Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0526U000163

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 28-05-2026

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Михайличенко Сергій Сергійович
2. Serhii S. Mykhailychenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-2922-7933

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.03

Назва наукової спеціальності: Органічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 25-06-2026

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: 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:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.217.01

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:

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, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.21.11, 31.21.27, 31.21.29, 31.21.29.13

Тема дисертації:

1. Поліфтороалкантіоаміди: нові аспекти реакційної здатності та напрямки застосування в синтезі фтороорганічних сполук

2. Polyfluoroalkanethioamides: new aspects of reactivity and directions of application in the synthesis of organofluorine compounds

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена дослідженню хімії поліфторованих тіоамідів та пошуку нових шляхів їхнього застосування в синтезі фтороорганічних сполук. Систематично вивчено нові аспекти реакційної здатності поліфтороалкантіоамідів щодо реагентів різної природи – електрофілів і нуклеофілів, а також у реакціях (3+2)- та (4+2)-циклоприєднання. Серед використаних електрофілів – алкілуючі та ацилюючі агенти, ароматичні альдегіди, метилвінілкетон і етилакрилат. Знайдено невідому раніше каскадну гетероциклізацію N-монозаміщених перфтороалкантіоамідів з метилбромоацетатом під дією 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ену, що стало основою для розробки підходу до синтезу нових фторовмісних естерів тіазолідин-, тіазолін- і тіазол-5-карбонових кислот. Детально вивчено закономірності перебігу реакцій первинних

поліфтороалкантіоамідів з ацилхлоридами. Вперше виявлено здатність N-ацильованих тіоамідів, які містять трифторометильну групу, до димеризації, в результаті якої утворюються нові сполуки – амінозаміщені біс(трифторометил)1,3-дитіетани. У реакціях фторованих тіоамідів з хлороангідридами ароматичних карбонових кислот одержано сполуки нового типу – діацильовані похідні α-амінодисульфідів. Взаємодією незаміщених поліфтороалкантіоамідів з ароматичними альдегідами в присутності етерату трифториду бору отримано фторовані біс(N-тіоацил)аміналів. Знайдено нове перетворення цих сполук під дією ацетилхлориду і надлишку піридину, що стало основою нового методу синтезу 2-арилзаміщених 4,5-біс(поліфтороалкіл)імідазолів. Реакціями первинних поліфторованих тіоамідів з метилвінілкетоном і етилакрилатом у присутності етерату трифториду бору синтезовано нові фторовані похідні 1,3-тіазину – 2-поліфтороалкіл-4-метил-5,6-дигідро-4H-1,3-тіазин-4-оли і 2-етокси-2-поліфтороалкіл-1,3-тіазинан-4-они. Знайдено, що незаміщені поліфтороалкантіоаміди є м'якими тіоацилюючими реагентами, здатними вступати у реакцію переамідування з алкіламінами, естерами α-амінокислот та дипептидів. Одержано нові N-тіоацильовані похідні α-амінокислот в оптично активній формі. Розроблено новий підхід до синтезу фторованих тіопептидів, що містять тіоамідні угруповання та дифторометильні групи в основному пептидному ланцюзі. Підхід ґрунтується на реакції продуктів тіонування первинних амідів фторованих дикарбонових кислот з естерами дипептидів. Вперше вивчено реакції поліфторованих тіоамідів з фосфоровмісними нуклеофілами. На основі взаємодії N,N-дизаміщених поліфтороалкантіоамідів з триалкілфосфітами розроблено новий метод синтезу фторованих α-амінофосфонатів. Встановлено, що реакції N,N-дизаміщених тіоамідів з трис(діетиламіно)фосфіном в залежності від довжини поліфтороалкільного ланцюга в молекулі субстратів приводять до утворення фторованих інамінів або амідів 2,3,4,4,5,5-гексафторопент-2-ентіокарбонової кислоти. За результатами квантово-хімічного дослідження представлено теоретичне обґрунтування отриманих експериментальних даних та запропоновано найбільш ймовірний механізм виявлених перетворень. Вперше досліджено хімічну поведінку поліфтороалкілзаміщених тіоамідів у реакціях (3+2)- та (4+2)-циклоприєднання, що дозволило здійснити цілеспрямоване конструювання функціонально-заміщених похідних різноманітних гетероциклічних систем. Створено нові методи синтезу 5-поліфтороалкіл-1,3-тіазолідинів, 4-поліфтороалкіл-1,3-дитіоланів та фторованих 1,3,4-тіадіазолінів. Вперше показано, що N,N-дизаміщені поліфторалкантіоаміди реагують з діазометаном з утворенням раніше невідомих фторованих похідних тіїрану. Десульфурування останніх трифенілфосфіном приводить до утворення 1-(поліфторалкіл)енамінів. Знайдені нові перетворення синтезованих тіїранів та енамінів на 2,5-біс(поліфтороалкіл)-1,4-діоксани під дією м-хлоропероксибензойної кислоти. Описано перші приклади реакції гетеро-Дільса–Альдера між поліфтороалкантіоамідами та 2,3-диметил-1,3-бутадієном, яка відбувається за умов контрольованого мікрохвильового опромінення і приводить до утворення нових фторованих похідних 3,6-дигідро-2H-тіопірану.

