Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0421U101716

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 18-05-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Геращенко Олександр Васильович

2. Geraschenko Oleksandr Vasylovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.03

Назва наукової спеціальності: Органічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 27-04-2021

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.001.25

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21

Тема дисертації:

1. Синтез та властивості ряду етил(1,3-азоліл)оксоацетатів

2. Synthesis and chemical properties of ethyl (1,3-azolyl) oxoacetates

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена вивченню синтетичних підходів до моноциклічних та конденсованих 1,3-азолілоксоацетатів, їх реакційної здатності та селективності відносно (бі-)нуклеофілів у реакціях конденсацій (зокрема, гетероциклізацій), відновлення, амінування та деоксофлуорування. Встановлено, що C(2)-ацилювання за Фріделем-Крафтсом N-заміщених імідазолів етилоксалілхлоридом у присутності основи Хьюніга (i-Pr2NEt) у дихлорометані є загальним методом синтезу (імідазол-2-іл)оксоацетатів. Застосування вищезазначеного методу для C(2)-незаміщених 1H-1,2,4-триазолів та (бензо)тіазолів виявилось менш ефективним та селективним внаслідок більшої активності карбонільних груп відповідних гліоксилатів, що можуть побічно реагувати із власними інтермедіатами із утворенням 2-гідрокси-2,2-біс-азолілацетатів та зменшеним виходом цільових азолілгліоксилатів до 40–51%. Розроблено практичні оптимізовані одностадійні методи синтезу імідазо[1,2]гетарилгліоксилатів, що полягають на ацилюванні за

Фріделем–Крафтсом етилоксалілхлоридом в 1,4-діоксані або ксилені конденсованих імідазо[1,2-a]піридинів та -піримідинів, імідазо[2,1-b]тіазолів, а також бензо[d]імідазо[1,2-a]імідазолів. Встановлено, що синтезовані гетарилгліоксилати виступають типовими електрофілами у реакціях із модельними H-, O- та N-нуклеофілами. Запропоновано практичний синтетичний підхід до нових 3-азоліл-1H-хіноксалін-2-онів, що базується на взаємодії азолілгліоксилатів та 1,2-діамінобензенів (незаміщених та симетричних 4,5-дизаміщених) в ацетонітрилі за кімнатної температури. Встановлено, що взаємодія азолілгліоксилатів із 1,2-діаміноциклогексаном завершується утворенням гексагідро¬хіназолін-2-онів із виходами 40–85%. Досліджено ефективність застосування отриманих азолілгліоксилатів для двостадійного та легкого у виконанні методу синтезу нових 4-азол-2-ілпіридазин-3(2H)-онів. Розроблено оптимізовані масштабовані методи синтезу діазоліл-□,□-дифлуорацетатів, що базуються на реакції деоксофлуорування відповідних азолілгліоксилатів.

2. This dissertation is devoted to the study of synthetic approaches towards monocyclic and fused 1,3-azolyloxoacetates, as well as their reactivity in reactions with model (bi-)nucleophiles. For this purpose, a range of condensation reactions (in particular, heterocyclizations), reductions, aminations and deoxyfluorinations were performed with azolyloxoacetates obtained in this work. It was found that the Friedel-Crafts acylation of N-substituted imidazoles with ethyloxalyl chloride in the presence of i-Pr2NEt in CH2Cl2 is a general method for the preparation of (imidazol-2-yl)oxoacetates, which occurred selectively at C(2)-position of starting azoles. The method proposed was general and suitable for all studied C(2)-unsubstituted imidazoles containing N-alkyl, alkenyl or aryl substituents, as well as C(5)-functional groups (Cl, Br or CN). The transformations proceeded via C(2)-deprotonation of N(3)-acylated intermediate with subsequent transfer of the acyl group to the C(2)-position, which provided the corresponding ethyl (1,3-azole-2-yl) oxoacetates in high yields (83–96%). In turn, C(2)-unsubstituted 1H-1,2,4-triazoles and (benzo)thiazoles were less fruitful starting materials since carbonyl groups of the corresponding glyoxylates were more reactive towards their own interemediate and led to the side formation of 2-hydroxy-2, 2-bis-azolyl acetates as by-products. Two optimized one-step methods for the preparation of imidazo[1,2]hetaryl-glyoxylates were developed. Both methods relied on the Friedel-Crafts acylation of fused imidazoles with ethyloxalyl chloride. The influence of electron-donating groups on the acylation efficiency was also evaluated, with the following order of substrate reactivity: imidazo[2,1-b]thiazoles> imidazo[1,2-a]benzimidazoles > imidazo[1,2-a]pyridines > imidazo[1,2-a]pyrimidines. It was found that the synthesized getarylglyoxylates reacted as typical electrophiles in reactions with model H-, O- and N-nucleophiles. In particular, reductions of glyoxylates with NaBH4 could be performed selectively for the synthesis of □-hydroxyestersor 1,2-diols. The alkaline hydrolysis of glyoxylates resulted in glyoxalic acids, while treatment with NH2OH□HCl gave the corresponding oximes. It was also shown that glyoxylates acted as bis-electrophiles in reactions with ethylenediamine and o-phenylenediamine for the synthesis of 5,6-dihydropyrazin-2-ones and quinoxalin-2-ones, respectively. A practical synthetic approach fot the preparation of novel 3-azolyl-1H-quinoxalin-2-ones was also proposed, which relied on the reaction of azolyl glioxylates with unsubstituted or symmetrically4,5-disubstituted 1,2-diaminobenzenes. The protocol was successfully applied to the preparation of all studied bi- and tricyclic quinoxalin-2-ones in high yields (84–99%) Moreover, the synthetic utility of 3-azolyl-1H-quinoxalin-2-ones was demonstrated via the synthesis of an analogue of Caroverin. It was also shown that the condensation of glyoxylates with 1,2-diaminocyclohexane (used as a 1:1 mixture of cis and trans diastereomers) resulted in exclusive formation of trans-hexahydroquinazolin-2-ones in 40–85% yield due to the epimerization on the step of formation of intermediate Schiff base.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Толмачов Андрій Олексійович
2. Tolmachov Andrii Oleksiiovych

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Борисов Олександр Володимирович
2. Borysov Oleksandr V

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Броварець Володимир Сергійович

2. Brovarets Volodymyr Sergiyovych

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Воловенко Юліан Михайлович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Воловенко Юліан Михайлович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.