Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U003152

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. Кулешова Олена Олександрівна
2. Kuleshova Olena

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. Циклічні 2-азагетарил-3-енамінонітрили в синтезі функціоналізованих азагетероциклів, металокомплексів та зондів

2. Cyclic 2-azahetaryl-3-enaminonitriles: toward synthesis of functionalized azaheterocycles, metal complexation and probes design

Реферат/анотація:

1. Центральним об'єктом дисертаційної роботи є циклічні 2-азагетарил-3-енамінонітрили, що є перспективними молекулами з огляду на кількість реакційноздатних центрів. В роботі розроблено препаративні методи синтезу 2-азагетарил-2-(1-R-піролідин-2-іліден)ацетонітрилів з нейтральними та кватернізованими азагетероциклами, а також їх 3-оксо-бензоаналогів. Обговорюються реакції створених сполук з 1,2-бінуклеофілами: гідразинами та гідроксиламіном, та наступна регіоселективна функціоналізація азолів із залученням аміногруп та/або азагетероциклу. Знайдено закономірності перебігу реакцій 2-азагетарил-2-(1-R-піролідин-2-іліден)ацетонітрилів з ДМА ДМФА та запропоновано їх механізм. Синтезований піроло[3,2-c]піридин-6-імін проявляє високу чутливість до донорів водневого зв'язку, що було використано для розробки флюорометричного методу визначення води в ДМСО (межа виявлення 0.068%). 2-Азагетарил-2-(піролідин-2-іліден)ацетонітрили та їх 3-оксо-бензоаналоги використано для створення: а) стабільних у воді BF2-фіксованих комплексів, що мають Стоксів зсув до 9000 см-1, випромінюють в фіолетово-синьому діапазоні, флюоресцентні в розчині (Ф до 90%) та твердому стані; б) Ni(II), Co(II), Cu(II)-вмісних комплексів, що є носіями позитивного заряду в плівках полімерних композитів; в) спектрофотометричних зондів на Zn(II) та Cu(II) (межа виявлення 0.4-1.0 мкмоль/л, контрастність реакції Δп ≥ 70 нм

2. The research carried out in the course of this PhD work is centered on cyclic 2-azahetaryl-3-enaminonitrile derivatives which represent an attractive scaffold due to its high number of potential reactive sites. Regioselective functionalization of each site may give access to various structurally different Nitrogen-containing moieties featuring an azaheterocycle substituent. One first application in heterocyclic synthesis of 2-azahetaryl-2-(1-R-pyrrolidin-2-ylidene)acetonitriles, readily accessed from available and cheap starting materials, is their involvement in Knorr-type synthesis of pyrazoles (isoxazoles) where they play the role of the 1,3-dielectrophiles. Thus 4-azahetaryl-3-(n-aminopropyl)-1H-pyrazole(isoxazole)-5-amines are formed with complete regioselectivity in good yields 50-85%. This establishes an efficient and easily reproducible two-step approach to heterocycle-substituted amino-pyrazoles from heterocyclic acetonitriles. Unprecedented subsequent transformations were carried out providing an access to regioselectively derivatized polyamino azoles, tetracyclic compounds in up to 45% overall yield and arylated pyrazoles in up to 71% yield through diazotization, followed by arylation through Suzuki–Miyaura cross-coupling or C–H activation. We illustrated the unprecedented but efficient nitrogen protection as a nitrosamine during the Pd-catalyzed cross-coupling. Also the possibility of pyrazoles C–H activation in order to get densely substituted pyrazoles was shown for the first time. We also performed the quaternarization of the nitrogen of the heterocycle to investigate the effect of a cationic moiety on the regioselectivity of the reaction of such azahetaryl-3-enaminonitrile derivatives with 1,2-binucleophiles. The increased electron demand on the heterocycle induced a reaction path shift that produced the azole ring-opened product. Derivatives of benzoxazole and benzimidazole form second way products straight away, while the one of benzothiazole undergoes the "classical" transformation pathway and subsequent nucleophilic substitution at C-2 center of benzothiazole leading to azepine cycle formation. In the case of benzoxazolyl substituted enaminonitriles under the same conditions both regioisomers are formed. Formylation reaction of 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(pyrrolidin-2-ylidene) acetonitrile with N,N-dimethylformamide dimethyl acetal (DMF DMA), followed by further reamination and cyclization under basic conditions gave rise to pyrrolo[3,2-c]pyridine-6-imine, a compound that exhibits a high fluorescent quantum yield (Ф = 61%) and proved to be very sensitive to protonation. Both characteristics are expected to be useful to develop an unprecedented water detection test for aprotic solvents. We have demonstrated that such a fluorometric method for determining water content in DMSO presents a limit of detection of 0.068%. From other enaminonitriles reactions with DMF DMA provided either a mixture of methylated and formylated products, or only methylated products (few adducts also shown non reactivity). These observations prompted us to assume that the presence of easily accessible NH group is essential in formylation of the C-3 center of pyrrolidine allowing to propose a mechanism for this uncommon reaction. 2-Azahetaryl-2-(pyrrolidin-2-ylidene)acetonitriles and their 3-oxo-benzo- analogues were also used to create: a) visible

spectrophotometric probes for Zn(II) b) water stable BF2-rigidified complexes that overcome the limitations of BODIPY-dyes and have Stokes shifts up to 9000 cm-1, emission at violet-blue range, fluorescence both in solution (Ф up to 90%) and crystalline state; c) films of polymeric composites exhibiting photovoltaic effect.

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. Воловенко Юліан Михайлович
2. Volovenko Yulian Mychailovych

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. Грас Еммануель Е.
2. Gras Emmanuel

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. Броварець Володимир Сергійович
2. Brovaretz Volodymyr

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.10

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. Ягупольський Юрій Львович
2. Yagupolskii Yurii

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

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Воловенко Юліан Михайлович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Савченко Ірина Олександрівна

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.