

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувач ступеня доктора філософії Тимошенко Кирило Ігорович, 1999 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2022 році Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія, працює молодшим науковим співробітником в НДІ хімії та геології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України, виконав акредитовану освітньо-наукову програму Хімія.

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро від 29 квітня 2026 року № 132, у складі:

Голови разової

спеціалізованої вченої ради – Андрій ВИШНІКІН, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Рецензентів -

Андрій АНЩЕНКО, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної, органічної і неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Сергій КОВАЛЕНКО, доктор фармацевтичних наук, професор, головний науковий співробітник НДІ хімії та геології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Офіційних опонентів -

Павло ЗАДОРЖНИЙ, кандидат хімічних наук, доцент, декан факультету фармації та біотехнології Українського державного університету науки і технологій, ННІ Українського державного хіміко-технологічного університету.

Юрій СЛИВКА, доктор хімічних наук, старший дослідник, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

На засіданні «30» червня 2026 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки Тимошенку Кирилу Ігоровичу на підставі публічного захисту дисертації «Фотокаталітичні та мультикомпонентні методи одержання функціоналізованих похідних фероцену та амінопохідних ТГФ» за спеціальністю 102 Хімія.

Дисертацію виконано у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро.

Науковий керівник Віталій ПАЛЬЧИКОВ, доктор хімічних наук, професор, директор НДІ хімії та геології, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису.

Здобувач має 10 наукових публікацій за темою дисертації, з них 3 статті опубліковані у фахових виданнях, включених до наукометричної бази Scopus, 1 патент на корисну модель, 6 тез доповідей на конференціях.

Статті за темою дисертації у виданнях, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science:

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 кuartиль**).

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**).

Патент на корисну модель за темою дисертації:

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.).

Тези наукових доповідей за темою дисертації:

1. Синтез гетероциклічних сполук на основі фероценальдегіду / 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

2. 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

3. Pd-catalyzed direct visible light-induced amination of tetrahydrofuran 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_b4vLvhpip-PH87SqAVEZ/view

4. 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_5cnbdccrrq6uSrww/view

5. 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_BwrboCHfgM9CgoCnr450/view

6. 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>

У дискусії взяли участь (голова, рецензенти, офіційні опоненти, інші присутні) та висловили зауваження:

Вишнікін Андрій Борисович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Зауважень немає.

Сливка Юрій Іванович, доктор хімічних наук, старший дослідник, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

При детальному ознайомленні із дисертаційною роботою можна сформулювати наступні зауваження та побажання:

1. При оптимізації умов синтезу сполуки **74a** автор зазначає, що збільшення кількості основи (NaOAc) від 3 до 8 екв. є недоцільним, оскільки це не веде до зростання виходу кінцевого продукту. Однак уже для синтезу **74b** та **74c** чомусь використовує 4 еквіваленти основи. Також незрозуміло, чому для можливого досягнення більшого виходу цільових продуктів не збільшено час кип'ятіння із 16 год., наприклад, до 24 год. чи 30 год., адже результати в таблиці 2.2 підкреслюють, що збільшення часу синтезу **74e** із 8 до 24 год. збільшує вихід майже удвічі. Чи робилися спроби проаналізувати речовини, які залишилися у розчині після осадження цільових продуктів **74a-c**, можливо в ньому якраз залишались розчинні продукти сполучення γ -хлоркетону із арилгідразином, по аналогії із **75** та **76**?

2. Можливо, що при синтезі відповідних 1-алкіл- чи 1-арил-3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів, доцільніше було спочатку одержати 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазин **77**, синтез якого є доволі простим і без застосування додаткових каталізаторів, а вже в подальшому одержувати з добрими виходами 1-алкільні чи 1-арильні похідні із відповідних галогенідів, які є значно дешевшими прекурсорами ніж їх гідразини.

3. Привертає до себе увагу досить велике значення кінцевих факторів достовірності ($R_1 = 0.1371$, $wR_2 = 0.3772$) при рентгеноструктурному аналізі структури сполуки **74f** методом монокристала. Можливо при уточненні моделі не враховані певні явища, наприклад двійникування кристалу чи можливе розвпорядкування певних структурних фрагментів, або сполука погано кристалізується, що не дозволяло вибрати кращий кристал для РСА. Також було б добре проаналізувати можливі міжмолекулярні взаємодії у структурі, наприклад $\pi \dots \pi$ чи $H \dots \pi$ -взаємодії між фероценільними фрагментами, а також подати геометричні характеристики молекули (довжини зв'язків та валентні кути) у структурі.

4. Автором синтезовано серію 1-алкіл-3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів **74f-v**, однак, чомусь біологічна активність вивчалась вибірково для деяких із них.

