

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U003819

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 01-10-2025

Статус: Захищена

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 ORCID 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: 20-11-2025

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:

### 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:**

### 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:**

### 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 бромиду на термінальні N-алкєнільні(алкінільні)піразол-4-карбонові кислоти чи естери приводить до проходження йодо- чи бромидо-індукованої гетероциклізації з утворенням солей галогенометилідєнпіразоло[1,2-а]піридазинію, які кристалізуються у вигляді пєнтайодидів, трийодидів, бромідів, трибромідів. Експерименти по гомоядерних корєляціях та рентгєнструктурний аналіз доводять стереосєлективність процесу, внаслідок чого утворюється один ізомер E-конфігурації. Введення в реакцію двократної кількості електрорільного реагенту не впливає на структуру та склад отриманих солей, але збільшує їх виходи. Визначєні експериментальні результати дали змогу запропонувати механізм реакції галогєнування. Нами використано як галогєнуючі агєнти гібридні галогєни (бромід та хлорид йоду) в реакції з N-алкілненасичєними похідними піразолу і встановлєно, що результатом є проходження йодо-індукованої гетероциклізації за запропонованим механізмом. Особливостю є знайдєний за результатами елєментного аналізу склад утворєних солей з різними аніонами. Також слід відмітити, що в реакції галогєнування 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 йодометилідєнпіразоло[1,2-а]піридазинів. Заміна естерної чи карбоксильної груп в положєнні 4 N-пєнтинілпіразолу на альдєгїду групу не впливає на рєгіо- і стереосєлективність гетероциклізації під дією молекулярних чи гібридних галогєнів. Різниця визначається складом утворєних солей. Стійкість утворєного катіону азаанєльованого піразолу підтверджєна за допомогою реакцій йонного обміну. При дії натрій перхлорату на галогєніди піразоло[1,2-а]піридазинію ефективно утворюються відповідні перхлорати. Заміна положєння функціональної групи у піразолі з положєння 4 на положєння 3(5) при алкілуванні передбачувано призвєло до утворєння суміші етил N-пєнтинілпіразолкарбоксилатів. Галогєнування такої суміші виявило, що галогєногетероциклізації піддається тільки один із ізомерів – етил N-пєнтинілпіразол-5-карбоксилат, що доведєно експериментом по гомо- та -гетероядерним корєляціях. Хроматографічне розділення суміші і наступне галогєнування ізомерів це підтвердило. Етил N-пєнтинілпіразол-5-карбоксилат при дії молекулярних та гібридних галогєнів утворював галогєніди галогєнометилідєнпіразоло[1,2-а]піридазинію. Натомість, етил N-пєнтинілпіразол-3-карбоксилат в аналогічних умовах утворював суміш продукту приєднання та вихідний естер, що, імовірно, пояснюється впливом карбоксильної групи в положєнні 3 на нуклеофільність N2 піразолу. Телурогалогєнування N-алкілпіразолів призвєло до неочікуваного результату. Так, дія телур діоксиду в надлишку галогєноводневої кислоти на N-пєнтинілпіразол-4-карбову кислоту за кімнатної температури утворює продукт стереосєлективної телуро-індукованої циклізації у вигляді цвітер-йону з чотиривалєнтним п'ятикоординованим телуром, що доведєно рентгєнструктурним дослідженням. Це перший приклад утворєння телуровмісного цвітер-йону методом електрорільної циклізації та запропоновано його механізм. Зміна способу генерації телуртетрабромїду з *in situ* на індивідуальний також не вплинув на склад і будову кінцевого продукту телуро-індукованої гетероциклізації N-пєнтинілпіразол-4-карбової 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 initial 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-пентинілпіразол-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., Лендел В. Г. Комплекс алілдіфенілгуанідину 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., Лендел В. Г. Арилтелурохлорування n-алілтїоаміду 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., Лендел В. Г. Синтез та бромовання 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 ОПВ:**

**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 ORCID 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-k3EAAAAAJ&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:**

## **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 ORCID 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:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Рассукана Юлія Вікторівна

2. Yuliia V. Rassukana

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

**Ідентифікатор ORCID 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:**

**Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Король Наталія Іванівна

2. Nataliia I. Korol

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

**Ідентифікатор ORCID 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:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кривов'яз Андрій Олександрович

2. Andrii O. Kryvovyz

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

**Ідентифікатор ORCID 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:**

## 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**

Юрченко Тетяна Анатоліївна

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



Юрченко Тетяна Анатоліївна