Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0822U100172

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-01-2022

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чудак Денис Михайлович
2. Chudak Denys Mykhailovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 29-12-2021

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61022, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 64.051.042

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61022, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61022, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 61.69.37

Тема дисертації:

1. Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами
2. Conductive Radical-Cation Salts of Fulvalens with Complex Metal-Anions

Реферат:

1. Дисертація присвячена дослідженню будови та фізичних властивостей катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіафульвалену з біс(дикарболід) аніонами, які синтезовані за допомогою електрохімічного методу генерування катіон-радикалів. Відома низка робіт присвячених дослідженню КРС з діамагнітним дикарболід-аніоном Кобальту та його похідними, в яких проаналізована та досліджена їх структура і провідні властивості. У той же час дослідження з парамагнітними біс(дикарболідами) Феруму не мали успіхів в електросинтезі. Тож, однією із задач дисертаційної роботи було удосконалення умов електрохімічного синтезу провідних катіон-радикальних солей похідних тетратіафульвалену, з метою отримання відповідних монокристалічних зразків. В процесі досліджень нам вдалось вперше одержати нові монокристали з галоген-заміщеним біс(дикарболідом) