Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Image not found or type unknow

Державний обліковий номер: 0824U003093

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-09-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Поліщук Владислав Михайлович

2. Vladyslav Polishchuk

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: 17-11-2022

Спеціальність за освітою: Хімічні технології та інженерія

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): 47679

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. Барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу

2. Dyes with a dioxaborine cycle in the polymethine chain

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню спектрально-люмінесцентних властивостей барвників з діоксабориновим циклом в полімети-новому ланцюгу. Розроблено препаративний метод синтезу 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(2H)-1,3,2-діоксаборину, що полягає у взаємодії 3-ціанозаміщеного ацетилацетону з ефіратом трифтористого бору. Ціанозаміщення є ефективним способом підвищення реакційної здатності метильних груп діоксаборину в ціанінових конденсаціях. Це відкрило шлях до простого способу синтезу різноманітних рядів поліметинових барвників в яких діоксаборин є частиною поліметинового ланцюга. Зокрема, взаємодією геміціанінів із ціанозаміщеним діоксаборином отримано барвники структури D–л–A–л–D із різноманітними гетероциклічними кінцевими групами (D) та різною довжиною поліметинового ланцюга. В залежності від природи кінцевої групи та довжини поліметинового ланцюга отримані барвники поглинають в червоній та ближній інфрачервоній області спектру (660 – 830 нм).

Було продемонстровано, що зростання електронодонорної сили кінцевих груп сприяє поглибленню забарвлення барвників та зростанню інтенсивності їх поглинання, хоча, при цьому їх фотостійкість значно знижується. Розроблено метод синтезу поліметинових барвників незвичної структури D–л–A–л–Aп з центральним діоксабориновим фрагментом (A), електронодонорною індоленіновою групою (D) та кінцевими групами різної електроноакцеп-торності (Aп). Синтетичний підхід полягає у реакції моноконденсованого мероціанінового барвника (D–л–A) із етоксиіліденовими або аніліновінільними похідними СН-кислот. Отримані барвники володіють унікальною «гібридною» аніонно-мероціаніновою будовою, оскільки у л-спряженій хромофорній системі поєднується як мероціаніновий (D–л–A) так і аніонний (A–л–Aп) фрагменти. Розроблені синтетичні підходи до вінілогізації аніонно-мероціанінових поліметинових барвників як з аніонної частини (A–л–Aп) так і з мероціанінового боку (D–л–A) хромофорної системи. Подовження аніонної частини є двостадійним процесом, який включає нарощування поліметинового ланцюга реакцією мероціаніну із гідрохлоридом діанілу малонового діальдегіду та подальшою реакцією новоутвореного напівбарвника із СН-кислотами. Подовження л-ланцюга з мероціанінового боку полягає у першочерговому синтезі необхідного мероціаніну через конденсацію діоксаборину із довголанцюжковим геміціаніном та подальшою реакцією мероціаніну із етоксиіліденовими похідними СН-кислот. Встановлені залежності зміни спектрально-люмінесцентних властивостей аніонно-мероціанінових барвників від структури електроноакцепторної кінцевої групи (Aп) та довжини поліметинового ланцюга. Виявлено, що величина молярної екстинкції знижується при подовженні поліметинового ланцюга в мероціаніновій частині (D–л–A) барвника. В свою чергу, подовження аніонної частини (A–л–Aп) призводить до зростання інтенсивності поглинання аніонно-мероціанінового хромофору. Встановлено, що аніонно-мероціанінові барвники володіють високою електронною симетрією як в основному стані S0 так і в збу-дженому S1. Як наслідок, аніонно-мероціанінові володіють інтенсивною флуоресценцією у видимій та у ближній ІЧ області спектру. Знайдено підхід до синтезу вкрай малодослідженого типу поліметинових барвників діаніонної природи. Метод синтезу полягає у конденсації діоксаборинового біс-геміціаніну із СН-кислотами, що призводить до отримання ряду барвників будови Aп–л–A–л–Aп з кінцевими групами Aп різноманітної структури. Виявлено, що діоксабориновмісні діаніонні барвники є дуже ефективними люмінофорами, квантові виходи флуоресценції яких сягають 0.90. Окрім того, величина яскравості (□□□f) для діаніонного барвника із тіобарбітуровими кінцевими групами сягає значення 255000 М□1см□1, що є одним із найбільших значень серед відомих на даний час хромофорних систем. Досліджена електронна природа діаніонного діоксабориновмісного хромофору фізико-хімічними та квантово-хімічними методами. Встановлено, що діаніонна хромофорна система характеризується високим ступенем делокалізації негативних зарядів у л-спряженій системі. При цьому, збільшення акцепторної сили кінцевих груп зумовлює зростання внеску резонансної структури із негативними зарядами зосередженими на кінцевих групах. Розглянуто вплив природи розчинника на спектрально-люмінесцентні властивості діаніонних барвників. Оцінена фотостійкість отриманих барвників у порівнянні із класичними катіон-ними та аніонними барвниками. При дослідженні хімічних властивостей монозаміщених діоксаборинових геміціанінів із вільною метильною групою було виявлено, що при дії сильних основ відбувається їх олігомеризація з утворенням поліметинових барвників поліаніонної природи. Детальне дослідження хімічної поведінки таких геміціанінів дало змогу віднайти оптимальні умови їх моноконденсації з утворенням моноаніонних барвників будови A–л–A. Взаємодією цих моноаніонних барвників із СН-кислотами чи їх аніліновінільними похідними було отримано перші представники трианіонних барвників симетричної будови

2. The dissertation is devoted to the synthesis and study of the spectral properties of dyes with a dioxaborine cycle in the polymethine chain. A synthetic method of obtaining 2,2-difluoro-4,6-dimethyl-5-cyano-(2H)-1,3,2-dioxaborine was developed, which is based on the interaction of 3-cyano-subsituted acetylacetone with boron trifluoride etherate. Cyanosubstitution is an effective way of increasing the reactivity of methyl groups of the dioxaborine complex in cyanine condensations. This paved the path to a simple synthesis of various series of polymethine dyes constituting dioxaborine cycle as an integral part of the polymethine chain. In particular, dyes of the D–л–A–л–D type with various heterocyclic end-groups (D) and different length of the polymethine chain were

obtained through the interaction of hemicyanines with cyano-substituted dioxaborine. Depending on the nature of the end-group and the length of the polymethine chain, the synthesized compounds absorb and emit light in the far-red and near-infrared regions of the spectrum (660-830 nm). It was demonstrated that the increase in the donor strength of the end-groups induce a bathochromic shift of the long-wavelength absorption maximum along with increasing of the absorption intensity. However, an enhancement of the donor strength of end-groups also significantly decreases stability of the dyes. A synthetic method of obtaining the polymethine dyes of an unusual D–π–A–π–A□ type constituting central dioxaborine fragment (A), a donor indolenine group (D), and terminal groups of different electron acceptors (A□) was developed. The method includes the reaction of monosubstituted merocyanine (D–π–A) with ethoxyylidene or anilinovinyl derivatives of CH-acids. The obtained dyes possess a unique "hybrid" anionic-merocyanine structure, since both merocyanine (D–π–A) and anionic (A–π–A□) fragments are converged in a single π-conjugated chromophore system. Synthetic approaches to the lengthening of the π-chain in anionic (A–π–A□) as well as in merocyanine (D–π–A) parts of the chromophore system were developed. The extension of the anionic part is a two-stage process, which includes a reaction of merocyanine with dianyl malondialdehyde hydrochloride and subsequent condensa-tion of the resulting hemicyanine with CH-acids. Lengthening of the π-chain in the merocyanine part is achieved through the condensation of dioxaborine with longer-chained cationic hemicyanine and subsequent reaction of the resulting merocyanine with ethoxyylidene derivatives of CH-acids. Correlations of an impact of both the structure of an acceptor end-group (A□) and the length of the polymethine chain on the spectral properties of mero-anionic dyes were established. It was found that the molar extinction coefficient decreases with the lengthening of the polymethine chain in the merocyanine part (D–π–A) of the dye. By contrast, lengthening of the anionic part (A–π–A□) leads to an increase of the absorption intensity of the mero-anionic chromophore. It was found that mero-anionic dyes possess high electronic symmetry of the π-conjugated system both in the ground state S0 and in the first excited state S1. As a result, mero-anionic dyes fluoresce intensely in the visible and near-IR regions of the spectrum. An effective approach to the synthesis of an understudied type of polymethine dyes possessing dianionic nature of the chromophore was developed. Synthetic protocol includes the condensation of dioxaborine-containing bis-hemicyanine with CH-acids yielding a number of polymethines of A□–π–A–π–A□ type containing end-groups (A□) of various structure. It was found that the dioxaborine-containing dianionic dyes are very effective fluorophores with the fluorescence quantum yields reaching 0.90. In addition, the brightness (□•□f) of the dye constituting thiobarbituric end-groups reaches a value of 255000 M□□•cm□□, which is one of the largest values among known chromophoric systems. An electronic nature of the dianionic dioxaborine-containing chromophore was investigated by physicochemical and quantum chemical methods. It was found that the dianionic π-conjugated chromophore is characterized by a high degree of delocalization of negative charges in the π-conjugated system. At the same time, an enhancing of the acceptor strength of the end-groups leads to an increase in contribution of the resonance structure with negative charges located on the end-groups. The influence of the solvents' nature on the spectral properties of the dianionic dyes was investigated. The photostability of the obtained dyes was evaluated in comparison with classic cationic and anionic polymethines. During the investigation of the chemical properties of monosubstituted dioxaborine-containing hemicyanines possessing free methyl group it was found, that these compounds undergo oligomerization under strong basic conditions yielding polymethines with polyanionic electronic nature. A detailed study of the chemical behavior

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: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- Polishchuk, V.; Filatova, M.; Rusanov, E.; Shandura, M. Trianionic 1,3,2-Dioxaborine-Containing Polymethines: Bright Near-Infrared Fluorophores. Chem. – Eur. J. 2022, 28 (70), e202202168. https://doi.org/10.1002/chem.202202168.
- Polishchuk, V.; Kulinich, A.; Suikov, S.; Rusanov, E.; Shandura, M. 'Hybrid' Mero-Anionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. New J. Chem. 2022, 46 (3), 1273–1285. https://doi.org/10.1039/D1NJ05104K
- Polishchuk, V.; Kulinich, A.; Rusanov, E.; Shandura, M. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. J. Org. Chem. 2021, 86 (7), 5227–5233. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00138.
- Polishchuk, V.; Stanko, M.; Kulinich, A.; Shandura, M. D–л–A–л–D Dyes with a 1,3,2-Dioxaborine Cycle in the Polymethine Chain: Efficient Long-Wavelength Fluorophores. Eur. J. Org. Chem. 2018, 2018 (2), 240–246. https://doi.org/10.1002/ejoc.201701466.

Наукова (науково-технічна) продукція: технології; матеріали; методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: поліпшення якості життя та здоров'я населення, ефективності діагностики та лікування хворих

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шандура Микола Петрович
2. Mykola P. Shandura

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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. Дубей Ігор Ярославович

2. Ihor Y. Dubei

Кваліфікація: д. х. н., ст.н.с., 02.00.10, 02.00.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417101

Місцезнаходження: вул. Академіка Заболотного, буд. 150, Київ, 03143, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фрасинюк Михайло Сергійович
2. Mykhailo S. Frasyniuk

Кваліфікація: д. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тимошенко Вадим Михайлович
2. Vadim Timoshenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Черенок Сергій Олексійович
2. Serhii Cherenok

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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	Костюк Олександр Миколайович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Костюк Олександр Миколайович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Васільєва Тетяна Анатоліївна
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна