# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0823U100757

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 03-10-2023

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**

## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Шаранов Ілля Павлович
2. Illia P. Sharanov

**Кваліфікація:**

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор філософії

**Аспірантура/Докторантура:** так

**Шифр наукової спеціальності:** 102

**Назва наукової спеціальності:** Хімія

**Галузь / галузі знань:** природничі науки

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Органічна хімія

**Дата захисту:** 26-10-2023

**Спеціальність за освітою:** Хімія

**Місце роботи здобувача:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## III. Відомості про організацію, де відбувся захист

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** 2172

**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:** 31.21

**Тема дисертації:**

1. Синтез та спектрально-флуоресцентні властивості мезо-заміщених гептаметинціанінів похідних індолу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

2. Synthesis and spectral-fluorescent properties of meso-substituted heptamethinecyanine dyes derived from indole

**Реферат:**

1. Дисертаційна робота присвячена розробці методів синтезу гептаметинціанінових барвників на основі індолу, бензо[e]індолу та бензо[cd]індолу з функціоналізованим поліметиновим хромофором електронодонорними та електроноакцепторними замісниками в мезо-положенні та при атомах нітрогену гетерозалишків, а також поліметиленовими містковими угрупуваннями в □,□□-положеннях поліметинового ланцюга; вивченню їх спектрально-люмінесцентних властивостей та чинників, що їх визначають; дослідженню потенціалу використання одержаних барвників як перетворювачів світлової енергії в біології, медицині, сенсориці та лазерній техніці. Розроблені методи отримання гептаметинціанінів, що базуються на використанні кетоціанінових похідних. Це дозволило синтезувати барвники зі замісниками різної

електронної природи в мезо-положенні, включаючи ті, які не вдалося отримати за загально використовуваною реакцією нуклеофільного заміщення SRN1. Розроблений підхід продемонстрував високі виходи бажаних барвників. Його перевагою є відсутність стадій отримання біс-альдегідів чи їх імінієвих похідних, а головними вихідними сполуками є четвертинні солі на основі індолу, бензо[e]індолу та бензо[cd]індолу, що значно спрощує схеми синтезу. Завдяки отриманню ряду мезо-заміщених гептаметинціанінових барвників вдалося вперше дослідити правило Фестера-Дьюара-Нотта в спектрах поглинання трикарбоціанінів. Продемонстровано, що введення електронодонорних замісників у їх мезо-положення дозволяє змінювати максимуми поглинання гіпсохромно більше ніж на 150 нм, особливо у випадку введення нітрогеновмісних груп. Такий ефект пояснюється спряженням неподільної електронної пари нітрогену з поліметиновим хромофором, наслідком чого є збільшення альтернацій довжин зв'язків та переходу електронного стану відповідних барвників від поліметинового до полієнового. Винайдено нетривіальний ефект - сильний електронодонор - метокси-група в мезо-положенні індогептаметинціаніну з триметиленовим містковим угрупуванням в спектрах поглинання, всупереч правилу Фестера–Дьюара–Нотта, викликає не гіпсохромний, а батохромний зсув порівняно з іншими типовими донорними замісниками. На підставі квантово-хімічних розрахунків методом DFT-B3LYP показано, що такий ефект досягається за рахунок виходу метокси групи з площини хромофора, а відповідно послабленню її спряження з ним, внаслідок чого забарвлення переважно визначається негативним індуктивним ефектом атома кисню. Введення електроноакцепторних замісників у мезо-положення, навпаки, демонструє довгохвильовий зсув максимумів поглинання гептаметинціанінів. Однак, порівняно зі замісниками донорної природи, електроноакцепторні групи мають менший вплив на спектральні властивості трикарбоціанінів, зміщуючи їх максимуми батохромно не більше ніж на 86 нм. Вперше вивчено ефекти, що відбуваються у спектрах флуоресценції гептаметинціанінових барвників та їх кореляцію із правилом Фестера–Дьюара–Нотта. Показано, що електронний вплив замісників у мезо-положенні значно послаблюється у збудженому стані молекул барвників, через що їх максимуми флуоресценції наближуються до таких незаміщених гептаметинціанінів. Як наслідок, трикарбоціаніни з донорними замісниками мають істотні Стоксові зсуви, до 4443 см-1, а у барвників з акцепторними замісниками вони очікувано менші – до 916 см-1. За допомогою методу DFT-B3LYP, встановлено просторову будову мезо-піролідин заміщених барвників з триметиленовим містковим угрупуванням та диметиленовим містковим угрупуванням. Пояснені відмінності у їх спектрах флуоресценції.

2. The dissertation is devoted to the development of convenient methods for the synthesis of heptamethinecyanine dyes based on indole, benzo[e]indole and benzo[cd]indole derivatives with functionalized polymethine chromophores. Functionalizations were carried out by introducing electron-donating and electron-withdrawing groups in both the meso-position of the polymethine chain and the nitrogen atom of heterocycles, as well as by inserting polymethylene bridge groups in the □,□□-positions of the polymethine chain. Furthermore, spectral and luminescent properties of the synthesized cyanine dyes were studied and characterized. Their potential applications as light energy transducers in biology, medicine, sensors and laser technology were investigated. New methods for the synthesis of heptamethinecyanines based on the ketocyanine derivatives were developed. Dyes with substituents of different electronic nature in the meso-position were synthesized, including those that previously could not be obtained by the well-known SRN1 reaction. This novel approach also resulted in high yields of the desired dyes. One major advantage is that neither the bis-aldehydes nor their iminium derivatives were used as starting compounds. Therefore, only the quaternary salts of indole, benzo[e]indole, and benzo[cd]indole derivatives were used as starting materials, which significantly simplified the synthesis of the desired cyanine dyes. Due to the preparation of a series of meso-substituted heptamethinecyanine dyes, it was possible to study the Fester-Dewar-Nott rule in the absorption spectra of tricarbocyanines for the first time. It was demonstrated that the introduction of electron-donating substituents in the meso-position of the polymethine chain allowed a hypsochromic shift of the absorption maxima by more than 150 nm, especially in the case of nitrogen-containing substituents. These effects were explained by the conjugation of the electron pair of nitrogen with the polymethine chromophore leading to an increased bond-length alternations and the change of

electronic state of the corresponding dyes from polymethine to polyene. An unusual effect was observed. A strong electron donor such as a methoxy group in the meso-position of the indoheptamethinecyanine dye with a trimethylene bridge group causes a bathochromic rather than a hypsochromic shift in the absorption spectra, in contrast to other typical donor substituents, as well as to the Fester-Dewar-Nott rule. Based on the calculations by DFT-B3LYP method, it was shown that this effect occurred due to steric hindrance. Consequently, the meso-methoxy group was forced to leave the polymethine chromophore plane, which weakened their conjugation. In this case the spectral properties were mainly determined by the negative inductive effect of the oxygen atom. On the contrary, the introduction of electron-withdrawing substituents to the meso-position demonstrates a long-wave shift of the absorption maxima of heptamethinecyanines. However, compared to the donor substituents, electron-withdrawing groups had a smaller impact on the spectral properties of the synthesized tricarbocyanines with the bathochromic shifts of the maxima by no more than 86 nm. The effects occurring in the fluorescence spectra of heptamethinecyanine dyes and their correlation with the Fester-Dewar-Nott rule were studied for the first time. It was shown that the electronic effects of substituents in the meso-position were significantly weaker in the excited state of dye molecules, as their fluorescence maxima were close to the ones of unsubstituted heptamethinecyanines. As a result, tricarbocyanines with electron-donor substituents had abnormally large Stokes shifts, up to 4443 cm-1, while dyes with electron-withdrawing groups had expectedly smaller ones, up to 916 cm-1. Using the DFT-B3LYP calculation method, the spatial structures of meso-pyrrolidine substituted dyes with trimethylene and dimethylene bridge groups were studied. The differences in their fluorescence spectra were explained.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**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:**


- Sharanov I.; Slominskii Yu.; Ishchenko A.; Fedoryak A.; Dimitriev O. Single-photon upconversion via hot-band absorption and assessment of the laser cooling effect of tricarbocyanine dyes. Chemical Physics Impact 2021, 2, article 100026 (1 – 10). DOI: 10.1016/j.chphi.2021.100026.
- Іщенко О. О., Сломінський Ю. Л., Шаранов І. П. Високоефективні поліметинові барвники для пасивної модуляції добротності і синхронізації мод неодимових лазерів. (Розділ монографії). Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва 2021, 1, 39-52. DOI: 10.15407/akademperiodyka.444.039.
- Bezrodna T., Bezrodnyi V., Ishchenko A., Slominskii Yu., Sharanov I. New polymethine dyes for liquid and polymer passive Q-switches of neodymium lasers. Optik 2022, 267, article 169725 (1-15 ). DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.169725.
- Ishchenko A. A., Kurdyukova I. V., Slominskii Y .L., Sharanov I. P. Influence of structure on lifetime of the excited state of new heptamethinecyanines based on benzo[cd]indole. Theor. Exp. Chem. 2023, 59, 17–24. DOI: 10.1007/s11237-023-09760-x
- Шаранов І. П., Сломінський Ю. Л. Синтез та спектри поглинання індотрикарбоціанінових барвників з електронодонорними замісниками в мезо-положенні поліметинового ланцюга. Український хімічний журнал 2023, 89 (2), 109-124. DOI: 10.33609/2708-129X.89.02.2023.109-124
- Шаранов І. П., Сломінський Ю. Л. Вплив електроноакцепторних замісників у мезо-положенні поліметинового хромофора на спектри поглинання індогептаметинціанінових барвників. Доповіді Національної академії наук України 2023, 3, 89-95. DOI: 10.15407/dopovidi2023.03.089


**Наукова (науково-технічна) продукція:** технології; матеріали

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Впроваджено

**Зв'язок з науковими темами:**

## VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Іщенко Олександр Олександрович
2. Oleksandr A. Ishchenko

**Кваліфікація:** д.х.н., професор, член-кор., 02.00.03

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8910-111X

**Додаткова інформація:**

**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:**

## VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Броварець Володимир Сергійович
2. Volodymyr S. Brovarets

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

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-6668-3412

**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:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Дорошенко Андрій Олегович
2. ANDRII O. DOROSHENKO

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

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-9643-9549

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут тваринництва Національної академії аграрних наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00497199

**Місцезнаходження:** вул. Тваринників, буд. 1-а, Харків, Харківський р-н., 61026, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія аграрних наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Богза Сергій Леонідович
2. Serhii L. Bogza

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

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-1274-3720

**Додаткова інформація:** https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602409215

**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:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Михайличенко Сергій Сергійович
2. Sergiy S. Mikhaylichenko

**Кваліфікація:** к. х. н., с.д., 02.00.03

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-2922-7933

**Додаткова інформація:**

**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:**

## VIII. Заключні відомості

| | |
|---|---|
| **Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради** | Онисько Петро Петрович |
| **Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні** | Онисько Петро Петрович |
| **Відповідальний за підготовку облікових документів** | Васільєва Тетяна Анатоліївна |
| **Реєстратор** | УкрІНТЕІ |
| **Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності** | Юрченко Тетяна Анатоліївна |