Облікова картка НДДКР

Державний обліковий номер: 0215U004330

Державний реєстраційний номер: 0114U003224

Відкрита

Дата реєстрації: 04-03-2015

1. Етапи виконання

Номер етапу: 1

Назва етапу: ІТК реакції конденсації фосфорилхлоридів з фенолами

Початок етапу: 01-2014

Закінчення етапу: 12-2014

Вид звітного документа: Проміжний звіт

2. Виконавець

Назва організації: Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка

Код ЄДРПОУ/ІПН: 05420735

Підпорядкованість: Національна академія наук України

Адреса: 02160, Київ -160, вул. Харківське шосе, 50

Телефон: 5599800

Телефон: 5599800

E-mail: office.ipocc@nas.gov.ua

3. Власник результатів НДДКР (продукції)

Назва організації: Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка

Код ЄДРПОУ/ІПН: 05420735

Адреса: Харківське шосе, 50, м. Київ, Київська обл., 02160, Україна

Підпорядкованість: Національна академія наук України

Телефон: 380445596675

Телефон: 380445596686

E-mail: office.ipocc@nas.gov.ua

4. Джерела та напрями фінансування

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

КПКВК: 6541030

Напрям фінансування: 2.1 - фундаментальні дослідження

Джерела фінансування

Джерело фінансування: 7713 - кошти держбюджету

Фактичний обсяг фінансування за звітний етап: 875.5 тис. грн.

5. Науково-технічна робота

Назва роботи (укр)

Інверсійний трансфазний каталіз реакцій конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів

Назва роботи (англ)

Inverse transphase catalysis of condensation reactions of bifunctional chloro anhydrides and phenols

Реферат (укр)

Об'єкти дослідження -фосфорілхлориди, феноли, N-оксиди піридину, гіматомеланові кислоти, іміно-похідні госипола. Ціль роботи -розробка методів конденсації біфункціональних реактантів (дихлорангідриди карбонових, сульфо- і фосфорних кислот та поліфеноли) в двофазних системах вода-органічний розчинник, вивчення взаємодії біфункціональних хлорангідридів з трансфазними каталізаторами (N-оксиди піридину), фенолами та поліфенолами, дослідження будови та фізико-хімічних властивостей отриманих сполук, синтез відповідних естерів, олігоестерів та високомолекулярних сполук (полікарбонати, полісульфонати, поліфосфонати), у тому числі кополімерних (продукти одночасної поліконденсації хлорангідридів різних кислот та поліфенолів). Методи дослідження -ІЧ спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, газоволюметрічний метод, елементний аналіз, квантово-хімічні розрахунки. Вивчено інверсійний трансфазний каталіз (ІТК) реакцій фосфорилювання фенолів. Показано, что використання методу ІТК дозволяє проводити реакцію фосфорилювання монофенолів в м'яких умовах. Встановлено вплив початкової концентрації каталізатора у водній фазі на швидкість процесу і вихід продукту реакції. Визначено, що найбільш ефективним каталізатором серед випробуваних для проведення реакції фосфорилювання є 4-диметиламінопіридин-N-оксид. Методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та DFT вивчено будову шістьох органічних фосфатів - 4-метоксифеніл-, 4-метилфеніл-, феніл-, 4-хлорфеніл-, 4-нітрофеніл- і 4-пропіонілфеніл-дифенілфосфату. Встановлено вплив природи замісника в пара-положенні на спектральні характеристики сполуки. Показано, що при моделюванні ІЧ і ЯМР спектрів фосфатів необхідно враховувати всі можливі конформери. Встановлено, що метод IGLO при використанні спеціальних базисних наборів має перевагу в точності моделювання хімічних зсувів ядер 31P над методом GIAO з середнім базисним набором 6-31G(2df,p) при рівній витраті часу. Вивчено ініційоване рідкофазне окислення кумолу і етилбензолу киснем у присутності гумінових (ГК) і гіматомеланових (ГМК) кислот. Показано, що додавання ГК і ГМК до модельної реакційній суміші вуглеводень - ДМСО - ініціатор викликає гальмування процесу окислення вуглеводневого субстрату (кумол, етилбензол), причому спостережуваний ефект посилюється зі збільшенням концентрації гумінових речовин. Таким чином, ГК і ГМК з бурого вугілля є ефективними інгібіторамі радикально-ланцюгового окислення, тобто проявляють виражені антиоксидантні властивості. Синтезовані іміно-похідні госиполу. Методами ЯМР та ІЧ спектроскопії досліджено їх будову і таутомерні рівноваги.Новизна роботи полягає в розробці екологічно безпечних методів фосфорилювання фенолів. Наукова значимість визначається вивченням механізму процесу і структури продуктів реакції сучасними методами експериментальної і теоретичної спектроскопії. Практичне значення полягає в находженні ефективних антиоксидантів з природної відновлюваної сировини.

