Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101312

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 15-11-2023

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Філімончук Сергій Леонідович
2. Filimonchuk Serhii L

Кваліфікація: 102

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: 28-12-2023

Спеціальність за освітою: "Хімічні технології органічних речовин"

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): 2172

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. "Синтез функціонально заміщених сультамів внутрішньомолекулярним аміногалогенуванням ненасичених сульфонамідів"

2. "Synthesis of functionally substituted sultams by intramolecular aminohalogenation of unsaturated sulfonamides"

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена розробці препаративно зручного та ефективного методу синтезу нових функціонально заміщених сультамів – 3-йодометил- та 3-амінометилпохідних ізотіазолідин-1,1-діоксидів. Розроблено підхід до невідомих раніше 3-йодометил заміщених сультамів, оснований на йодоциклізації алкенілсульфонамідів. Підібрано оптимальні умови перебігу галоген ініційованої внутрішньомолекулярної циклізації: 3-(йодометил)ізотіазолідин-1,1-діоксиди були одержані з виходами близькими до кількісних при проведенні реакції бут-3-ен-1-сульфонамідів з молекулярним йодом в ацетонітрилі в присутності гідрокарбонату натрію. Досліджено межі можливого застосування процесу йодоциклізації ненасичених сульфонамідів, на прикладі C- та N-заміщених субстратів, молекул з різною довжиною ненасиченого

вуглеводневого ланцюга, функціонально заміщених похідних та каркасних сполук. На основі одержаних експериментальних даних було запропоновано імовірний механізм реакції внутрішньомолекулярного амінойодування алкенілсульфонамідів. Досліджено реакцію 3-йодометилпохідних сультамів з нуклеофільними реагентами. Було визначено вплив основності нуклеофілів на перебіг реакції заміщення активного атому йоду в 3-(йодометил)-2-метилізотіазолідин-1,1-діоксиді. Встановлено, що у випадку високоосновних нуклеофілів поряд з продуктами заміщення утворюються продукти елімінування йодоводню –нестабільні енаміни. Знайдено, що гідроліз генерованих in situ циклічних N-сульфонільованих енамінів, розбавленим розчином соляної кислоти приводить розкриття циклу сультаму і утворенню 3-оксобутан-1-сульфонамідів. Взаємодією 3-(йодометил)-2-заміщених ізотіазолідин-1,1-діоксидів з азидом натрію і подальшим відновленням одержаних азидометильних похідних воднем було одержано серію 3-(амінометил)ізотіазолідин-1,1-діоксидів. Реакцією бут-3-ен-1-сульфоніл хлориду з □-, □- та □-аміноестерами було отримано ряд N-сульфонільованих похідних з різною довжиною насиченого ланцюга. Циклізація цих сполук за стандартних умов та подальша реакція утворених йодометилсультамів з азидом натрію вела до утворення відповідних азидометилсультамів – похідних □-, □- та □-амінокислот. Наступне каталітичне відновлення □- та □–аміноестерів супроводжувалося спонтанною внутрішньомолекулярною взаємодією утвореної аміногрупи з естерною групою і приводило до утворення біциклічних систем – тетрагідро-2Н-ізотіазоло[2,3-а]піразин-6(7Н)-он 1,1-діоксиду та гексагідроізотіазоло[2,3-а][1,4]діазепін-6(2Н)-он-1,1-діоксиду. Останні легко відновлюються до відповідних вторинних амінів дією алюмогідриду літію в тетрагідрофурані. При використанні в якості вихідних сполук естерів D- та L-аланіну в результаті такої серії перетворень були одержані всі можливі стереоізомери 7-метилтетрагідро-2Н-ізотіазоло[2,3-а]піразин-6(7Н)-он-1,1-діоксиду. При чому хроматографічне розділення проводили один раз на стадії одержання метил 2-(3-(йодометил)-1,1-діоксидоізотіазолідин-2-іл)пропаноату

2. The thesis is devoted to the development of a preparatively convenient and effective method for the synthesis of novel functionally substituted sultams: 3-iodomethyl- and 3-aminomethyl derivatives of isothiazolidine 1,1-dioxides. An approach to previously unknown 3-iodomethyl substituted sultams based on the iodocyclization of alkenylsulfonamides has been developed. Optimal conditions for halogen-initiated intramolecular cyclization were developed: 3-(iodomethyl)isothiazolidine 1,1-dioxides were obtained in almost quantitative yields when carrying out the reaction of but-3-ene-1-sulfonamides with molecular iodine in acetonitrile in the presence of sodium bicarbonate. The limitations of the potential application of the iodocyclization of unsaturated sulfonamides were investigated, using the example of C- and N-substituted substrates, molecules with different lengths of unsaturated hydrocarbon chains, functionally substituted and bicyclic compounds. Based on the obtained experimental data, a probable reaction mechanism of intramolecular aminoiodination of alkenylsulfonamides was proposed. The reaction of 3-iodomethyl derivatives of sultams with nucleophilic reagents was studied. The influence of the basicity of nucleophiles on the course of the reaction of substitution of the active iodine atom in 3-(iodomethyl)-2-methylisothiazolidine 1,1-dioxide was determined. It was established that in the case of highly basic nucleophiles, products of hydrogen iodide elimination - unstable enamines - are formed along with substitution products. Hydrolysis of in situ formed N-sulfonylated enamines with a diluted hydrochloric acid led to the formation of 3-oxobutane-1-sulfonamides. A series of 3-(aminomethyl)isothiazolidine 1,1-dioxides was obtained by the reaction of 3-(iodomethyl)-2-substituted isothiazolidine 1,1-dioxides with sodium azide followed by reduction of the obtained azidomethyl derivatives with hydrogen. The reaction of but-3-ene-1-sulfonyl chloride with □-, □-, and □-aminoesters yielded a set of N-sulfonylated derivatives with different saturated chain lengths. Cyclization of these compounds under standard conditions and subsequent reaction of the formed iodomethylsultams with sodium azide led to the formation of the corresponding azidomethylsultams – derivatives of □-, □-, and □-amino acids. The subsequent catalytic reduction of □- and □-aminoesters was accompanied by spontaneous intramolecular interaction of the formed amino group with the ester group, which led to the formation of bicyclic systems - tetrahydro-2H-isothiazolo[2,3-a]pyrazin-6(7H)-one 1,1-dioxide and hexahydroisothiazolo[2,3-a][1,4]diazepin-6(2H)-one 1,1-dioxide. These compounds were readily reduced to the corresponding amines by the action of lithium aluminum hydride in tetrahydrofuran. When D- and L-alanine

esters were used as starting compounds, as a result of such a series of transformations, all four possible stereoisomers of 7-methyltetrahydro-2H-isothiazolo[2,3-a]pyrazin-6(7H)-one 1,1-dioxide were obtained. Moreover, chromatographic separation was performed only at the stage of obtaining methyl 2-(3-(iodomethyl)-1,1-dioxydoisothiazolidin-2-yl)propanoate.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Впровадження нових технологій та обладнання для якісного медичного обслуговування, лікування, фармацевтики

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- S . L. Filimonchuk, K. Nazarenko, T. Shvydenko, K. Shvydenko, E. B. Rusanov, A. Tolmachev, and A. Kostyuk, “Synthesis of 3-Iodomethyl Sultams,” Synlett, vol. 31, no. 17, pp. 1696–1700, 2020, https://doi.org/10.1055/s-0040-1707227.
- S. L. Filimonchuk, K. Nazarenko, T. Shvydenko, K. Shvydenko, E. B. Rusanov, and A. Kostyuk, “Convenient Approach to Bicyclic Sultams,” Synthesis (Stuttg)., vol. 54, no. 22, pp. 5089–5098, 2021, https://doi.org/10.1055/s-0040-1719894.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0116U008796

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Назаренко Костянтин Геннадійович

2. Kostyantin G. Nazarenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1037-6381

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. Гордієнко Ольга Василівна
2. Olga V. Hordiyenko

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4749-7195

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. Фрасинюк Михайло Сергійович
2. Mykhaylo S. Frasinyuk

Кваліфікація: д.х.н., старший науковий співробітник, 02.00.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3133-601X

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. Сукач Володимир Андрійович
2. Volodymyr A. Sukach

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-2891-343X

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. Шандура Микола Петрович
2. Mykola P. Shandura

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-0896-4376

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	Ковтун Юрій Петрович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Ковтун Юрій Петрович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Васільєва Тетяна Анатоліївна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна