Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0525U000296

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-06-2025

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шандура Микола Петрович
2. Mykola P. Shandura

Кваліфікація: к.х.н., с.д., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-0896-4376

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

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: 10-07-2025

Спеціальність за освітою: Хімія. Органічна хімія

Місце роботи здобувача: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.217.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

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

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.31.53, 31.21.27.05, 31.21.27.07, 29.31.23

Тема дисертації:

1. Довгохвильові барвники на основі борадипірометенів та діоксаборинів
2. Long-wavelength dyes based on boradipyrromethenes and dioxaborines

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена розробці методів синтезу нетипових довгохвильових поліметинових барвників із борадипіро¬метеном як кінцевою групою барвника та барвників із 2,2-дифторо-1,3,2-діоксабориновим циклом у поліметиновому ланцюзі. Зокрема, розроблено декілька підходів до одержання BODIPY-3,5-біс(ацетальдегіду). Завдяки його здатності до єнолізації, на його основі синтезовано низку функціоналізованих 3,5-дивінілзаміщених BODIPY. Знайдено, що в симетрично заміщених барвниках вплив вінільних замісників на максимум поглинання носить адитивний характер, тобто спектральний ефект від введення другого замісника майже такий же як і від першого. Спектральні ефекти в несиметрично заміщених похідних є приблизною сумою від введення окремо кожного фрагмента. Це дає змогу достатньо точно передбачати максимум поглинання дивінілзаміщених барвників. На основі дипірометену та його бородифторидного комплексу вперше одержано симетричні аніонний та катіонний поліметинові барвники з

однаковим вуглецевим скелетом. Показано, що природа заряду (позитивний/негативний) у хромофорі практично не впливає на спектральні властивості таких барвників. Схожість їхньої електронної будови підтверджена квантово-хімічними розрахунками. Уперше одержано аніонні поліметинові барвники, у яких ядро BODIPY є кінцевою електронною групою хромофора. Показано, що залишок BODIPY має чи не найбільше значення «ефективної довжини» серед відомих кінцевих груп довгохвильових поліметинових барвників і, відповідно, є хорошим будівельним блоком для конструювання нових ІЧ-хромофорів. Розроблено препаративний метод синтезу мезо-ціанозаміщеного 1,3,2-діоксаборину. Введення електроноакцепторної групи в ядро діоксаборину є ефективним способом підвищення реакційної здатності його метильних груп у 4-му та 6-му положеннях в ціанінових конденсаціях. Це дало змогу одержати ряди нетипових поліметинових барвників зі структурою D–л–A–л–D, у яких діоксабориновий цикл (A) є центральною частиною поліметинового ланцюга. Отримано барвники з різноманітними гетероциклічними фрагментами (D) та різною довжиною поліметинового ланцюга, які, залежно від природи кінцевої групи та довжини поліметинового ланцюга, поглинають світло в червоній та ближній інфрачервоній області спектра (660 – 830 нм). Збільшення електронодонорності кінцевих груп D веде до поглиблення забарвлення таких барвників, однак їхня фотостійкість при цьому значно зменшується. Знайдено підхід до одержання вкрай малодослідженого типу поліметинових барвників діаніонної природи A□–л–A–л–A□ з різними електроноакцепторними кінцевими групами A□ та центральним діоксабориновим фрагментом (A). Такі діаніонні барвники є дуже ефективними люмінофорами, квантові виходи флуоресценції яких сягають величини 0.90, що є дуже великим значенням як для відкритоланцюгових поліметинів. А величини яскравості (□□□f) діаніонних барвників сягають 255000 М–1см–1, що є одним із найвищих значень серед відомих на сьогодні люмінофорів. Показано, що за наявності основ діоксаборинові ціанозаміщені геміціаніни з вільною метильною групою здатні до самокондесації з утворенням поліметинових барвників поліаніонної природи. Детальне дослідження хімічних властивостей цих сполук дало змогу встановити залежність їх олігомеризації від значення рКа основи й знайти оптимальні умови їх моноконденсації з утворенням моноаніонних барвників будови A–л–A. Взаємодією цих моноаніонних барвників із CH-кислотами чи їхніми аніліновінільними похідними отримано перші представники трианіонних барвників симетричної будови типу A□–л–A–л–A–л–A□ з кінцевими групами різної електроно-акцепторності. Трианіонні барвники мають унікальні спектрально-люмінесцентні властивості: молярне поглинання досягає значень 495000 М–1см–1, а квантовий вихід флуоресценції — 0.73. Більше того, серед отриманих сполук є і барвник, що характеризується одним із рекордних значень яскравості (313000 М–1см–1). Тобто, трианіонні барвники зарекомендували себе як одні з найефективніших відомих інфрачервоних люмінофорів. Синтезовано також наступні представники олігомерного ряду поліаніоних діксаборинових барвників — тетрааніонні поліметини A□–(л–A)3–л–A□, максимуми поглинання яких знаходяться в області 790 – 900 нм, залежно від природи кінцевої групи A□. Ці тетрааніонні барвники мають надзвичайно високі значення молярного коефіцієнта поглинання. Для барвників із малононітрильною і барбітуровою кінцевими групами молярне поглинання в ДМФА перевищує 500000 М–1см–1, а для барвника із залишками 1,3-індандіону сягає 564000 М–1см–1, що є рекордом для монохромофорних барвників.