5. У роботі в реакцію Біджинеллі фероценальдегіду із кетосульфоном **78** було введено нітрогуанідин та тіосечовину для одержання сполук **81.1** та **79**, відповідно. Цікаво чи робились спроби використати у цій реакції сам гуанідин або його алкільні похідні.

6. Обговорюючи запропонований механізм фотохімічного амінування ТГФ автор зазначає, що отримана проміжна сполук $Ph \cdot LnPd(I)Br$ реагує з тетрагідрофураном шляхом відщеплення протону з утворенням PhH . Однак на схемі 4.1.2. Фотохімічне амінування ТГФ, окрім основного продукту та побічного (карбамату) зображено дифеніл, але не бензол. Можливо для уникнення утворення побічного карбамату, слід було у всіх випадках зупинитись на використанні основи - K_3PO_4 , а не Cs_2CO_3 , адже як показано в табл 4.1, вихід цільового продукту зовсім не залежить від того, яку із цих двох основ використано.

7. Було б добре для кращого сприйняття розділити назви схем та таблиць, а також назви розділів від попередніх чи наступних абзаців з текстом одним додатковим рядком, як

це зазвичай прийнято робити. Напевно такі схеми як 3.1.10, 3.1.11 чи 3.1.13 краще було б назвати по-іншому, адже на них зображено лише очікувану взаємодію, якої насправді не підтверджено за результатами дослідження. Недоречно зазначена назва схеми 4.1.1. Біологічноактивні сполуки з ТГФ фрагментом, оскільки на ній зображені також і похідні оксану.

Зазначені зауваження в цілому не впливають на високу позитивну оцінку роботи, яка є вагомим, дуже змістовним і актуальним завершеним науковим дослідженням.

Задорожній Павло Вікторович, кандидат хімічних наук, доцент, декан факультету фармації та біотехнології Українського державного університету науки і технологій, ННІ Українського державного хіміко-технологічного університету.

За відсутності принципових зауважень до дисертаційної роботи Тимошенка К.І. слід відзначити окремі недоліки та дискусійні моменти, які переважно мають редакційний або уточнювальний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку проведеного дослідження:

1. У змісті дисертації (с. 12) відсутній підпункт 2.2 «Особливості протікання реакцій та підтвердження будови продуктів», який наявний у тексті роботи.

2. Третій розділ дисертації складається лише з одного підпункту – 3.1 «Синтез гетероциклічних сполук на основі фероценкарбальдегіду». Вважаю, що у такому випадку поділ розділу на підрозділи видається не зовсім доцільним з точки зору структурування матеріалу.

3. На сторінці 55 наведено зображення молекулярної структури сполуки **74f**, отримане методом рентгеноструктурного аналізу. Водночас у тексті дисертації відсутнє обговорення особливостей її просторової будови та основних результатів проведеного дослідження.

4. Для підтвердження будови синтезованих сполук автор широко використовує дані мас-спектрометрії. Проте, незважаючи на наведення окремих мас-спектрів у тексті роботи, обговорення можливих шляхів фрагментації та інтерпретація основних піків для досліджуваних сполук відсутні, що могло б додатково посилити доказову базу структурних досліджень.

Коваленко Сергій Іванович, доктор фармацевтичних наук, професор, головний науковий співробітник НДІ хімії та геології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Незважаючи на загалом високий рівень дисертаційної роботи та її певний науковий та практичний внесок, у роботі все ж таки зустрічаються невеликі вирази, граматичні та дидактичні помилки. Хотілося також вказати автору на *ряд зауважень* та задати *деякі питання*.

1. *по-перше*, бажано після розділів 2, 3 та 4 написати висновки;

2. *по-друге*, літературний огляд, на мою думку, є неструктурований. Тобто, він виглядав би набагато логічніше та зрозуміліше, якби автор його структурував по вихідним сполукам, наприклад, синтез на основі фероценкарбальдегіду, ацетилфероцену та його заміщених, фероценокарбонових кислот та їх заміщених, окремо показав мільтикомпонентні реакції і т.д. Окрім того, огляд містить граматичні та стилістичні помилки, на схемах не завжди вказані виходи продуктів тощо.

3. *крім того*, не зрозуміло, чому у розділі 2 автор почав розробку методики синтезу 3-фероценіл-1,4,5,6-тетрагідропіридазинів з 4-хлорбутаноїлфероцену та фенілгідазину, а не безпосередньо з гідазингідрату. Дана методологія дозволила б додатково дослідити реакційну здатність незаміщеного 3-фероценіл-1,4,5,6-

тетрагідропіридазину по відношенню електрофілів (галогеналкани, ангідриди кислот, ізоціанати, ізотіоціанати та інші), розробити альтернативні методи синтезу, розширити комбінаторну хімічну бібліотеку, за рахунок введення подовжених алкільних заміщених, бензильних та ацильних заміщених, карбаматів, сечовин тощо;

4. враховуючи механізм реакції взаємодії 4-хлорбутаноїлфероцену із гідразинами (схема 2.2.1) та Ваше ствердження, що наявність електронодонорних чи електроно-акцепторних замісників у ланцюгу гідразинів в більшості випадків не перешкоджає протіканню реакції, поясніть, які все ж таки, продукти реакції утворюються при взаємодії вихідної сполуки з гідразинами та гідрازیдами, які наведені у додатку А (схема А1)?

