methods of synthesis of novel heterocyclic carbenes and their metal complexes as catalysts of cyanation and trifluoromethylation reactions of organic compounds

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: Нові карбенові комплекси перехідних металів (мідь(I), паладій(II)) ряду імідазолу, бензімідазолу, що містять активні функціональні групи (CN, CF₃), зв'язані безпосередньо з атомом металу. Стерично ускладнений комплекс 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)-імідазол-2-іліден трифлуорометилмідь (I) високоефективний каталізатор реакції трифлуорометилування гало(гет)аренів. Стерично екранований 1,3-біс(2,6-добензгідрилфеніл-4-етил)імідазол-2-іліден мідь(I) ціанід високоефективний каталізатор реакції ціанування гало(гет)аренів.

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Вплив НТП на довкілля:

Впровадження НТП: Не впроваджено

Практична реалізація НТП

Початок етапу: -

Закінчення етапу:

Споживачі продукції: -

Перспективні ринки: -

Характер співробітництва з інвестором

Потрібний обсяг інвестицій, тис. грн.: 220

Права, що надаються інвестору після завершення роботи:

Наявність бізнес-плану:

Техніко-економічне обґрунтування:

Потенціальний обсяг продажу, тис. грн.: 0

Очікуваний термін окупності (років):

Додаткова інформація:

IX. Бібліографічний опис

1. Marichev K. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Knishevitsky A. V., Saberov V. Sh., Glinyanaya N. V., Rayenko G. F., Shvaika O. P. Highly Efficient Carbene and Polycarbene Catalysis of the Transesterification Reaction // Arkivoc.- 2017.- № 4.- 365-376. 2. Korotkikh N. I., Cowley A. H., Clyburne J.A.C., Robertson K.N., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // Arkivoc.- 2017.- 1.- P. 257-355. 3. Глиняна Н.В., Раєнко Г.Ф., Короткіх М.І., Каулі А.Г., Кисельов А.В., Саберов В.Ш., Деревенець М.О., Рябицький О.Б., Вільямс О.В., Джонс Р.А., Швайка О.П. Синтез стерично екранованих стабільних карбенів ряду 1,2,4-триазолу // Наук. записки Тернопіль. НПУ ім. Гнатюка.- 2017.- № 24.- С. 10-18. 4. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Саберов В.Ш., Попов А.Ф., Швайка О.П. Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм // Укр. хім. журн., 2018.- 84, № 9.- Р. (у друку). 5. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Саберов В.Ш., Єня В.І., Глиняна Н.В., Швайка О.П. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів // Питання хімії та хімічної технології 2018 (у друку). 6. Патент № 114062 (Україна). Застосування карбенового комплексу паладію в якості каталізатора гідродегалогенування галоаренів. / М.І.Короткіх, В.Ш.Саберов, А.Ф.Попов, О.П.Швайка.- Заявл. 17.06.2016 (№ а201508968).- Опубл. 10.04.2017. Бюл. № 7.

Х. Заключні відомості

Керівник юридичної особи

Кальченко Віталій Іванович

Перелік осіб-виконавців

Авксент'єв Олександр Сергійович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Телефон

Реєстратор

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