2. The manuscript is devoted to the synthesis and study of the spectral-luminescent properties of deeply colored boradipyrromethene and dioxaborine dyes. Several approaches for the synthesis of BODIPY-3,5-bis(acetaldehyde) have been developed. Owing to its ability to enolization, a number of functionalized 3,5-divinyl-substituted BODIPYs were synthesized. Introduction of vinyl substituent at one of the two □-positions of the BODIPY core has an additive effect on the absorption maximum, while incorporation of two different vinyl substituents yields a bathochromic shift, that approximates the sum of the individual contributions. This enables reasonably accurate prediction of the absorption maxima of divinyl-substituted dyes. Based on dipyrromethene and its boron difluoride complex, first symmetric anionic and cationic polymethine dyes with the identical carbon backbone were obtained. The nature of the charge (positive or negative) in the chromophore was shown to have a little impact on the spectral properties of the dyes. Quantum-chemical calculations confirmed similarity of the electronic structure of the studied dyes. For the first time, anionic polymethines with the BODIPY core as an electron-

withdrawing end group were obtained. The BODIPY core was shown to have one of the largest effective lengths among known end groups of long-wavelength polymethine dyes, making it a promising building block for the design of new IR chromophores. A preparative method for the synthesis of meso-cyano-substituted 1,3,2-dioxaborine has been developed. The introduction of an electron-withdrawing group into the dioxaborine core was shown to be an effective way for increasing the reactivity of the methyl groups at positions 4 and 6 toward cyanine-type condensations. This enabled the synthesis of a series of atypical polymethine dyes with a D–π–A–π–D structure, in which the dioxaborine ring (A) forms an integral central part of the polymethine chain. Dyes with various heterocyclic end groups (D) and different polymethine chain length were obtained, which depending on the nature of the end group and the chain length, absorb in the red and near-infrared region of the spectrum (660–830 nm). An increase in the electron-donating strength of the D end group was found to deepen the color of such dyes, though it also significantly reduced their photostability. An approach for obtaining a unique type of polymethine dyes of dianionic nature A□–π–A–π–A□, with different electron-withdrawing end groups A□ and a central dioxaborine fragment (A), was developed. These dianionic dyes were shown to be highly effective fluorophores, with fluorescence quantum yields reaching up to 0.90, a notably high value for open-chain polymethines. The brightness (□•□f) of the dianionic dyes reaches 255000 M–1cm–1, nearly setting a record high among known fluorophores. Cyano-substituted dioxaborine hemicyanines bearing a free methyl group were shown to be capable of self-condensation in the presence of bases, leading to the formation of polymethine dyes of polyanionic nature. An in-depth investigation of the chemical properties of these compounds revealed a dependence of their oligomerization degree on the pKa value of the base. This allowed us to determine optimal reaction conditions for the mono-condensation of the hemicyanines and to obtain monoanionic dyes of the A–π–A structure. The subsequent condensation of these monoanionic dyes with CH-acids and their anilinovinyl derivatives yielded the first representatives of trianionic symmetric dyes of the A□–π–A–π–A–π–A□ type, with end groups of varying electron-withdrawing strength. The trianionic dyes exhibit unique spectral-luminescent properties: their molar extinction coefficients reach up to 495000 M–1cm–1 and the fluorescence quantum yields up to 0.73. Moreover, one of the obtained dyes demonstrated a record high fluorescence brightness to date, reaching 313000 M–1cm–1. These outstanding spectral properties establish trianionic dyes among the most efficient known long-wavelength fluorophores. The next class in the series of polyanionic dioxaborine-containing dyes—tetraanionic polymethines with an A□–(π–A)3–π–A□ structure—was also synthesized and characterized. The absorption maxima of the obtained dyes lie in the range of 790–900 nm, depending on the nature of the end group A□. Similar to dianionic and trianionic analogs, the tetraanionic polymethines exhibit weak negative solvatochromism. These dyes possess exceptionally high molar absorption coefficients; for example, the extinction coefficients for dyes bearing malononitrile and barbituric end groups exceed 500000 M–1cm–1 in DMF, while the dye with 1,3-indandione end groups reaches 564000 M–1cm–1—a record-high value among known single-chromophore dyes.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- H. Hu, D. A. Fishman, A. O. Gerasov, O. V. Przhonska, S. Webster, L. A. Padilha, D. Peceli, M. P. Shandura, Yu. P. Kovtun, A. D. Kachkovski, I. H. Nayyar, A. E. Masunov, P. Tongwa, T. V. Timofeeva, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland. Two-Photon Absorption Spectrum of a Single Crystal Cyanine-like Dye. J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3,