5. в продовження питання, тоді не зрозуміло чому Вами не проведено спробу посилення електрофільних властивостей атому Карбону біля атому Хлору у 4-хлорбутаноїл-фероцену шляхом додавання натрію йодиду (реакція Фінкельштейна)? На мою думку, даний процес дозволив розширити список похідних гідразину, які б приймали участь у реакції, змінив би її швидкість та тривалість?

6. за Вашим ствердженням кетосульфон веде себе як метиленактивна сполука у реакції Біджінеллі (схема 3.1.5), тоді не зрозуміла його поведінка у реакціях наведених на схемах 3.1.10 та 3.1.11. Чим Ви це пояснюєте?

7. хотілось почути, чому у розділі 4 Ви не обговорюєте переваги реакції фотоамінування ТГФ у порівнянні термічною активацією або каталізом, не вказуєте на його обмеження, наводите спектральні дані тільки для 5 сполук у експериментальній частині із 12 синтезованих (Схема 4.1.3), не приділяєте увагу оптимізації фотоамінування ТГФ амінами фероценового ряду (тільки для одної сполуки тривалість реакції подовжена до 72 годин, а для інших).

8. крім того, поясніть чому при проведенні реакції фотоамінування ТГФ амінами фероценового ряду в якості основи Ви використовували калію фосфат, а не цезію карбонат, як у випадку «класичних» амінів. На Вашу думку це не являється ключовим фактором для реалізації реакції.

9. в розділі 5, автор не зробив віднесення сигналів протонів у ^1H ЯМР-спектрах.

Зазначені вище зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи та не знижують її цінність та достовірність.

Аніщенко Андрій Олександрович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

В цілому принципових зауважень до роботи не має. Щодо змісту дисертації є такі уточнення та зауваження.

1. Як можна зрозуміти зі змісту розділу II, для взаємодії з γ -хлорбутаноїлфероценом гідразини використовувалися у вигляді солей (гідрохлоридів), в той самий час в експериментальній частині автор вказує, що використовуються саме гідразини? Я так розумію, що у вигляді основи. Крім того, фактично автор пропонує два принципово відмінних варіанта перебігу цієї взаємодії. З використанням межфазного каталізатору, або без. Таким чином стає не дуже зрозумілим чи є це вирішальним чинником, чи вирішальним чинником є вплив розчинника. Також цікаво чи проводилися дослідження перебігу взаємодії за умови відсутності інертної атмосфери.

2. Також, до дискусійних положень можна віднести запропонований автором механізм взаємодії γ -хлорбутаноїлфероцену з гідразинами. Автор стверджує, що ця взаємодія є двостадійним процесом з утворенням гідразону з наступною гетероциклізацією в тетрагідропіридазин. Але ж ніде в обговоренні експериментальних даних не зустрічається

виділення відповідного гідразону. В той самий час автором при взаємодії γ -хлоробутаноїлфероцену з 2,4-динітрофенілгідрaziном було отримано суміш продуктів алкілування гідразинів. Звісно такий напрямок є маловірогідним, але ж принаймні несиметричний гідразин – продукт алкілування може розглядатися, як вихідна сполука для гетероциклізації в тетрагідропіридазин.

3. Автор дуже докладно викладає матеріал, але деякі моменти залишаються не висвітленими. Так на мій погляд варто було би надати методики отримання ключових сполук: γ -хлоробутаноїлфероцену та фероценілкарбальдегіду.

4. Як можна зрозуміти з експериментальної частини, під час отримання аміно-похідних ТГФ не використовуються складні дорогі реагенти. Чи були спроби провести реакцію в значно більшому масштабі і виділити продукт амінування перегонкою?

5. Хочу відзначити певні незначні недоліки в оформленні, так згідно правил Української мови треба писати - « γ -хлоробутаноїлфероцен», замість « γ -хлоробутаноїлфероцен». В тексті дисертації автором приводиться багато ЯМР спектрів з віднесенням піків до певних елементів будови, разом з тим є багато спектрів без віднесення.

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» немає.


На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Тимошенку Кирилу Ігоровичу ступінь/ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради




(підпис)


(власне ім'я та прізвище)