

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101383

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 21-11-2023

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ващенко Богдан Вікторович

2. Bohdan V. Vashchenko

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: Хімія

Дата захисту: 20-09-2023

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): 2030

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, 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: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

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

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31

Тема дисертації:

1. Синтез сультамів та сультонів карбаніонними та відновними циклізаціями функціоналізованих нітрилів.
2. Synthesis of sultams and sultones by carbanion and reductive cyclizations of functionalized nitriles.

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена вивченню нових підходів застосування біфункціональних нітрилів (зокрема, амінінтрилів, ціаногідринів та ціаноалкілсульфонілфлуоридів) для синтезу sp³-збагачених сультамів та сультонів, що здебільшого мають спіроциклічну біциклічну структуру. Основними синтетичними підходами було обрано карбаніонну циклізацію (CSIC) гідрокси- та амінінтрилів, а також відновну циклізацію ціаноалкілсульфонілфлуоридів. Розроблено метод Et₃N-каталізованого сульфонування амінінтрилів метил-2-(хлорсульфоніл)ацетатом з утворенням на першій стадії сульфонамідів (можуть бути зареєстровані спектроскопічно), які без виділення з реакційної суміші однореакторно швидко вступають у наступну стадію – формування карбаніонів з подальшою внутрішньомолекулярною конденсацією за реакцією Торпа, яка завершувалась утворенням метил-4-аміно-1,1-діоксо-1 α -ізотіазолідін-5-карбоксилатів (п-енаміно-п-сультам-п-карбоксилатів). Досліджено вплив

стереоелектронних факторів на загальний вихід сультамкарбоксилатів, зокрема, в залежності від розміру замісників у вихідних амініонітрилах за трьома точками варіації (тетразаміщений атом Карбону та атом Нітрогену) та наявності додаткових електроакцепторних властивостей. Показано, що найменші виходи сультамів спостерігаються для C/N-феніл-заміщених амініонітрилів та найбільш конформаційно об'ємного циклогептиліденового замісника. Додатково рентгеноструктурний аналіз показав, що аміногрупа має sp²-гібридизований характер, є сплющеною, лежить у площині сультамкарбоксилатного фрагмента, і один з протонів атома Нітрогену енамінного фрагмента утворює водневий зв'язок з карбонільною групою естерної групи. Проведено сульфонування ціаногідринів метил-2-(хлорсульфоніл)ацетатом та хлорсульфонілацетонітрилом. Встановлено, що як і випадку амініонітрилів, утворені на першій стадії сульфонати (можуть бути зареєстровані спектроскопічно) одразу вступають у реакцію карбаніонної циклізації з утворенням α -енаміно- α -сультонів. Показано, що вплив стеричного фактора у сульфонуванні ціаногідринів був несуттєвим, а вихід продуктів здебільшого визначався відносною стабільністю сульфонілхлориду. Досліджено закономірності та межі застосування одnoreакторного сульфонування – циклізації. Зокрема, використання фенілметансульфонілхлориду у реакції з ціаногідринами за типових умов здебільшого приводить до утворення відповідних нециклізованих ціаноалкансульфонатів. Подальша карбаніонна циклізація під дією t-BuOK у ДМФА завершується утворенням α -феніл α -енаміно α -сультонів з виходами до 77%. Рентгеноструктурне дослідження монокристалів фенілсультону показало пірамідальну конфігурацію атома Нітрогену, а також некопланарність фенільного та сультамового циклів відносно один одного.

2. The dissertation work is devoted to the study of new approaches to the use of bifunctional nitriles (in particular, aminonitriles, cyanohydrins, and cyanoalkylsulfonyl fluorides) for the synthesis of sp³-enriched sultams and sultones, which mostly had a spirocyclic bicyclic structure. Carbanion-mediated sulfonamide (sulfonate) intramolecular cyclization (CSIC) of hydroxy- and aminonitriles, as well as reductive cyclization of cyanoalkylsulfonyl fluorides were chosen as the main synthetic approaches. A method of Et₃N-catalyzed sulfonylation of aminonitriles with methyl 2-(chlorosulfonyl)acetate was developed with the formation of sulfonamides in the first step (they could be observed by ¹H NMR spectroscopy). The latter derivatives without isolation from the reaction mixture rapidly proceeded in the next step of the process, i.e. the formation of carbanions with further intramolecular condensation by the Thorpe reaction, which resulted in the one-pot formation of methyl 4-amino-1,1-dioxo-1 α 6-isothiazolidine-5-carboxylates (α -enamino α -sultam α -carboxylates). The impact of stereoelectronic factors on the total yield of sultam carboxylates was studied, e.g. the size of the substituents in the starting aminonitriles at three variation points (tetrasubstituted carbon atom and nitrogen atom) and the presence of additional electron acceptor properties. It is shown that the lowest yields of sultams are observed for C/N-phenyl-substituted aminonitriles and the most conformationally bulky cycloheptylidene substituent. Additionally, X-ray structural analysis showed that the amino group has an sp²-hybridized character, is flattened, and lies in the plane of the sultam carboxylate fragment, while one of the protons of the nitrogen atom of the enamine fragment forms a hydrogen bond with the carbonyl group of the ester group. 7 Cyanohydrins were sulfonylated with methyl 2-(chlorosulfonyl)acetate and the corresponding acetonitrile. Analogously to the case of aminonitriles, it was found that the sulfonates formed in the first step (could be observed by NMR spectroscopy) were immediately subjected to the carbanion cyclization reaction to give the corresponding α -enamino- α -sultones in the one-pot manner. It was shown that the influence of the steric factor in the sulfonylation of cyanohydrins was insignificant, and the yield of products was mostly determined by the relative stability of the sulfonyl chloride. The scope and limitations of the one-pot sulfonylation – cyclization were studied. In particular, the use of phenylmethane sulfonyl chloride in the reaction with cyanohydrins under typical conditions mostly leads to the formation of the corresponding non-cyclized cyano alkane sulfonates. Further carbanion cyclization proceeded upon the treatment with t-BuOK in DMF and resulted in the formation of α -phenyl α -enamino α -sultones with yields up to 77%. An X-ray structural study of single crystals of phenyl sultone showed a pyramidal configuration of the Nitrogen atom, as well as non-coplanarity of the phenyl and sultam cycles.

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: Новий напрямок у науці і техніці

Публікації:

- Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Popova, M. V.; Volovenko, Yu. M. A Study on Sulfonylation of Cyanohydrins with α -Functionalized Sulfonyl Chlorides. *ChemistrySelect* 2022, 7, e202202401. chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.202202401
- Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Yu.; Moroz, Yu. S.; Volovenko, Yu. M.; Zherish, S. Synthesis of spirocyclic $\alpha\alpha$ and $\alpha\alpha\alpha$ sultams by one-pot reductive cyclization of cyanoalkylsulfonyl fluorides. *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 6530–6540. chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejoc.202000351
- Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Volovenko, Y. M. The simplest synthesis of 5,5-disubstituted and spiranic methyl 4-amino-2,2-dioxo-2,5-dihydro-1,2 α 6-oxathiole-3-carboxylates. *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 1581–1582. sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040403918303265
- Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V., Konovalova, I. S.; Bisikalo, K. O.; Volovenko, Y. M. One-pot synthesis of methyl 4-amino-2,3,3-trisubstituted-1,1-dioxo-2,3-dihydro-1H-1 α 6-isothiazole-5-carboxylates. *Monatsh. Chem.* 2018, 149, 1827–1833. link.springer.com/article/10.1007/s00706-018-2241-8
- Добриднев, О. В.; Ващенко, Б. В.; Воловенко, Ю. М. Алкіл 4-аміно-2,2-діоксо-2,5-дигідро-1,2 α 6-оксатіол-3-карбоксилати та спосіб їх отримання. Патент України №119426. Офіційний бюлетень "Промислова власність", т.11 в.1 с.3.65, 2019 р.
- Добриднев, О. В.; Ващенко, Б. В.; Воловенко, Ю. М. Алкіл 4-аміно-1,1-діоксо-2,3-дигідро-1H-1 α 6-ізотіазол-5-карбоксилати та спосіб їх отримання. Патент України №117078. Офіційний бюлетень "Промислова власність", т.11 в.1 с.3.70, 2018 р. (Патент на винахід)

Наукова (науково-технічна) продукція: технології

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Воловенко Юліан Михайлович
2. Yulian M. Volovenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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: 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. Тимошенко Вадим Михайлович
2. Vadym M. Tymoshenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії НАН України

Код за ЄДРПОУ: 24361286

Місцезнаходження: , 02094

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пільо Степан Григорович
2. Stepan H. Pilyo

Кваліфікація: к.х.н., с.н.с., 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. Мілохов Демид Сергійович
2. Demyd S. Milokhov

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пивоваренко Василь Георгійович
2. Vasyl H. Pyvovarenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Вретік Людмила Олександрівна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Вретік Людмила Олександрівна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Денисова Наталія Анатолівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна