Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0421U101578

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 13-05-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Седаш Юрій Володимирович
2. Sedash Yuriy V

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: 06-05-2021

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Товариство з обмеженою відповідальністю "БАРА"

Код за ЄДРПОУ: 25474176

Місцезнаходження: вулиця Академіка Весніна 17а, м. Запоріжжя, Запорізький р-н., Запорізька обл., 69015, Україна

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 64.051.14

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61022, 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: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21

Тема дисертації:

1. Багатокомпонентні реакції 3-аміно-1,2,4-триазолу с СН-кислотами та карбонільними сполуками

2. Multicomponent reactions of 3-amino-1,2,4-triazole with CH-acids and carbonyl compounds

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена дослідженню трикомпонентної конденсації 3-аміно-1,2,4-триазолів з саліциловими альдегідами та СН-кислотами, встановленню закономірностей перебігу таких багатокомпонентних реакцій, їхньої хемо-, регіо- та стереоселективності, а також розробці методів одержання нових похідних триазолопіримідинів та встановленню механізмів даних перетворень. У роботі знайдено нову спрямованість взаємодії, де, на відміну від літературних даних щодо реакції амінотриазолу з саліциловими альдегідами та кетонами, у розроблених м'яких умовах утворюються похідні 5-арилзаміщених тетрагідротриазолопіримідинів – продукти приєднання альдегіду до екзоциклічного атома азоту триазолу. Ці сполуки є інтермедіатами на шляху формування похідних [1,2,4]триазоло[1,5-c][1,3,5]бензоксадіазоцину в жорстких умовах мікрохвильового нагріву. Структуру ключового інтермедіату наряду зі структурою одного з представників ряду бензоксадіазоцинів було остаточно доведено за допогою рентгеноструктурного дослідження та інших спектральних даних. Варіювання кетонів виявило межи застосування даного підходу

обумовлені втратою стерео-, регіоселективності або зниженням реакційної здатности заміщених кетонів. Було розроблено загальну методику, яка дозволяє виходячи з ацетону, заміщених саліцилових альдегідів та 5-R-3-аміно-1,2,4-триазолів швидко отримувати похідні бензоксадіазоцину з варіабельними замісниками у триазольному та бензольному циклах. Заміна кетонів на ацетооцтовий естер у м'яких умовах також проходить за альтернативною направленістю з утворенням відповідних 5-арилзаміщених тетрагідротриазолопіримідинів, які у розчинах ДМСО зазнають епімерізації хірального центра 6-С-Н та у випадку вихідних альдегідів, що не містять 2-ОН-групу, зазнають перегрупування у жорстких умовах з утворенням відомих 7 арилдигідротриазолопіримідинів – продуктів класичної направленості взаємодії.

2. The work is devoted to the study of the three-component condensation of 3-amino-1,2,4-triazole derivatives with salicylic aldehydes and CH-acids (ketones, acetoacetic esters and 3-acetylbutyrolactone), its regularities, chemo-, regio-, stereoselectivity, development of methods for the preparation of new triazolopyrimidine's derivatives and the establishment of mechanism of these reactions. Theoretically a reaction of 3-amino-1,2,4-triazole with aromatic aldehydes and CH-acids (ketones, acetoacetic esters and 3-acetylbutyrolactone) may lead to formation of at least eight products comprising two rows of isomers of tetrahydro- and dihydropyrimidine derivatives. At the time of setting aim for this dissertation, there were only four of these isomers reported in the literature. Different products were formed under the influence of various specific factors including the nature of the starting compounds and the reaction conditions and fixed in or isolated from the reaction mixture. One of these product types described in the vast majority of publications can be considered a classical reaction direction product, where the aldehyde component is bonded to the hydrazine endocyclic nitrogen atom of the triazole. It was shown that in contrast to the literature data on the reaction of aminotriazole with salicylic aldehyde and carbonyl CH-acides the reaction with aceton under the mild conditions proceeds via alternative direction leading to stereospecific formation of 5-aryl-substituted tetrahydrotriazolopyrimidines, the products of the addition of aldehyde to the exocyclic triazole nitrogen atom are formed. It is known that in case of salicilyc aldehyde threecomponent condensation may not stop on the stage of dihydropyrimidine derivative, and proceed to the formation of benzoxadiazocines by addition of the 2-hydroxy group of salicylic aldehyde to the double bond of the dihydrotriazolopyrimidine derivative. Thus, obtained tetrahydro[1,2,4]triazolo[1.5-a]pyrimidines may be considered as intermediates in the formation of [1,2,4]triazolo[1,5-c][1,3,5]benzoxadiazocine derivatives under the harsh conditions under microwave heating. The key intermediate structure and the structure of a benzoxadiazocine representative were unambiguously confirmed by single crystals X-ray diffraction study in addition to other spectral data. Variation of ketones showed limitations of the reaction protocol due to the loss of the stereo- and regioselectivity or decreased reactivity of substituted ketones. A general procedure was developed for the synthesis of benzoxadiazocine derivatives with the use of acetone which made it possible to obtain derivatives with variable substituents in triazole and benzene cycles. The use of acetoacetic ester instead of ketones under mild conditions also leads to formation of the alternative products, corresponding 5-aryl-substituted tetrahydrotriazolopyrimidines, at which 6-C-H chiral center epimerizes in DMSO solution. In case of the aldehydes lacking 2-OH group such compounds under harsh conditions undergo rearrangement with the formation of the known 7-aryldihydrotriazolopyrimidines – products of the classical reaction direction. However, the use of 3-acetobutyrolactone instead of acetoacetic ester made it possible to obtain stable spiro-derivatives of tetrahydrotriazolopyrimidine, where mobile protone at 6-C-H was replaced by an alkyl substituent. This made it possible to establish the stereochemistry of the formation of the tetrahydropyrimidine ring and to propose the mechanisms of alternative reactions pathways that could explain all the details of their course. Beside the obtained data on the studied reaction an interactions using 2,3 dihydrofuran and 3,4-dihydro-2H-pyran as models of enol forms of the carbonyl CH acids were carried out mimicking one of the key stage of the studied reaction mechanism: interaction of the enol form with the Schiff base made from 3-aminothriazole and salicylic aldehyde. Another key stage is the stereospecific closure of the tetrahydropyrimidine ring proceeding within simultaneous formation of two (in the case of acetone) or three (in the case of acetylbutyrolactone) chiral centers. This stage is an intramolecular attack of the pyridine nitrogen atom of the triazole ring on the carbonyl group that can take place on the most favorable trajectory located in the plane orthogonal to the carbonyl group, at the Burgie-Dunitz

angle, (п) Nu...C=O , which is equal to 107 ± 5°. Due to the steric hindrances of the substituents, such angle is realized only in the conformations of intermediates, leading to the formation of the observed configuration of the tetrahydropyrimidine ring. The closure of the oxygen bridge is consistent with the mechanism known in literature.

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. Горобець Микола Юрійович
2. Gorobets Mykola Yu

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. Zhyravel Iryna O.

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. Борисов Олександр Володимирович
2. Borysov Oleksandr V

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 Дорошенко Андрій Олегович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Дорошенко Андрій Олегович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Т.А.