Облікова картка НДДКР

Державний обліковий номер: 0220U101966

Державний реєстраційний номер: 0119U101104

Відкрита

Дата реєстрації: 28-02-2020

1. Етапи виконання

Номер етапу: 1

Назва етапу: Оцінка нуклеофільності амінів та солей тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу методами експериментальної та теоретичної хімії

Початок етапу: 01-2019

Закінчення етапу: 12-2019

Вид звітного документа: Остаточний звіт

2. Виконавець

Назва організації: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код ЄДРПОУ/ІПН: 02070803

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Адреса: вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, Вінницький р-н., Вінницька обл., 21021, Україна

Телефон: 0432508778

Телефон: 380432508930

E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua

E-mail: rector@donnu.edu.ua

WWW: http://www.donnu.edu.ua/

3. Власник результатів НДДКР (продукції)

Назва організації: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код ЄДРПОУ/ІПН: 02070803

Адреса: вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, Вінницький р-н., Вінницька обл., 21021, Україна

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Телефон: 380432508930

E-mail: rector@donnu.edu.ua

WWW: http://www.donnu.edu.ua/

4. Джерела та напрями фінансування

Підстава для проведення робіт: 43 - власна ініціатива (якщо робота виконується з власної ініціативи за кошти виконавця НДР або безкоштовно)

КПКВК:

Напрям фінансування: 2.7 - інше (за рахунок другої половини робочого дня викладачів)

Джерела фінансування

Джерело фінансування: 7706 - безплатно (договір про науково-технічне співробітництво, тощо)

Фактичний обсяг фінансування за звітний етап: 0 тис. грн.

5. Науково-технічна робота

Назва роботи (укр)

Експериментальна та теоретична оцінка нуклеофільності амінів та солей тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу

Назва роботи (англ)

Experimental and theoretical study of the nucleophilicity of amines and tetraalkylammonium salts in the ring-opening reactions of oxirane

Реферат (укр)

осліджено вплив будови каталізаторів (амінів і солей тетраалкіламонію) на нуклеофільне розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами при 323-343 К з використанням кінетичних, спектральних, квантово-хімічних та кореляційних методів. Кількісно оцінено вплив електронної та стеричної будови каталізаторів на кінетичні характеристики та активаційні параметри реакції в системі "епіхлоргідрин - протонодор - каталізатор". Методами квантової хімії досліджено можливість розкриття оксиранового циклу галогенід- та карбоксилат-аніонами та їх солями з лужними металами. Знайдено рівноважні конфігурації перехідних станів в реакції 2-(хлорметил)оксирану з галогенід- і карбоксилат-аніонами. Побудовано діаграму Мор О'Феррелла - Дженкса, визначено дисоціативний характер перехідних станів. Встановлено, що найбільш ефективною є тилова атака нуклеофіла на ?-атом субстрату. Визначено, що збільшення стеричних перешкод (TSEI) зменшує швидкість ацидолізу оксирану. Досліджено вплив будови основ на регіоселективність ацидолізу епіхлоргідрину. Доведено, що збільшення нуклеофільності основ та стеричних перешкод в системі збільшує регіоселективність реакції. Здобуті дані розширюють експериментальну і теоретичну базу для вивчення механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу протонодонорними реагентами в присутності основ різної будови та надають можливість прогнозування особливостей розкриття циклу 2-(хлорметил)оксирану карбоновими кислотами лінійної і розгалуженої будови та синтезу новітніх матеріалів на основі епоксидних сполук. Отримані результати нові. Публікації здійснено у журналах, що входять до бази даних Scopus.

Реферат (англ)

The structure effect of catalysts (tertiary amines and tetraalkylammonium salts) on the nucleophilic oxirane ring opening by carboxylic acids at 323-343 K has been established by kinetic, spectral, quantum chemical, correlation methods. The kinetic characteristics and activation parameters of the reaction in the system "epichlorohydrin - proton donor - catalyst" have been determined. The structure effect of the halide and carboxylate anions and their salts with alkali metals on the rate of the oxirane ring opening has been investigated by quantum chemical method. The equilibrium configurations of reactants, transition states and products of the reaction of epichlorohydrin with halide and carboxylate anions of various structure have been found. According to the More O'Ferrall - Jencks diagram, it has been shown that the transition states of the reaction pathway have the dissociative nature. It has been established that the nucleophile's backside attack on ?-atom of substrate is more effective. It has been determined that the increase in steric hindrances (TSEI) decreases the rate of oxirane acidolysis. The structure effect of the base on the regioselectivity of the epichlorohydrin acidolysis has been established. It has been shown that the increase of base's nucleophilicity and system's steric hindrances increase the regioselectivity of reaction. The obtained data expand the experimental and theoretical base for studying the mechanism of nucleophilic oxirane ring opening by proton-donating reagents in the presence of bases of various structure. The results provide an opportunity to predict the features of the oxirane ring opening by carboxylic acids of linear and branched structure and the synthesis of new materials based on epoxy compounds. The obtained results are new and were published in the journals included in the Scopus DB.

Індекс УДК: 547, 547:544.42/.43, 544.23;544.25;678

Коди тематичних рубрик НТІ: 31.21, 31.21.18, 31.25

6. Науково-технічна продукція (НТП)

НТП 1

Назва продукції (укр): Кінетичні та термодинамічні аспекти ацидолізу оксиранів у присутності основ та без каталізатора, встановлення нуклеофільності органічних основ та їх вплив на кінетику та термодинаміку розкриття оксиранового циклу, встановлення закономірностей "нуклеофільність основ-каталітична активність-властивості"; спектральне дослідження продуктів реакції

Назва продукції (англ): Kinetic and thermodynamic aspects of oxirane acidolysis in the presence of bases and without catalyst, establishment of nucleophilicity of organic bases and their effect on kinetics and thermodynamics of oxirane ring opening, establishment of kinetic law of the system "base nucleophilicity - catalytic activity - properties"; spectral studies of reaction products

Очікувані результати: Методи, теорії

Галузь застосування: 85.42 Вища освіта. 72.10 Дослідження й експериментальні розробки у сфері природничих і технічних наук

Опис продукції (укр): В рамках науково-дослідної роботи "Експериментальна та теоретична оцінка нуклеофільності амінів та солей тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу" впроваджено нові лекції "Кінетичні та термодинамічні аспекти ацидолізу оксиранів в присутності основ та без каталізатора, встановлення нуклеофільності органічних основ та їх вплив на кінетику та термодинаміку розкриття оксиранового циклу, встановлення закономірностей "нуклеофільність основ - каталітична активність - властивості"; спектральне дослідження продуктів реакції". Лекції описують методи дослідженя реакційної здатності оксиранових сполук, їх подальше використання в синтезі новітніх матеріалів.Показано, що перспективні новітні матеріали мають в своїй структурі дендримерні фрагменти. Проаналізовано вплив нуклеофільності на регіоселективність утворення продуктів розкриття епоксидного циклу для підвищення якості полімерних матеріалів зі заданими властисостями.

Соціально-економічна спрямованість НТП: підвищення рівня підготовки здобувачів вищої освіти

Стадія завершеності НТП: Звіт по НДДКР, курс лекцій

Впровадження НТП: Впроваджено

Строки впровадження: 09.201906.2020

Виробник продукції: ДонНУ імені Василя Стуса

Споживачі продукції: студенти факультету хімії, біології і біотехнологій ДонНУ імені Василя Стуса

Перспективні ринки: ринок освітніх послуг, ринок новітніх матеріалів

Права інтелектуальної власності: належать авторам і ДонНУ імені Василя Стуса спільно

Форми та умови передачі продукції: Навчання персоналу, Спільні НДДКР

7. Бібліографічний опис

Bespalko Yuliia N., Shved Elena N. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine- catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. Vol. 125, Iss. 1. P. 1-17. https://doi.org/10.1007/s11144-018-01524-2

Беспалько Ю. Н., Синельникова М. А.., Швед Е. Н. Механизм отверждения эпоксидной смолы карбоновыми кислотами и их ангидридами в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii. 2019. No. 1. P. 11-17. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-11-17

K. Yutilova, Yu. Bespal'ko, E. Shved. A computational study of 2-(chloromethyl)oxirane ring opening by bromide and acetate anions considering electrophilic activation with cations of alkali metals. Croatica Chemica Acta. 2019. Vol. 92, Iss. 3. P. 1-11. DOI: 10.5562/cca3505. https://hrcak.srce.hr/223842?lang=en

Шпанько И.В., Садовая И.В. Изоэнтальпийные каталитические эффекты пиридинов в реакциях фенилоксирана с n-ароилбензолсульфонамидами. Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 12, С. 1835-1841. DOI: 10.1134/S0044460X19120059 https://elibrary.ru/item.asp?id=41349731

Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V. Isoparametricity and related phenomena in reactions of trans-2,3-diaryloxiranes with arenesulfonic acids. Arkivoc. 2019. Part VI. P. 93-104. DOI: https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.924

Бахалова Э.А., Калынський О. М., Швед О.М., Ютілова К.С., Марчук Л.С., Завідовський О.І., Діденко Н.О. Карбонові кислоти як протоновмісні нуклеофіли в реакції з хлорметилоксираном. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii. 2019. No. 6. P. 17-23. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-17-23

8. Звітна документація

Кількість сторінок в звіті: 37

Мова звіту: Українська

Кількість файлів у звіті: 1

9. Заключні відомості

Перелік осіб-виконавців

Бахалова Євгенія Анатоліївна

Беспалько Юлія Миколаївна (к. х. н., доц.)

Ситник Наталія Сергіївна

Шпанько Ігор Васильович (д. х. н., професор)

Ютілова Ксенія Сергіївна

Керівник організації:

Хаджинов Ілля Васильович (д. е. н., професор)

Керівники роботи:

Швед Олена Миколаївна (д. х. н., доц.)

Керівник відділу реєстрації наукової діяльності УкрІНТЕІ

Юрченко Т.А.