1222–1228. DOI:10.1021/jz300222h
- M. P. Shandura, V. P. Yakubovskyi, Yu. P. Kovtun. 3,5-Bis(acetaldehyde) substituted BODIPY. Org. Biomol. Chem., 2013. 11, 835–841. DOI:10.1039/c2ob27004h
- Yu. V. Zatsikha, V. P. Yakubovskyi, M. P. Shandura, I. Ya. Dubey, Yu. P. Kovtun. An efficient method of chemical modification of BODIPY core. Tetrahedron, 2013, 69, 2233–2238. DOI:0.1016/j.tet.2013.01.050
- V. Ya. Gayvoronsky, A. V. Uklein, A. O. Gerasov, V. V. Garashchenko, Yu. P. Kovtun, M. P. Shandura, O. D. Kachkovsky. Effect of chromophore elongation on linear and nonlinear optical properties of merocyanines derivatives of diethylaminocoumarin. J. Mol. Struct., 2013, 1045, 191–198. DOI:10.1016/j.molstruc.2013.03.061.
- Y. V. Zatsikha, V. P. Yakubovskyi, M. P. Shandura, Y. P. Kovtun. Boradipyrro¬methenecyanines on the base of BODIPY nucleus annelated with pyridone ring: a new approach to long-wavelength dual fluorescent probe design. RSC Advances, 2013, 3, 24193–24201. DOI:0.1016/j.dyepig.2013.02.004.
- M. P. Shandura, V. P. Yakubovskyi, Yu. V. Zatsikha, O. D. Kachkovsky, Ye. M. Poronik, Yu. P. Kovtun. Anionic, cationic and merocyanine polymethine dyes based on dipyrromethene core. Dyes Pigm., 2013, 98, 113–118. DOI:0.1016/j.dyepig.2013.02.004.
- M. P. Shandura, Yu. P. Kovtun, V. P. Yakubovskyi, Yu. P. Piryatinski, P. M. Lutsyk, R. J. Perminov, A. B. Verbitsky, A. Rozhin. Dehydroacetic acid based dioxaborine styryl dye: effective fluorescent probe for ammonia and amine detection. Key Eng. Mater., 2014, 605, 159–162. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.605.159.
- V. P. Yakubovskyi, Y. V. Zatsikha, M. P. Shandura, Y. P. Kovtun. Boradipyrro¬methenecyanines of different electronic symmetry: a demonstration of the potential of BODIPY nucleus as end group in polymethine chromophoric system. Dyes Pigm., 2014, 106, 161-167. DOI:10.1016/j.dyepig.2014.03.013.
- Y. V. Zatsikha, V. P. Yakubovskyi, M. P. Shandura, Y. P. Kovtun. Functiona¬lized bispyridone-annelated BODIPY – bright long-wavelength fluorophores. Dyes Pigm., 2015, 114, 215–221. DOI:10.1016/j.dyepig.2014.11.016.
- P. Lutsyk. R. Arif, J. Hruby, A. Bukivskyi, O. Vinijchuk, M. Shandura, V. Yakubovskyi, Y. Kovtun, G. A. Rance, M. Fay, Y. Piryatinski, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, A. Rozhin. A sensing mechanism for the detection of carbonnanotubes using selective photoluminescent probes based on ionic complexes with organic dyes. Light: Sci. Appl., 2016, 5, e16028. DOI:10.1038/lsa.2016.28.
- P. Lutsyk, Y. Piryatinski, M. Al Araimi, R. Arif, M. Shandura, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, A. Rozhin. Emergence of Additional Visible-Range Photolumines¬cence Due to Aggregation of Cyanine Dye: Astraphloxin on Carbon Nanotubes Dispersed with Anionic Surfactant. J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 20378–20386. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b06272.
- M. Al Araimi, P. Lutsyk, A. Verbitsky, Y. Piryatinski, M. Shandura, A. Rozhin. Dioxaborine cyanine dye as a photoluminescence probe for sensing of carbon nanotubes. Beilstein J. Nanotechnol., 2016, 7, 1991–1999. DOI:10.3762/bjnano.7.190.
- V. Polishchuk, M. Stanko, A. Kulinich, M. Shandura. D–π–A–π–D Dyes with a 1,3,2-Dioxaborine Cycle in the Polymethine Chain: Efficient Long-Wavelength Fluorophores. Eur. J. Org. Chem., 2018, 240–246. DOI:10.1002/ejoc.201701466.
- P. Lutsyk, Y. Piryatinski, M. Shandura, M. Al Araimi, M. Tesa, G. E. Arnaou¬takis, A.A. Melvin, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, A. Rozhin. Self-Assembly for two types of J-aggregates: cis-isomers of dye on the carbon nanotube surface and free aggregates of dye trans-isomers. J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 19903–19911. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b03341.
- V. Polishchuk, A. Kulinich, E. Rusanov, M. Shandura. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. J. Org. Chem., 2021, 86, 5227–5233. DOI:10.1021/acs.joc.1c00138.
- V. Polishchuk, A. Kulinich, S. Suikov, E. Rusanov. M. Shandura. 'Hybrid' mero-anionic polymethines with a 1,3,2-dioxaborine core. New J. Chem., 2022, 46, 1273–1285. DOI:10.1039/d1nj05104k.
- V. Polishchuk, M. Filatova, E. Rusanov, M. Shandura. Trianionic 1,3,2-Dioxaborine-Containing Polymethines: Bright Near-Infrared Fluorophores. Chem. - Eur. J., 2022, 28, e202202168. DOI:10.1002/chem.202202168.

- V. M. Polishchuk, M. P. Shandura. Polymethine Dyes Based on 2,2-Difluoro-1,3,2-dioxaborine: A Minireview. J. Org. Pharm. Chem., 2022, 20, 27–53. DOI:10.24959/ophcj.22.271882
- V. Polishchuk, A. Kulinich, M. Shandura. Tetraanionic Oligo-Dioxaborines: Strongly Absorbing Near-Infrared Dyes. Chem. – Eur. J., 2024, 30, e202401097. DOI:10.1002/chem.202401097.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0107U012150, 0110U00000, 0110U006069, 0112U007387, 0115U004243, 0118U100190, 0117U003839, 0121U112167

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Комаров Ігор Володимирович
2. Igor V. Komarov

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7908-9145

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

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

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Походило Назарій Тарасович
2. Nazariy Pokhodylo

Кваліфікація: д. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-8222-5008

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Броварець Володимир Сергійович
2. Volodymyr S. Brovarets

Кваліфікація: д. х. н., член-кор. НАН України, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03563790

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 1, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Кальченко Віталій Іванович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Кальченко Віталій Іванович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Курдюкова Ірина Володимирівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна