Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U003819

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 01-10-2025

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Повідайчик Маріанна Василівна
2. Marianna V. Povidaichyk

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-2101-8915

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: 20-10-2025

Спеціальність за освітою: Середня освіта. Хімія

Місце роботи здобувача: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 10992

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

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

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.18, 31.21.27, 31.21.27.05, 31.21.27.07

Тема дисертації:

1. Електрофільна гетероциклізація N-алкілненасичених похідних функціоналізованих піразолів
2. Electrophilic heterocyclization of N-alkyl unsaturated derivatives of functionalized pyrazoles

Реферат:

1. Дисертація присвячена з’ясуванню закономірностей перебігу реакцій N-алкенільних(алкінільних) похідних 4(5)-функціоналізованих піразолів з різними електрофільними реагентами, розробці препаративних методів синтезу галогено- та телуровмісних гетероциклів на основі піразолу, оцінці перспективи застосування отриманих сполук. Для визначення напрямку електрофільної гетероциклізації були проведені реперні дослідження, що включали галогенування та телурогалогенування аліфатичних N-алільних та пропаргільних амідів, тіоамідів і амідинів. Визначено, що незалежно від виду електрофільного реагенту, такі алкілненасичені сполуки не здатні циклізуватися без участі додаткових допінгових сполук, а утворюють

продукти приєднання, протоновані солі чи молекулярні комплекси. Структурні фактори, які наявні у 4-функціоналізованих (кислот, естерів, альдегідів) N-алкенільних(алкінільних) піразолів, сприяють проходженню електрофільної гетероциклізації під дією галогенів чи телургалогенідів. Встановлено, що дія еквімолярних кількостей йоду чи брому на термінальні N-алкенільні(алкінільні)піразол-4-карбонові кислоти чи естери приводить до проходження йодо- чи бромо-індукованої гетероциклізації з утворенням солей галогенометиліденпіразоло[1,2-а]піридазинію, які кристалізуються у вигляді пентайодидів, трийодидів, бромідів, трибромідів. Експерименти по гомоядерних кореляціях та рентгеноструктурний аналіз доводять стереоселективність процесу, внаслідок чого утворюється один ізомер Е-конфігурації. Введення в реакцію двократної кількості електрофільного реагенту не впливає на структуру та склад отриманих солей, але збільшує їх виходи. Визначені експериментальні результати дали змогу запропонувати механізм реакції галогенування. Нами використано як галогенуючі агенти гібридні галогени (бромід та хлорид йоду) в реакції з N-алкілненасиченими похідними піразолу і встановлено, що результатом є проходження йодо-індукованої гетероциклізації за запропонованим механізмом. Особливістю є знайдений за результатами елементного аналізу склад утворених солей з різними аніонами. Також слід відмітити, що в реакції галогенування було використано як індивідуальний бромід йоду в оцтовій кислоті, так і отриманий in situ. В обох випадках при йодо-індукованій циклізації виділено йододиброміди 4-функціоналізованих йодометиліденпіразоло[1,2-а]піридазинів. Заміна естерної чи карбоксильної груп в положенні 4 N-пентинілпіразолу на альдегіду групу не впливає на регіо- і стереоселективність гетероциклізації під дією молекулярних чи гібридних галогенів. Різниця визначається складом утворених солей. Стійкість утвореного катіону азаанельованого піразолу підтверджена за допомогою реакцій йонного обміну. При дії натрій перхлорату на галогеніди піразоло[1,2-а]піридазинію ефективно утворюються відповідні перхлорати. Заміна положення функціональної групи у піразолі з положення 4 на положення 3(5) при алкілуванні передбачувано призвело до утворення суміші етил N-пентинілпіразолкарбоксилатів. Галогенування такої суміші виявило, що галогеногетероциклізації піддається тільки один із ізомерів – етил N-пентинілпіразол-5-карбоксилат, що доведено експериментом по гомо- та -гетероядерним кореляціях. Хроматографічне розділення суміші і наступне галогенування ізомерів це підтвердило. Етил N-пентинілпіразол-5-карбоксилат при дії молекулярних та гібридних галогенів утворював галогеніди галогенометиліденпіразоло[1,2-а]піридазинію. Натомість, етил N-пентинілпіразол-3-карбоксилат в аналогічних умовах утворював суміш продукту приєднання та вихідний естер, що, імовірно, пояснюється впливом карбоксильної групи в положенні 3 на нуклеофільність N2 піразолу. Телурогалогенування N-алкінілпіразолів призвело до неочікуваного результату. Так, дія телур діоксиду в надлишку галогеноводневої кислоти на N-пентинілпіразол-4-карбонову кислоту за кімнатної температури утворює продукт стереоселективної телуро-індукованої циклізації у вигляді цвітер-йону з чотиривалентним п'ятикоординованим телуром, що доведено рентгеноструктурним дослідженням. Це перший приклад утворення телуровмісного цвітер-йону методом електрофільної циклізації та запропоновано його механізм. Зміна способу генерації телуртетраброміду з in situ на індивідуальний також не вплинув на склад і будову кінцевого продукту телуро-індукованої гетероциклізації N-пентинілпіразол-4-карбонової кислоти.

2. The dissertation is devoted to elucidating the regularities of the reactions of N-alkenyl(alkynyl) derivatives of 4(5)-functionalized pyrazoles with various electrophilic reagents, developing preparative methods for the synthesis of halogen- and tellurium-containing heterocycles based on pyrazole, and estimation of the prospects for the application of the obtained compounds. To determine the direction of electrophilic heterocyclization, benchmark studies were carried out, which included halogenation and tellurohalogenation of aliphatic N-allyl and propargyl amides, thioamides, and amidines. It was determined that, regardless of the type of electrophilic reagent, such alkyl unsaturated compounds are not able to cyclize without the participation of additional doping compounds, but form addition products, protonated salts or molecular complexes. Structural factors, which present in 4-functionalized (acids, esters, aldehydes) N-alkenyl(alkynyl) pyrazoles, contribute to the electrophilic heterocyclization under the action of halogens or tellurium halides. It was established that the action of equimolar amounts of iodine or bromine on terminal N-alkenyl(alkynyl)pyrazole-4-carboxylic acids or esters leads to the passage of iodine- or bromine-induced heterocyclization with the formation of halomethylidenepyrazolo[1,2-

a]pyridazinium salts, which crystallize in the form of pentaiodides, triiodides, bromides, tribromides. Homonuclear correlation experiments and X-ray structural analysis prove the stereoselectivity of the process, resulting in the formation of one isomer of the E-configuration. The introduction of a double amount of electrophilic reagent into the reaction does not affect the structure and composition of the obtained salts, but increases their yields. The determined experimental results made it possible to propose a mechanism for the halogenation reaction. We used hybrid halogens (iodine bromide and chloride) as halogenating agents in the reaction with N-alkyl unsaturated pyrazole derivatives and found that the result is iodine-induced heterocyclization according to the proposed mechanism. A feature is the composition of the formed salts with different anions found by the results of elemental analysis. It should also be noted that both individual iodine bromide in acetic acid and that obtained in situ were used in the halogenation reaction. In both cases, iodine-induced cyclization isolated iododibromides of 4-functionalized iodomethylidenepyrazolo[1,2-a]pyridazines. The replacement of the ester or carboxyl groups in position 4 of N-pentynylpyrazole with an aldehyde group does not affect the regio- and stereoselectivity of heterocyclization under the action of molecular or hybrid halogens. The difference is determined by the composition of the formed salts. The stability of the formed cation of azaannelated pyrazole has been confirmed by ion exchange reactions. When sodium perchlorate acts on pyrazolo[1,2-a]pyridazinium halides, the corresponding perchlorates are effectively formed. The replacement of the position of the functional group in pyrazole from position 4 to position 3(5) during alkylation predictably led to the formation of a mixture of alkylation products. Halogenation of such a mixture revealed that only one of the isomers, ethyl N-pentynylpyrazole-5-carboxylate, undergoes haloheterocyclization, which was proven by an experiment on homo- and heteronuclear correlations. Chromatographic separation of the mixture and subsequent halogenation of the isomers confirmed this. Ethyl N-pentynylpyrazole-5-carboxylate under the action of molecular and hybrid halogens formed halomethylidenepyrazolo[1,2-a]pyridazinium halides. In contrast, ethyl N-pentynylpyrazole-3-carboxylate under similar conditions formed a mixture of the addition product and the initual ester, which is probably explained by the influence of the carboxyl group in position 3 on the nucleophilicity of N2 of pyrazole. Tellurohalogenation of N-alkynylpyrazoles led to an unexpected result. Thus, the action of tellurium dioxide in excess of hydrohalic acid on N-pentynylpyrazole-4- carboxylic acid at room temperature forms a product of stereoselective tellurium-induced cyclization in the form of a zwitterion with tetravalent five-coordinated tellurium, as proven by X-ray structural studies. This is the first example of the formation of a tellurium-containing zwitterion by electrophilic cyclization and its mechanism is proposed. Changing the method of generation of tellurium tetrabromide from in situ to individual also did not affect the composition and structure of the final product of tellurium-induced heterocyclization of N-pentynylpyrazole-4-carboxylic acid.

Державний реєстраційний номер ДіР: 0122U000936 0123U101738

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: 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:

- 1. Povidaichyk M. V., Shishkina S. V., Ostapchuk E. M., Onysko M. Y. Unexpected Tellurohalogenation of Terminal N□Alkynyl (Alkenyl) Derivatives of 4□Functionalized Pyrazoles. ChemistryOpen, 14(8), 2025, e202400486.
- 2. Повідайчик, М. В., Остапчук, Є. М., Онисько, М. Ю. Регіо-та стереоселективний синтез солей 5-галогено(тетрахлоротелуро)метиліден-1-етоксикарбоніл-5,6,7,8-тетрагідропіразоло[1,2-а]-піридазинію.

Issues of Chemistry & Chemical Technology/Voprosy Khimii & Khimicheskoi Tekhnologii, (2), 2025, с. 105-111.

- 3. Повідайчик М.В., Костик А.Ю., Онисько М.Ю., Остапчук Є.М. Електрофільна гетероциклізація 1-пентінілпіразол-4-карбальдегіду під дією галогенів та телургалогенідів. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія" Хімія", 53(1), 2025, с. 34-39.
- 4. Povidaichik, M., Shalimov, O., Onysko, M., Onysko, P. Synthesis of salts of n-allyltrichloroacetamidinium hexahalogenotellurate. Ukrainian Chemistry Journal, 88(9), 2022, 34-40.
- 5. Повідайчик М. В., Кут М. М., Онисько М. Ю., Лендєл В. Г. Комплекс алілдифенілгуанідину з арилтелуртрихлоридом. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія" Хімія", 47(1), 2022, с. 84-87.
- 6. Повідайчик М. В., Кут М. М., Михайличенко, С. С., Онисько М. Ю., Шермолович Ю. Г., Лендєл В. Г. Арилтелурохлорування n-алілтіоаміду трифтороцтової кислоти. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія" Хімія", 45(1), 2021, с. 95-98.
- 7. Повідайчик М. В., Онисько М. Ю., Михайличенко, С. С., Шермолович Ю. Г., Лендєл В. Г. Синтез та бромування пропаргільного аміду трифтороцтової кислоти. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія", 2(44), 2020, с. 58-61.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами: 0122U000936 0123U101738

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Онисько Михайло Юрійович

2. Mykhailo Y. Onysko

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-6121-828X

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 22986328700; Web of Science Researcher ID: AAZ-2608-2021; https://scholar.google.com/citations?user=1xF-k3EAAAAJ&hl

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Обушак Микола Дмитрович

2. Mykola D. Obushak

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-8146-9529

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Рассукана Юлія Вікторівна

2. Yuliia V. Rassukana

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-3101-9911

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Король Наталія Іванівна

2. Nataliia I. Korol

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-7155-1676

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кривов`яз Андрій Олександрович
2. Andrii O. Kryvovyaz

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-5615-5288

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Сливка Михайло Васильович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Сливка Михайло Васильович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Сабов Вікторія Іванівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна