

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0826U001625

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 13-05-2026

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тимошенко Кирило Ігорович

2. Kyrylo I. Tymoshenko

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0009-0004-2503-9574

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту:

Спеціальність за освітою: 161 Хімічна технологія та інженерія

Місце роботи здобувача: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, 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 13606

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, 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: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.01

Тема дисертації:

1. Фотокаталітичні та мультикомпонентні методи одержання функціоналізованих похідних фероцену та амінопохідних ТГФ
2. Photocatalytic and multicomponent methods for the synthesis of functionalized ferrocene derivatives and amino-substituted THF derivatives.

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена синтезу гетероциклічних похідних фероцену та амінопохідних тетрагідрофурану. Гетероциклічні похідні фероцену виявляють різноманітну біологічну активність, а також можуть бути використані у якості сенсорів для виявлення катіонів важких металів. Незважаючи на достатньо велику кількість синтезованих похідних, такий відносно простий тип сполук, як фероценілзаміщені 1,4,5,6-тетрагідропіридазини, є невідомим в літературних джерелах. В даній роботі розроблено та оптимізовано метод синтезу 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів. У якості вихідних речовин використано доступний *p*-хлорбутаноїлфероцен та алкіл/арилпохідні гідазину. Для синтезу арилзаміщених 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів оптимальними умовами виявилось проведення реакції у метанолі. Виявлено, що

винятком є взаємодія *p*-хлорбутаноїлфероцену з 2,4-динітрофенілгідрaziном. Напрямок реакції залежав від застосування кислотного каталізатору (PTSA) або основи (триетиламін), що дозволило синтезувати, відповідно, як очікуваний 1,4,5,6-тетрагідропіридазин, так і суміш ациклічних продуктів *N*-алкілування 2,4-динітрофенілгідрaziну. У той же час, для синтезу алкілпохідних необхідне нагрівання реагентів у бензолі з насадкою Діна-Старка в присутності 10 моль% *n*Bu₄NBr. В більшості випадків у реакцію вступали алкілгідрaziни як з електродонорними, так і з електронакцепторними замісниками. В обох випадках в якості основи використано доступний натрій ацетат, виходи продуктів склали 33–71%. Оскільки незаміщений по атому нітрогену 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазин представляє велику цінність як вихідний синтон для подальшої трансформації, а за наведеними вище способами він не синтезується, то спеціально для синтезу такого продукту було розроблено іншу методику з використанням надлишку водного гідрзингідрату в середовищі ізопропанолу, завдяки якій вдалося синтезувати цільовий продукт з виходом 60%. Одержані продукти були охарактеризовані за допомогою ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії. Частина з одержаних продуктів була протестована на наявність протипухлинної активності. В межах дисертаційної роботи було досліджено можливості застосування фероценкарбоксальдегіду у синтезі гетероциклічних сполук. На відміну від інших арилальдегідів, фероценальдегід значно менш застосований у синтезі *N*, *O*, *S*-вмісних гетероциклів. Особливу увагу приділено мультикомпонентним реакціям, зокрема, реакції Біджинеллі та конденсаціям за участі малонодинітрилу. Реакція Біджинеллі проведена за участі фероценальдегіду, шестичленного кетосульфону та сечовини, тіосечовини та нітрогуанідину. Синтези проводилися в оцтовій кислоті при нагріванні, продукти виділені простим фільтруванням з подальшою промивкою етанолом з виходами 37–69%. Крім цього, синтезовано фероценілзаміщені похідні піримідину та піридину, виходячи з фероценкарбоксальдегіду, малонодинітрилу та, відповідно, з нітрогуанідину та тетралону в етанолі при каталізі NaOH. Встановлено, що в ряді випадків фероценкарбоксальдегід реагує подібно до інших ароматичних альдегідів. Виявлено, що у реакціях з основними каталізаторами побічним процесом є реакція Канніццаро. Показано межі застосування фероценкарбоксальдегіду у мультикомпонентних реакціях за відомих умов проведення синтезів. Крім того, продемонстровано можливість фотохімічного синтезу 2-фероценілбензімідазолу з використанням Метиленового синього в якості фотокаталізатора. Іншим важливим перетворенням в межах даної роботи є Pd-каталізоване фотохімічне амінування тетрагідрофурану з утворенням аміналей ТГФ. Даний клас сполук представляє інтерес у якості біологічноактивних речовин. Розроблено спосіб Pd-каталізованого фотохімічного амінування ТГФ, що передбачає реакцію незаміщеного ТГФ з аміном в присутності Pd(PPh₃)₄, PhBr та основи при опроміненні синім світлом з піковою довжиною хвилі 465 нм. Проведено оптимізацію умов синтезу. Показано, що найвищі виходи (до 71%) досягаються у випадку вторинних циклічних амінів. Було проведено ряд експериментів, направлених на з'ясування механізму реакції. Для підтвердження того, що фотоамінування є радикальним процесом, було проведено дослід з додаванням двох еквівалентів стабільного радикалу ТЕМПО. При цьому спостерігалось утворення продукту приєднання радикалу ТГФ до ТЕМПО за даними GCMS. Крім цього, було проведено експеримент для встановлення константи кінетичного ізотопного ефекту. Виходячи зі співвідношення виходів продуктів, встановлено, що константа кінетичного ізотопного ефекту складає 5.25. Наявність кінетичного ізотопного ефекту показує, що швидкістю лімітуючою стадією є розрив C–H зв'язку у молекулі ТГФ.

2. The dissertation work is devoted to the synthesis of heterocyclic derivatives of ferrocene and amino derivatives of tetrahydrofuran. Heterocyclic derivatives of ferrocene exhibit diverse biological activity and can also be used as sensors for the detection of heavy metal cations. Despite the rather large number of synthesized derivatives, such a relatively simple type as ferrocenyl-substituted 1,4,5,6-tetrahydropyridazines is unknown in the literature. In this work, a method for the synthesis of 3-ferrocenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazines has been developed and optimized. Available *p*-chlorobutanoylferrocene and alkyl/aryl derivatives of hydrazine were used as starting materials. For the synthesis of aryl-substituted 3-ferrocenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazines, the optimal conditions were found to be the reaction in methanol. It was found that the interaction of *p*-chlorobutanoylferrocene with 2,4-dinitrophenylhydrazine is a special case. The direction of the reaction depended on the use of an acid catalyst (PTSA) or a base (triethylamine), which allowed the synthesis, respectively, of both the expected 1,4,5,6-

tetrahydropyridazine and a mixture of acyclic products of N-alkylation of 2,4-dinitrophenylhydrazine. At the same time, for the synthesis of alkyl derivatives, it is necessary to heat the reagents in benzene with a Dean-Stark trap in the presence of 10 mol% nBu₄NBr. In most cases, alkylhydrazines with both electron-donating and electron-withdrawing substituents reacted. In both cases, available sodium acetate was used as the base, and the product yields were 33-71%. Since 3-ferrocenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazine, unsubstituted at the nitrogen atom, is of great value as a starting synthon for further transformation, and it is not synthesized by the above methods, another method was developed specifically for the synthesis of such a product using an excess of aqueous hydrazine hydrate in an isopropanol medium, thanks to which it was possible to synthesize the target product with a yield of 60%. The obtained products were characterized using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Some of the obtained products were tested for antitumor activity. Within the framework of the dissertation work, the possibilities of using ferrocenecarboxaldehyde in the synthesis of heterocyclic compounds were investigated. Unlike other arylaldehydes, ferrocenecarboxaldehyde is much less used in the synthesis of N, O, S-containing heterocycles. Special attention is paid to multicomponent reactions, in particular, the Biginelli reaction and condensations involving malonodinitrile. The Biginelli reaction was carried out with the participation of ferrocenecarboxaldehyde, a six-membered ketosulfone and urea, thiourea and nitroguanidine. The syntheses were carried out in acetic acid under heating, the products were isolated by simple filtration with subsequent washing with ethanol with yields of 37-69%. In addition, ferrocenyl-substituted derivatives of pyrimidine and pyridine were synthesized, starting from ferrocenecarboxaldehyde, malonodinitrile and, respectively, from nitroguanidine and tetralone in ethanol under NaOH catalysis. It was found that in some cases ferrocenecarboxaldehyde reacts similarly to other aromatic aldehydes. It was found that in reactions with basic catalysts the Cannizzaro reaction is a side process. The limits of the application of ferrocenecarboxaldehyde in multicomponent reactions under known synthesis conditions are shown. In addition, the possibility of photochemical synthesis of 2-ferrocenylbenzimidazole using Methylene Blue as a photocatalyst is demonstrated. Another important transformation within the scope of this work is the Pd-catalyzed photochemical amination of tetrahydrofuran with the formation of THF amins. This class of compounds is of interest as biologically active substances. A method for Pd-catalyzed photochemical amination of THF was developed, which involves the reaction of unsubstituted THF with an amine in the presence of Pd(PPh₃)₄, PhBr and a base under irradiation with blue light with a peak wavelength of 465 nm. The synthesis conditions were optimized. It was shown that the highest yields (up to 71%) are achieved in the case of secondary cyclic amines. A number of experiments were conducted on the reaction mechanism. To confirm that photoamination is a radical process, an experiment was conducted with the addition of two equivalents of the stable TEMPO radical. In this case, the formation of the addition product of the THF radical to TEMPO was observed according to GCMS data. In addition, an experiment was conducted to determine the kinetic isotope effect constant. Based on the ratio of product yields, it was found that the kinetic isotope effect constant is 5.25. The presence of the kinetic isotope effect shows that the rate-limiting step is the cleavage of the C-H bond in the THF molecule.

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: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Tymoshenko K. I.; Palchykov V. A. Fused chiral azaheterocycles based on monosubstituted ferrocenes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2024, 60(5/6), 212-215. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-024-03322-2> (Web of Science, Scopus – 4-й квартиль).

- 2. Tymoshenko K. I.; Shishkina S. V.; Palchykov V. A. Ferrocene-containing tetrahydropyridazines via domino chemistry. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1337, 142145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142145> (Web of Science, Scopus – 2-й кuartиль).
- 3. Tymoshenko K. I.; Palchykov V. A. Harnessing ferrocenecarboxaldehyde in multicomponent reactions for the synthesis of bioactive heterocyclic ferrocenes. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2025, 33(3), 570–578. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i3.336225> (Web of Science, Scopus – 4-й кuartиль).
- 4. Тимошенко К.І., Пальчиков В.О. Спосіб синтезу 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів (пат. UA157879U Україна: C07D 247/00. № u 2024 01005; заявл. 27.02.2024; опубл. 11.12.2024, Бюл. № 50. 5 с.)
- 5. Синтез гетероциклічних сполук на основі фероценоальдегіду / К.І. Тимошенко, В.О. Пальчиков XXVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос» (Дніпро, 16–18 квітня 2025 р.), с. 350. URL: https://spacehuman.org.ua/uploads/source/conference_27/sbornik2025.pdf
- 6. Синтез фероценовмісних тетрагідропіридазинів / К.І. Тимошенко, В.О. Пальчиков XXIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпро, 19–22 травня 2025 р.), с. 58. URL: https://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/2025/materiali_konferentciy/14.pdf
- 7. Pd-catalyzed direct visible light-induced amination of tetrahydrofurane using bromobenzene as sacrificial HAT reagent / К.І. Tymoshenko, Ishida N., V.A. Palchykov Матеріали XXVI Української конференції з органічної та біоорганічної хімії. М 341 (Ужгород, 16–20 вересня 2024 р.) – Ужгород: Ужгородський національний університет, 2024. – Д-50. URL: https://drive.google.com/file/d/1kMXxNvgRmm7_b4vLvhip-Ph87SqAVEZ/view
- 8. Reaction of chlorobutanoylferrocene with 2,4-dinitrophenylhydrazine / К.І. Tymoshenko, V.A. Palchykov VII International (XVII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 19–21, 2024, Vinnytsia. – 2024. – P. 97. URL: https://drive.google.com/file/d/1iW5iddTMOOr0yM42_5cnbdccrrq6uSrwu/view
- 9. Synthesis of a ferrocene-based 1,4,5,6-tetrahydropyridazines / К.І. Tymoshenko, V.A. Palchykov VI International (XVI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 21–23, 2023, Vinnytsia. – 2023. – P. 63. URL: https://drive.google.com/file/d/1ZwPJJDEGnzb_BwrhocHfgM9CgoCnr450/view
- 10. Ferrocenyl compounds in the photochemical reactions / К.І. Tymoshenko, O.V. Hurko, V.A. Palchykov Modern scientific and technical research in the context of linguistic space (in English). – Dnipro, Ukraine. – 2023. – P. 65–68. URL: <https://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/2023/materiali%20konf/Сучасні%20науково-технічні%20дослідження.pdf>

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

1. Тимошенко К.І., Пальчиков В.О. Спосіб синтезу 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів (пат. UA157879U Україна: C07D 247/00. № u 2024 01005; заявл. 27.02.2024; опубл. 11.12.2024, Бюл. № 50. 5 с.)

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами: 0122U001220 0125U001851

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пальчиков Віталій Олександрович

2. Vitalii O. Palchykov

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3748-4566

Додаткова інформація: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=10139119000>

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, 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. Задорожній Павло Вікторович
2. Pavlo V. Zadorozhnyi

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-0980-3403

Додаткова інформація: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56560170200>;
<https://www.webofscience.com/wos/author/record/47340204>;
<https://scholar.google.com/citations?user=zGFJUPsAAAAJ&hl=ru>

Повне найменування юридичної особи: Український державний університет науки і технологій

Код за ЄДРПОУ: 44165850

Місцезнаходження: вул. Лазаряна, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сливка Юрій Іванович
2. Yurii I. Slyvka

Кваліфікація: д. х. н., професор, с.д., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2751-2543

Додаткова інформація: Scopus Author ID 7801691096; Web of Science Researcher ID: L-9334-2017;
<https://scholar.google.com.ua/citations?user=ec0M5nkAAAAJ>

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:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Коваленко Сергій Іванович

2. Serhii I. Kovalenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-8017-9108

Додаткова інформація: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55423997600>

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Аніщенко Андрій Олександрович

2. Andriy O. Anishchenko

Кваліфікація: к.х.н., доц., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-5437-9499

Додаткова інформація: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701771260>

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

