Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0416U001259

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-02-2016

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Барабаш Анастасія Віталіївна
2. Barabash Anastasiia

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: 21-01-2016

Спеціальність за освітою: 8.091601

Місце роботи здобувача: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Код за ЄДРПОУ: 02070921

Місцезнаходження: 03056, м.Київ, пр.Перемоги, 37

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): Д26.217.01

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Код за ЄДРПОУ: 02070921

Місцезнаходження: 03056, м.Київ, пр.Перемоги, 37

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21.18

Тема дисертації:

1. Послідовні метиленування карбонільних сполук та оксациклів диметилсульфоксонійметилідом

2. Consecutive methylenations of carbonyl compounds and oxacycles with dimethylsulfoxonium methylide.

Реферат/анотація:

1. Дисертація присвячена розширенню синтетичного потенціалу диметилсульфоксонійметиліду (ДМСМ) в перетвореннях, що включають перенос метиленової групи. Препаративно та кінетично досліджено метиленування кетонів, що мають різну стеричну навантаженність на карбоніл з ДМСМ (реакція Корі - Чайковського). Проведено комп'ютерне моделювання реакції кетонів з ДМСМ методами DFT та ab initio з використанням моделі PCM. Показано, що лімітуючою стадією є перехід цис-бетаїну, що проміжно утворюється, в його транс-форму. Це перетворення затруднене для стерично навантажених кетонів, що інертні в реакції Корі-Чайковського. Підвищення температури та надлишок основи відкриває альтернативний шлях перетворення метилкетонів з ДМСМ, і приводить до циклопропілкетонів (альфа-диметиленування). Перша стадія включає атаку реагенту на єнолят-аніон кетону з подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією в циклопропанолят-аніон. Виявлено аналогії між альфа-диметиленуванням єнолят-аніонів та відомими С-метилюванням електроно-збагачених ароматичних

систем з ДМСМ. Показано, що в присутності кисню реакція Корі-Чайковського за підвищених температур приводить до селективного утворення альфа-гідроксикарбонових кислот як продукту окиснення з формальним зсувом карбонільної групи. Запропоновано препаративний метод отримання оксоланів метиленуванням відповідних оксетанів ДМСМ. Продемонстровано, що перетворення відбувається регіо- та стереоспецифічно. Комп'ютерне моделювання свідчить, що подальше метиленування оксоланів у відповідні оксани затруднене кінетично.

2. The work extends the dimethylsulfoxonium methylide (DMSM) synthetic potential as a methylene transfer reagent. Methylenation of various sterically congested ketones with DMSM (Corey reaction) was studied experimentally and computationally at the DFT and ab initio levels of theory utilizing the PCM model. The limiting step involves a transformation of intermediate cis-betaine to its trans-conformer. The latter transformation is hampered for highly sterically congested ketones that are inert under the Corey reaction conditions. The excess of base and temperature increase open an alternative reaction channel that leads to corresponding cyclopropyl ketones instead (alpha-dimethylenation). The suggested initial reaction step involves an attack of the reagent onto the ketone enolate followed by the intramolecular cyclization into cyclopropanolate anion. This reaction parallels the well-established C-methylenations of electron-enriched aromatics with DMSM. In the presence of oxygen under high temperatures the reaction selectively gives alpha-hydroxy acetic acids as a result of aerobic oxidation with formal shift of the carbonyl group. New and general method for the regio- and stereospecific preparation of oxolanes through the methylenation of respective oxetanes with DMSM was developed. Computations suggest that further ring expansions of oxolanes to the six-membered oxanes are hampered kinetically.

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. Фокін Андрій Артурович

2. Fokin Andrey A.

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. Колодяжний Олег Іванович
2. Колодяжний Олег Іванович

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.08

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. Григоренко Олександр Олегович
2. Григоренко Олександр Олегович

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

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Кальченко Віталий Іванович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Кальченко Віталий Іванович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.