2. The dissertation is devoted to the study of the chemistry of polyfluorinated thioamides and the search for new ways of their application in the synthesis of organofluorine compounds. New aspects of the reactivity of polyfluoroalkanethioamides towards reagents of various types – electrophiles, nucleophiles, as well as in (3+2)- and (4+2)-cycloaddition reactions have been systematically studied. The electrophiles employed include alkylating and acylating agents, aromatic aldehydes, methyl vinyl ketone, and ethyl acrylate. A previously unknown cascade heterocyclization of N-monosubstituted perfluoroalkanethioamides with methyl bromoacetate under the action of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene was discovered, forming the basis for the approach to new fluorine-containing esters of thiazolidine-, thiazoline-, and thiazole-5-carboxylic acids. The regularities governing the reactions of primary polyfluoroalkanethioamides with acyl chlorides were studied in detail. N-Acylated thioamides bearing a trifluoromethyl group were found, for the first time, to undergo dimerization, yielding novel amino-substituted bis(trifluoromethyl)-1,3-dithietanes. Reactions of fluorinated thioamides with aromatic acid chlorides afforded a new type of compounds – diacylated derivatives of α-aminodisulfides. The interaction of unsubstituted polyfluoroalkanethioamides with aromatic aldehydes in the presence of boron trifluoride etherate gave fluorinated bis(N-thioacyl)aminals. A new transformation of these compounds under the action of acetyl chloride and excess pyridine was discovered, providing a novel route to 2-aryl-substituted 4,5-bis(polyfluoroalkyl)imidazoles.

Reactions of primary polyfluorinated thioamides with methyl vinyl ketone and ethyl acrylate in the presence of boron trifluoride etherate afforded new fluorinated 1,3-thiazine derivatives – 2-polyfluoroalkyl-4-methyl-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-4-ols and 2-ethoxy-2-polyfluoroalkyl-1,3-thiazinane-4-ones. Unsubstituted polyfluoroalkanethioamides were shown to act as mild thioacylating reagents, undergoing transamidation with alkylamines, esters of □-amino acids, and dipeptides. New N-thioacylated derivatives of □-amino acids were obtained in optically active form. A novel approach to the synthesis of fluorinated thiopeptides, incorporating thioamide moieties and difluoromethyl groups within the main peptide chain, was developed based on the reaction of thionation products of primary amides of fluorinated dicarboxylic acids with dipeptide esters. The reactions of polyfluorinated thioamides with phosphorus-containing nucleophiles have been investigated for the first time. A new method for the synthesis of fluorinated □-aminophosphonates was developed based on the interaction of N,N-disubstituted polyfluoroalkanethioamides with trialkyl phosphites. Reactions of N,N-disubstituted thioamides with tris(diethylamino)phosphine were found to give either fluorinated enamines or amides of 2,3,4,4,5,5-hexafluoropent-2-enethiocarboxylic acid, depending on the length of the polyfluoroalkyl chain. Quantum chemical calculations provided theoretical basis for the experimental findings and supported the most probable reaction mechanisms. For the first time, the chemical behavior of polyfluoroalkyl-substituted thioamides in (3+2)- and (4+2)-cycloaddition reactions was explored, enabling the construction of functionally substituted derivatives of diverse heterocyclic systems. New methods were developed for the synthesis of 5-polyfluoroalkyl-1,3-thiazolidines, 4-polyfluoroalkyl-1,3-dithiolanes, and fluorinated 1,3,4-thiadiazolines. N,N-disubstituted polyfluoroalkanethioamides were shown to react with diazomethane, affording previously unknown fluorinated thiirane derivatives. Desulfurization of the latter with triphenylphosphine gave 1-(polyfluoroalkyl)enamines. Novel transformations of the synthesized thiiranes and enamines into 2,5-bis(polyfluoroalkyl)-1,4-dioxanes under the action of m-chloroperoxybenzoic acid were also discovered. The first examples of hetero-Diels–Alder reactions between polyfluoroalkanethioamides and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene have been reported. These reactions proceed under controlled microwave irradiation and afford new fluorinated derivatives of 3,6-dihydro-2H-thiopyran.

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: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- 1. Mikhailichenko, S. S.; Bouillon, J.-P.; Besson, T.; Shermolovich, Yu. G. First Synthesis of 2-Aminosubstituted-2-Perfluoroalkyl-3,6-Dihydro-2H-Thiopyrans by Hetero-Diels–Alder Reactions of Fluorinated Thioamides under Microwave Heating. Tetrahedron Letters 2010, 51 (6), 990–993. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.12.064
- 2. Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Shermolovich, Yu. G. Reaction of N,N-Disubstituted Perfluoroalkanethioamides with Trialkyl Phosphites. A New Method for the Synthesis of Polyfluorinated □-Aminophosphonates. Tetrahedron Letters 2011, 52 (37), 4788–4791. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.07.037
- 3. Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Shermolovich, Yu. G. Acylation of Primary Polyfluoroalkanethioamides. Journal of Fluorine Chemistry 2012, 140, 76–81. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.05.008
- 4. Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Rusanov, E. B.; Shermolovich, Yu. G. Synthesis of Fluorine-Containing 1,3-Thiazine Derivatives from Primary Polyfluoroalkanethioamides. Journal of Fluorine Chemistry 2014, 168, 105–110. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.09.006

- 5. Rozhenko, A. B.; Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Shermolovich, Yu. G.; Leszczynski, J. Intermediate Carbene Formation in the Reaction of Thioamides with Phosphorus (III) Derivatives: Quantum Chemical Investigation. International Journal of Quantum Chemistry 2014, 114 (4), 241–248. https://doi.org/10.1002/qua.24546
- 6. Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Rusanov, E. B.; Shermolovich, Yu. G. Synthesis of 2-Aryl-4,5-Bis(Polyfluoroalkyl)Imidazoles from Polyfluoroalkanethiocarboxylic Acid Amides. Chemistry of Heterocyclic Compounds 2015, 51 (2), 128–132. https://doi.org/10.1007/s10593-015-1669-6
- 7. Mykhaylychenko, S. S.; Siryi, S. A.; Pikun, N. V.; Shermolovich, Yu. G. Synthesis of 5-(Polyfluoroalkyl)-1,3-Thiazolidines from Polyfluoroalkanethiocarboxylic Acid Derivatives. Chemistry of Heterocyclic Compounds 2015, 51 (9), 861–864. https://doi.org/10.1007/s10593-015-1787-1
- 8. Pikun, N. V.; Mykhaylychenko, S. S.; Kulik, I. B.; Shermolovich, Yu. G. Primary Polyfluoroalkanethioamides as Mild Thioacylating Reagents for Alkyl Amines and □-Amino Acid Esters. Journal of Fluorine Chemistry 2016, 185, 86–90. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.03.005
- 9. Mykhaylychenko, S. S.; Pikun, N. V.; Rusanov, E. B.; Rozhenko, A. B.; Shermolovich, Yu. G. Synthesis of 2-Polyfluoroalkyl-2,3-Dihydro-1,3,4-Thiadiazoles via Regioselective [3+2] Cycloaddition of Nitrile Imines to Polyfluoroalkanethioamides. Chemistry of Heterocyclic Compounds 2017, 53 (11), 1268–1276. https://doi.org/10.1007/s10593-018-2199-9
- 10. Pikun, N. V.; Mykhaylychenko, S. S.; Shermolovich, Yu. G. The Synthesis of Fluorine-Containing Endothiopeptide Analogs by the Reaction of Perfluorinated Dithiocarboxylic Acids Amides with Esters of □-Amino Acids and Dipeptides. Arkivoc 2018, 2018 (3), 36–44. https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.305
- 11. Mykhaylychenko, S. S.; Markitanov, Y. N.; Rudenko, T. V.; Rusanov, E. B.; Shermolovich, Yu. G. Synthesis of 4-Polyfluoroalkyl-1,3-Dithiolanes via [3+2] Cycloaddition of Thiocarbonyl Ylide to Polyfluoroalkanethioamides. Chemistry of Heterocyclic Compounds 2019, 55 (2), 189–192. https://doi.org/10.1007/s10593-019-02438-0
- 12. Utecht-Jarzyńska, G.; Mykhaylychenko, S. S.; Rusanov, E. B.; Shermolovich, Yu. G.; Jasiński, M.; Mlostoń, G. Highly Fluorinated 2,3-Dihydro-1,3,4-Thiadiazole Derivatives via [3+2]-Cycloadditions of Tertiary Thioamides with Nitrile Imines Derived from Trifluoroacetonitrile. Journal of Fluorine Chemistry 2021, 242, 109702. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109702
- 13. Shermolovich, Yu. G.; Khyzhan, A. I.; Rusanov, E. B.; Mazepa, A. V.; Rakipov, I. M.; Mykhaylychenko, S. S. Reaction of N,N□Disubstituted Polyfluoroalkanethioamides with Diazomethane: Entry to New Thiirane Derivatives. European Journal of Organic Chemistry 2021, 2021 (47), 6524–6529. https://doi.org/10.1002/ejoc.202001104
- 14. Rozhenko, A. B.; Horbenko, Y. S.; Kyrylchuk, A. A.; Zarudnitskii, E. V.; Mykhaylychenko, S. S.; Shermolovich, Yu. G.; Grafov, A. V. Stable Carbenes as Structural Components of Partially Saturated Sulfur-Containing Heterocycles. Molecules 2022, 27 (5), 1458. https://doi.org/10.3390/molecules27051458
- 15. Mykhaylychenko, S. S.; Shishkina, S. V.; Rusanov, E. B.; Shermolovich, Yu. G. One-Pot Cascade Synthesis of Fluorinated Thiazolidine-, Thiazoline- and Thiazole-5-Carboxylic Acid Esters from N-Monosubstituted Perfluoroalkanethioamides. Journal of Fluorine Chemistry 2025, 283–284, 110433. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2025.110433

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

Соціально-економічна спрямованість: пошук нових шляхів використання поліфторованих тіоамідів в синтезі фтороорганічних сполук та дослідження нових аспектів реакційної здатності поліфтороалкантіоамідів щодо реагентів різної природи – електрофілів і нуклеофілів, – а також у реакціях (3+2)- та (4+2)- циклоприєднання.

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0110U004994, 0112U000016, 0115U004727, 0120U104860, 0121U112164

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шермолович Юрій Григорович

2. Yuriy G. Shermolovych

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.03, 02.00.08

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2242-873X

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:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Герус Ігор Іванович

2. Igor I. Gerus

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-5086-9466

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, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

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, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Харченко Олександр Васильович

2. Oleksandr V. Kharchenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-4794-0895

Додаткова інформація: https://scholar.google.com.ua/citations?user=07WFOwgAAAAJ&hl=ua

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

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Онисько Петро Петрович

2. Petro Onysko

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6137-2778

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:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Костюк Олександр Миколайович
2. Oleksandr Kostyuk

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4326-4968

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:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ягупольський Юрій Львович
2. Yurii L. Yahupolskyi

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-5179-4096

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:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Вовк Михайло Володимирович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Вовк Михайло Володимирович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Курдюкова Ірина Володимирівна
Реєстратор	Юрченко Тетяна Анатоліївна
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна

