Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U003630

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 19-12-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чумак Андрій Юрійович
2. Andrii Chumak

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: Сучасні напрямки розвитку фундаментальної хімії та їх прикладна перспектива

Дата захисту: 30-08-2023

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 1821

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

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

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15, 31.01

Тема дисертації:

1. Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону
2. Fluorescent probes and sensors based on 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline and 3-hydroxychromone derivatives

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена синтезу та визначенню фотофізичних властивостей деяких нових похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну і 3- гідроксихромону та встановленню можливості їх використання як флуоресцентних зондів та хемосенсорних сполук. Застосування органічних похідних для якісного і кількісного визначення аналітів різної природи, а також для моніторингу біологічних процесів на молекулярному рівні, засновано на принципі зміни флуоресцентних характеристик молекули-зонду під впливом свого найближчого оточення (перемикання флуоресценції). Незважаючи на досить велику кількість вже відомих сенсорних сполук, пошук нових та хімічна модифікація існуючих класів флуоресцентних зондів з метою вдосконалення їх чутливості та розширення сфери практичного застосування, визначення їх фотофізичних характеристик, залишаються актуальними завданнями сучасної синтетичної органічної та фізико-органічної хімії. Під час виконання дисертаційної роботи вперше було синтезовано ряд нових похідних 1,3,5-триарил-(гетарил)-2-піразоліну, а саме: 1-(2-піридил)- 3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2- піразолін, 1-(8-гідроксихіноліл)-3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(8-

гідроксихіноліл)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2- бензтіазоліл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-бензімідазоліл)-5-феніл- 2-піразолін. Також, вперше було синтезовано похідну 3-гідроксихромону: 2- (1-етил-1Н-бензимідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он. Були визначені спектральні та фотофізичні характеристики синтезованих похідних піразоліну в серії розчинників різної полярності та протонодонорної здатності. Положення довгохвильової смуги поглинання 1- (2-піридил)-3,5-дифеніл-2-піразоліну практично не залежить від фізико- хімічних характеристик розчинника, що свідчить про невелику величину дипольного моменту цієї сполуки в основному стані. В той же час, положення спектру флуоресценції помітно регулюється природою середовища. Була показана лінійна за своєю природою залежність Стоксового зсуву від полярності розчинника, причому дані для протонодонорного метанолу не випадали із загальної залежності. Аналогічну поведінку продемонстрував також 1-(8-гідроксихіноліл)-3,5-дифеніл-2-піразолін. Було зазначено відсутність додаткових смуг випромінювання у спектрі флуоресценції останньої сполуки, що вказує на відсутність реакції фотоперенесення протона, не дивлячись на наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку у 8- гідроксихіноліновому фрагменті. Дослідження електронних спектрів поглинання, флуоресценції та фотофізики 2-(1-етил-1Н-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону було проведено в серії розчинників різної полярності: апротонних (гексан, 1,2-дихлоретан, тетрагідрофуран, ацетонітрил) та протонодонорному етанолі. При цьому чітко проявлялася тонка коливальна структура довгохвильової смуги поглинання у гексані, ця особливість залишалась майже незмінною у полярних/протонних розчинниках. Як і у випадках інших сполук сімейства флавонолів, спостерігалися дві добре розділені смуги флуоресценції, які належать до нормальної та фототаутомерної форм. Високі квантові виходи близько ~0.5 є типовими для неї в середовищі низької та середньої полярності. У полярних і особливо в протонних розчинниках була виявлена тенденція до зниження загальної ефективності флуоресценції. В усіх досліджених розчинниках реакція перенесення протона в електронно-збудженому стані проходить досить ефективно з константою швидкості ~1011 с-1. Було зроблено висновок, що швидка реакція фотоперенесення протона в даному випадку відіграє роль фактору, який збільшує загальний квантовий вихід флуоресценції. Зниження квантового виходу флуоресценції в полярних апротонних розчинниках може бути пояснено певним уповільненням реакції перенесення протона в збудженому стані в більш полярному оточенні. Практичне значення одержаних результатів: синтезовані похідні 1,3,5- триарил-(гетарил)-2-піразоліну, зважаючи на їх спектральні характеристики та здатність до комплексоутворення з катіонами важких металів, можуть бути використаними у спектрофотометричному та/або спектрофлуориметричному аналізі цих металів-токсикантів у природних зразках. Чутливість синтезованих піразолінових похідних до іонів кадмію є достатньо високою (утворені комплекси не руйнуються додаванням до їх розчинів трилону Б) і знаходиться на рівні кращих зразків відомих флуоресцентних хемосенсорних сполук на кадмій. Досліджені похідні 3-гідроксихромону, завдяки високій чутливості до природи їх мікрооточення, можуть бути використані як зонди для оцінки фізико-хімічних параметрів середовища.

2. The dissertation describes the synthesis and determination of photophysical characteristics of some new derivatives of 1,3,5-triaryl-(hetaryl)-2-pyrazoline and 3- hydroxychromone aiming to elucidate the possibility of their application as fluorescent probes and chemosensory compounds. The use of organic derivatives for the qualitative and quantitative detection of analytes of various nature, as well as for monitoring biological processes at molecular level, which is based on the principle of changing fluorescence parameters of the probe molecule under the influence of its close surrounding (as it is also called "fluorescence switching"). Despite the huge number of already known sensor compounds, designing of new ones and chemical modification of existing classes of fluorescent probes with the aim of improving their sensitivity and expanding the scope of practical application, as well as detecting their photophysical characteristics, remain an urgent task of modern synthetic organic and physico-organic chemistry. During the dissertation investigation, a number of new 1,3,5-triaryl-(hetaryl)- 2-pyrazoline derivatives were synthesized for the first time, namely: 1-(2-pyridyl)- 3,5-diphenyl-2-pyrazoline, 1-(2-pyridyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyl-2- pyrazoline, 1-(8-hydroxyquinolyl)-3,5-diphenyl-2-pyrazoline, 1-(8-hydroxyquinolyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyl-2-pyrazoline, 1-(2-pyridyl)-3-(2- benzthiazolyl)-5-phenyl-2-

pyrazoline, 1-(2-pyridyl)-3-(2-benzimidazolyl)- 5- phenyl-2-pyrazoline. Also, a representative of 3-hydroxychromone series was synthesized for the first time: 2-(1-ethyl-1H-benzimidazol-2-yl)-3-hydroxy-4Hchromen-4-one. The spectral and photophysical characteristics of the synthesized pyrazoline derivatives were determined in a series of solvents of different polarity and proton donor ability. The position of the long-wavelength absorption band of 1-(2-pyridyl)- 3,5-diphenyl-2-pyrazoline practically does not depend on the physical and chemical characteristics of the solvent, which indicates quite low dipole moment of this compound in the ground state. At the same time, the position of the fluorescence spectrum is sufficiently regulated by the nature of the solvent. The dependence of the Stokes shift on the solvent polarity function demonstrated good linearity: the data for proton donor methanol did not fall out of the general plot. Similar behavior was also demonstrated by 1-(8-hydroxyquinolyl)-3,5-diphenyl-2-pyrazoline. The absence of additional emission bands in the fluorescence spectrum of the latter compound indicated the absence of proton phototransfer reaction, despite the presence of an intramolecular hydrogen bond in the 8-hydroxyquinoline moiety. The study of electronic absorption spectra, fluorescence and photophysics of 2-(1-ethyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-hydroxy-4H-chromen-4-one was carried out in a series of solvents of different polarity: aprotic hexane, 1,2-dichloroethane, tetrahydrofuran, acetonitrile and protic ethanol. The fine vibrational structure of the long-wavelength absorption band in hexane was clearly observed. This feature remained almost unchanged in polar/protic solvents. As in the case of other compounds of the flavonol family, two well-separated fluorescence bands, belonging to the normal and phototautomer forms, were registered experimentally. High quantum yields of ~0.5 are typical for the discussed compound in an environment of low-to-medium polarity. In polar and especially in protic solvents, a tendency to decrease the overall fluorescence efficiency was elucidated. In all the investigated solvents, the excited state proton transfer reaction proceeds quite efficiently with a rate constant of approximately 1011 s-1. Here we came to conclusion, that the fast proton phototransfer reaction in this case plays the role of a factor of increasing of the total fluorescence quantum yield. The decrease in quantum yield in polar aprotic solvents can be explained by a certain deceleration of the excited state proton transfer reaction in polar environment. Practical significance of the obtained results: the synthesized derivatives of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline, taking into account their spectral characteristics and the ability to form complexes with double-charged metal cations, can be used in the spectrophotometric and/or spectrofluorimetric detection of heavy metals-toxicants in environmental analysis. The sensitivity of the synthesized pyrazoline derivatives to cadmium ions is sufficiently high (the formed complexes are not destroyed by addition of Trilon B to their solutions) and is at the level of the best representatives of fluorescent chemosensory compounds for cadmium. The studied derivatives of 3-hydroxychromone, due to their high sensitivity to the nature solvent, can be used as probes for estimation of the physical-chemical parameters of the environment.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- Chumak AY, Denysieva YO, Kolomoitsev OO, Kotlyar VM, Shvets EH, Doroshenko AO. N-ethyl substituted 2-benzimidazolyl-3-hydroxychromone: Atypical to highly fluorescent dyes of flavonol series excited state intramolecular proton transfer to nitrogen. Journal of Luminescence. 2020; 223:117206. (Scopus, Нідерланди, Q2) DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117206

- Chumak AY, Mudrak VO, Kotlyar VM, Doroshenko AO. 4'-Nitroflavonol fluorescence: Excited state intramolecular proton transfer reaction from the nonemissive excited state. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021;406:112978. (Scopus, Нідерланди, Q2) DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112978
- Chumak AY, Kordubailo MV, Vodolazhenko MA, Kotliar VM, Doroshenko AO. Derivatives of 1,3,5 triaryl-2-pyrazoline with additional heterocyclic moieties in position 1 as potential fluorescent chemosensing compounds for detection of polyvalent metals cations. Kharkiv University Bulletin Chemical Series. 2018(31 (54)):32-43. DOI: 10.26565/2220-637X-2018-31-03
- Chumak A, Khodzhaeva R, Kharchenko O, Kotlyar V, Kolomoitsev O, Doroshenko A. Complexation of 1,3-dihetaryl-5-phenyl-2-pyrazoline Derivatives with Polyvalent Metal Ions: Quantum Chemical Modeling and Experimental Investigation. FRENCH-UKRAINIAN JOURNAL OF CHEMISTRY. 2022;10(01):155-74. DOI: 10.17721/fujcV10I1P155-174
- Чумак А.Ю., Кордубайло М.В. Флуоресцентні реагенти на катіони полівалентних металів на основі похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. XX Наукова молодіжна конференція «ПРОБЛЕМИ ТА ДОСЯГНЕННЯ СУЧАСНОЇ ХІМІЇ» Тези доповідей, 27-28 вересня 2018 року. Національна академія наук, України Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Південний науковий центр НАН та МОН України, ТДВ «ІНТЕРХІМ», Одеса, 2018, с. 63.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0116U000835; 0119U002536; 0120U105227

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Дорошенко Андрій Олегович
2. Andrii Doroshenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9643-9549

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пивоваренко Василь Георгійович

2. Vasyl Pivovarenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6652-2333

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кулініч Андрій Володимирович

2. Andrii Kulinich

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-0857-6632

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:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Коваленко Сергій Миколайович

2. Sergiy Kovalenko

Кваліфікація: д. х. н., професор, 15.00.02

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2222-8180

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Колос Надія Миколаїна
2. Nadya Kolos

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7520-656X

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Іванов Володимир Венедиктович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Іванов Володимир Венедиктович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Шевченко Андрій Олександрович
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна