Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0419U005600

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 29-12-2019

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Твердохліб Наталія Михайлівна
2. Tverdokhlib Nataliia

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: 19-12-2019

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Державний заклад "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка"

Код за ЄДРПОУ: 02125131

Місцезнаходження: пл. Гоголя, 1, м. Старобільськ, Старобільський р-н., Луганська обл., 92703, 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 08.078.03

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Дніпропетровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, 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: Державний заклад "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка"

Код за ЄДРПОУ: 02125131

Місцезнаходження: пл. Гоголя, 1, м. Старобільськ, Старобільський р-н., Луганська обл., 92703, 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 реакційна здатність солей N-алкоксикарбонілметил-2-хлорпіридинію
2. Synthesis and reactivity 2-chloro-1-(2-alkoxy-2-oxoethyl)pyridinium salts

Реферат:

1. Дисертацію присвячено розробці методів синтезу солей N-алкокси-карбонілметил(аліл)-2-галогенопіридинію та дослідженню взаємодії отриманих солей із С-нуклеофілами – похідними ацетонітрилу та адуктами Міхаеля в реакції нуклеофільного заміщення-елімінування. Запропоновано оптимальні умови синтезу солі N-етоксикарбонілметил-2-галогенопіридинію без розчинника та вперше синтезовано солі N-метокси-карбонілметил(аліл)-2-галогенопіридинію. Встановлено, що солі N-алкоксикарбонілметил(аліл)-2-галогено-піридинію легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення атома галогену в піридинієвому ядрі, що робить їх зручними субстратами для синтезу різноманітних функціоналізованих 2-аміноіндолізинів. Встановлено, що конденсація солей N-алкоксикарбонілметил-2-галогено-піридинію з ціаноацетамідом протікає в конкуруючих напрямках з утворенням нових 2-аміноіндолізин-1-карбоксамідів та 2,4-діоксо-

2,3,4,5-тетрагідро-піридо[1,2-d][1,4]діазепін-1-карбонітрилу. Ціанотіоацетамід з солями 2-галогенопіридинію в етанолі та присутності Et3N реагує як S-нуклеофіл, тому основними продуктами реакції є N-заміщені піридин-2(1H)-тіони. Запропоновано метод синтезу нової трициклічної структури – піридо[3,2-a]індолізину, отриманої взаємодією солей 2-галогенопіридинію та димеру малонодинітрилу за принципом реакції доміно. Солі з низькою кислотністю – N-аліл-2-галогенопіридинію та N-метоксикарбонілметил-2-галогенопіридинію реагують з димером малонодинітрилу та утворенням продуктів заміщення атома галогену в піридиновому кільці – піридинів, які циклізуються у індолізини. При збільшенні кислотності субстратів (солей Крьонке) проміжні піридини не виділяються, а через ланцюг каскадних перетворень з реакційної суміші відокремлено проміжні індолізини. У всіх випадках (за винятком алільних солей) при використанні KOH отримано нові поліфункціональні трициклічні сполуки. З'ясовано, що перебіг реакції солей 2-галогенопіридинію з арилметиленмалонодинітрилами може проходити за двома напрямками та залежить від CH-кислотності N-алкільного фрагменту солей. N-Етоксикарбоніл-метил-2-галогенопиридиній галогенід з арилметиленмалонодинітрилами дає суміш етил-2-[2-(дціанометилен)піридин-1(2H)-іл]-3-акрилатів та 2-аміно-1-ціаноіндолізин-3-карбоксилату. У випадку солі N-аліл-2-галогенопіридинію продуктом реакції є N-аліл-2-дціанометилен-1,2-дигідропіридин.

2. The dissertation is devoted to study of nucleophilic substitution of chlorine (bromine) atom in 2-halopyridinium salts with active methylenes, namely, acetonitrile derivatives, and further heterocyclization of products. The general principles of the reactions were found; the influence of substituent's nature on the yields of target products and general directions of studies reactions were established. The optimal conditions for the synthesis of 2-halo-N-ethoxycarbonylmethyl-pyridinium halides without solvent and the first synthesis of 2-halo-N-methoxycarbonylmethyl- and 2-halo-N-allylpyridinium halides were proposed. A mixture of pyridine-2-thiones and 2-amino-1-cyanoindolizines was obtained by condensation of N-[(alkoxycarbonyl)methyl]- or N-[(aroyl)methyl]-2-halo-pyridinium halides in the presence of 2 equivalents of triethylamine. Furthermore, reacting cyanoacetamide with N-[(alkoxycarbonyl)methyl]-2-halopyridinium salts afforded a mixture of 2-amino-1-carbamoylindolizine-3-carboxylates and a novel heterocyclic system, 2,4-dioxo-2,3,4,5-tetrahydropyrido[1,2-d][1,4]diazepine-1-carbonitrile. An efficient protocol for the synthesis of highly functionalized 2-aminoindolizines and pyrido[3,2-a]indolizines has been achieved via the reaction of N-RC(O)CH2-2-halopyridinium halides with 2-amino-1,1,3-tricyanopropene. The reaction of N-allyl-2-halopyridinium halides with 2-amino-1,1,3-tricyanopropene in the presence of Et3N gives 3-[1-allylpyridin-2(1H)-ylidene]-2-aminoprop-l-ene-1,1,3-tricarbonitrile, which could be cyclized to give [2-amino-(2-amino-3-vinylindolizin-1-yl)methylene]malononitrile upon treatment with KOH-DMF. The two-component condensation of 2-halo-N-ethoxycarbonylmethyl-pyridinium halides and aryl- or hetarylmethylidenemalononitriles gave ethyl 2-[2-(dicyanomethylidene)pyridin-1(2H)-yl]-3-arylacrylates. In all cases, 2-amino-1-cyano-3-ethoxycarbonylindolizine was formed as a by-product in addition to the major products ethyl 2-[2-(dicyanomethylidene)pyridin-1(2H)-yl]-3-arylacrylates. 2-Halo-N-allylpyridinium salts react with 2-benzylidenemalononitrile in the presence of two equivalents of triethylamine to give product of nucleophilic substitution, namely, 2-(1-allylpyridin-2(1H)-ylidene)malononitrile. Keywords: 2-bromo(chloro)pyridinium salts, CH-acid, activated alkenes, 2-aminoindolizine, 2,4-dioxo-2,3,4,5-tetrahydropyrido[1,2-d][1,4]diazepine-1-carbo-nitrile, 2,4-diamino-3-cyanopyrido[3,2-a]indolizine-10-carboxylate, ethyl 2-(2-(dicyanomethylene)-pyridin-1(2H)-yl)acrylates.

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. Хорошилов Геннадій Євгенович
2. Khoroshylov Hennadii

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

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Журавель Ірина Олександрівна
2. Zhuravel Irina

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. Аніщенко Андрій Олександрович
2. Anishchenko Andrii

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	Просяник Олександр Васильович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Просяник Олександр Васильович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.