Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U003153

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 02-10-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Буханько Валерій Олександрович
2. Bukhanko Valerii

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: 20-09-2018

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): Д 26.001.25

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, 60, м. Київ, Київ, 01601, 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: Університет Тулуза III - Поля Сабатьє

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження: 118 вулиця Нарбонни, Тулуза, 31062, Франція

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, 60, м. Київ, Київ, 01601, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21.27

Тема дисертації:

1. Двофотонна активація вивільнення нітроген(II) оксиду з рутеній-нітрозильних комплексів, що містять ліганди різної електронодонорної здатності

2. Two-photon induced photorelease of nitric oxide from Ruthenium-nitrosyl complexes containing ligands with various push-pull capabilities

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена дослідженню можливості фотосенсибілізації рутеній-нітрозильних комплексів у оптичному терапевтичному вікні за допомогою двофотонної абсорбції (ДФА) із вивільненням нітроген(II) оксиду. Детально розглядається вплив різних типів модифікації лігандів на здатність сполук до ДФА – збільшення донорної здатності лігандів, збільшення поляризовності та ефективності спряження в л-системі органічного ліганду, введення додаткової антени 2,2'-біпіридину замість двох монодентатних хлоро-лігандів. В роботі обговорюються результати проведеного теоретичного дослідження впливу заміни флуоренільного фрагменту на гетероциклічні аналоги, якими виступили трициклічні нітрогеновмісні гетероцикли, ізомерні піридо[2,1 a]ізоіндолу, на нелінійно-оптичні властивості координаційних рутеній-нітрозильних сполук. Окрема увага приділяється деяким питанням процесу вивільнення нітроген(II) оксиду з рутеній-нітрозильних комплексів з поліпіридильними лігандами. Зокрема, підтверджується ступінь окиснення атома Рутенію +2 в комплексі фотопродукту з лігандами терпіридином та 2,2'-біпіридином, що не є типовим для комплексів, що утворюються при вивільненні нітроген(II) оксиду. Встановлено також, що всупереч попереднім уявленням, опромінення сполук електромагнітними хвилями з енергією, що відповідає енергії переносу електронної густини від донора до рутеній-нітрозильного фрагменту не відіграє вирішальної ролі в ефективності сполуки в процесі вивільнення NO. Опромінення за більш високих енергій приводить до вищих значень квантового виходу.

2. The work “Two-photon induced photorelease of nitric oxide from ruthenium-nitrosyl complexes containing ligands with various push-pull capabilities” was devoted to the revealing of main factors that determine the efficiency of ruthenium-nitrosyl complexes in two-photon absorption (TPA) and to the improvement of TPA cross-section through modification of the ligands nature and their structure. Starting from complexes previously obtained by the research group of Prof. I. Malfant we have modified their structure in several directions. It was shown that substitution of monodentate ligands by 2,2'-bipyridine in Ruthenium complexes with nitrosyl-ligand leads to a slight increase of their TPA cross-section, however this modification decreases the quantum yield of the nitric oxide photorelease. Synthetic part of the work was mainly aimed at the modification of the ligand 4'-(9H-fluoren-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine. The elongation of conjugation path could improve the polarizability of the ligand and the “push-pull” character of the complex. This subsequently results in an increased efficiency of the compounds in TPA that was confirmed in the current work. Insertion of double bond between two parts of the ligand leads to the enhancement of the TPA cross-section by 20%, whereas the triple bond appears better linker leading to 36% improved efficiency of complexes in TPA. Another parameter of compounds, sensitive to the structural modifications, is the difference in dipole moments between the ground and excited states of the molecules. It deserves particular attention whereas it enters the expression of the TPA efficiency as the criterion of “push-pull” character of the molecule. With the purpose of increasing this difference we put as a goal the synthesis of the complexes with ligands bearing donating dimethylamino-groups. Having optimized the methodology of ligands syntheses, we, however, found out that usual way of complex synthesis in this case has not resulted in the desired complex obtention. During the second step of the ruthenium-nitrosyl compound synthesis an incorporated dimethylamino group undergoes the oxidation process with its subsequent demethylation. However, having obtained a series of easier accessible complexes with groups displaying different donating abilities, we were able to discover some tendency. These complexes contain phenyl rings, carrying functional groups starting from accepting nitro- to donating metoxy- and dimethylamino-groups. It was shown that while accepting or neutral groups at didn’t show any significant influence on the TPA cross-sections of complexes, donating moieties increased it with the highest value of 154 GM observed for complex with 4'-(4-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine ligand. Thus the observation has confirmed the initial hypothesis that increasing of the difference in dipole moments between the ground and excited state would lead to an enhanced efficiency of complexes in TPA. In the current work theoretical calculations on the basis of density functional theory (DFT) are widely involved. Apart from studying the ability of complexes to release NO under irradiation a theoretical investigation of their nonlinear optical properties was made. In order to improve the conjugation and the length of

the π-conjugation system we have assessed the effect of the fluorenyl-fragment substitution by 22 different heterocyclic analogues having similar tricyclic skeleton and containing donating Nitrogen atom in the system. It was shown, that in spite of the fact that such modification doesn't lead to a desired improvement, such compounds could be indeed interesting as nonlinear optics materials. The structure of the photoproduct and Ruthenium oxidation states are discussed in details. In contrast to photoproducts previously observed, complexes having five pyridine rings in the coordination sphere of metal form Ru(II) products during the process of NO-photorelease, whereas the formation of NO-radical is confirmed by EPR-spectroscopy.

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. Войтенко Зоя Всеволодівна
2. Voitenko Zoia

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

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лакруа Паскаль Джордж
2. Lacroix Pascal

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. Рошаль Олександр Давидович
2. Roshal Olexander

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

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шермолович Юрій Григорович
2. Shermolovich Yuriy

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

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.