Реферат (англ)

Objects of research - phosphoryl chlorides, phenols, pyridine N- oxides, hymatomelanic acids, gossypol imino-derivatives. Purpose - to develop methods of condensation of bifunctional reactants (dichlorides of carboxylic, sulfonic and phosphoric acids and polyphenols) in two-phase systems water-organic solvent, the study of the interaction of bifunctional acid chlorides with transphase catalysts (N-oxides of pyridine), phenols and polyphenols, the study of the structure and physical-chemical properties of the compounds, the synthesis of the corresponding ethers and polymer compounds oligoesters (polycarbonates, polysulfonates, polyphosphonates), including copolymers (polycondensation products of acid chlorides with various polyphenols). Research methods - infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, gas volumetric method, elemental analysis, quantum-chemical calculations. Were studied inversion transphase catalysis (CTI) reactions of phosphorylation of phenols. It is shown that the use of CTI allows monophenols phosphorylation reaction under mild conditions. The influence of the initial concentration of the catalyst in the aqueous phase on the rate of reaction and product yield. Determined that the

most efficient catalyst among subjects for the phosphorylation reaction is a 4-dimethylaminopyridine-N-oxide. By IR and NMR spectroscopy and DFT were studied structures of six organic phosphates - 4-metoxyphenyl-, 4-methylphenyl, phenyl, 4-chlorophenyl, 4-nitrophenyl and 4-propionylphenyl diphenyl phosphates. The influence of the nature of the substituent at the para-position on the spectral characteristics of the compound. It was found that the method of using special IGLO basis sets has the advantage of modeling accuracy 31P chemical shifts of GIAO method with an average basis 6-31G (2df, p) with equal expenditure of time. It was studied initiated liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene by oxygen in the presence of humic (HA) and hymatomelanic (HMA) acids. It has been shown that the addition of HA and HMA in the model reaction mixture hydrocarbon-DMSO-initiator causes inhibition of the oxidation of the hydrocarbon substrate (cumene, ethylbenzene), where the observed effect is enhanced with increasing concentration of humic substances. Thus, HA and HMA from brown coal are effective inhibitors of radical-chain oxidation, i.e exhibit expressed antioxidant properties. Were synthesized imino derivatives of gossypol. By IR and NMR spectroscopy were studied their structure and tautomeric equilibrium. Novelty is in the development of environmentally friendly methods of phosphorylation of phenols. The scientific importance is in studying of the process mechanism and structure of the reaction products by methods of experimental and theoretical spectroscopy. The practical significance is to find effective antioxidants from natural renewable raw materials.

Індекс УДК: 544.47, 544.47 + 547-32 + 547.56

Коди тематичних рубрик НТІ: 31.15.27.07

6. Науково-технічна продукція (НТП)

НТП 1

Назва продукції (укр): Методи фосфорилювання фенолів в умовах інверсійного трансфазного каталізу

Назва продукції (англ): Methods of phosphorylation of phenols in conditions of inverse transphase catalysis

Очікувані результати:

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

Опис продукції (укр): Запропонована методика фосфорилювання фенолів в умовах інверсійного трансфазного каталізу (ІТК). Показано, що ІТК дозволяє проводити реакції в водному середовищі і м'яких умовах. Встановлено вплив початкової концентрації каталізатора у водній фазі на швидкість процесу і вихід продукту реакції. Визначено, що 4-диметиламінопіридин-N-оксид є найбільш ефективним каталізатором реакції фосфорилювання.

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Стадія завершеності НТП: Звіт по НДДКР

Впровадження НТП: Не впроваджено

Строки впровадження: Не визначено

Виробник продукції: Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка

Споживачі продукції: Хімічна промисловість

Перспективні ринки: Україна

Права інтелектуальної власності: Публікації, доповіді на наукових конференціях

Форми та умови передачі продукції: Спільні НДДКР

7. Бібліографічний опис

1. DFT calculation and assignment of vibrational spectra of aryl and alkyl chlorophoaphates [Text] / V. N. Anishchenko [et al.] // Cent. Eur. J. Chem. - 2014. - Vol.12, N 2. - P. 153 - 163; 2. Применение инверсионного трансфазного катализа для реакций фосфорилирования фенолов [Текст] / В. Н. Анищенко [и др.] // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. - 2014. - Вип. 2(23). - С. 97 - 104; 3. Inverse phase transfer catalysis in organic sinthesis [Text] / V. N. Anishchenko [et al.] // New trends in supramolecular chemistry. - Donetsk : East Publisher House, 2014. - P. 251 - 279; 4. 1Н и 13С ЯМР спектроскопическое изучение имино-производных госсипола [Текст] / В. И. Рибаченко [и др.] // Збірка доповідей Четвертої міжнародної наукової конференції "Хімічна термодинаміка і кінетика", Донецьк, 3 - 5 вересня 2014 р. - Донецьк, 2014. - С. 16 - 17.

8. Звітна документація

Кількість сторінок в звіті: 57

Мова звіту: Українська

Кількість файлів у звіті: 1

9. Заключні відомості

Перелік осіб-виконавців

Ількевич Наталія Сергіївна

Аніщенко Віктор Миколайович

Бережний Валентин Сергійович

Гребенюк Людмила Володимирівна

Дикун Олексій Михайлович

Коваленко Віталій Вікторович

Корженевська Надія Галактіонівна

Макарова Раїса Олександрівна

Невечеря Оксана Іванівна

Редько Андрій Миколайович

Рибаченко Володимир Іванович

Романенко Наталія Олександрівна

Семенова Римма Григорівна

Таперко Галіна Вікторівна

Хилько Світлана Леонідівна

Чотій Костянтин Юрійович

Керівник організації:

Попов Анатолій Федорович

Керівники роботи:

Рибаченко Володимир Іванович (д. х. н., професор)

Керівник відділу реєстрації наукової діяльності УкрІНТЕІ

Юрченко Т.А.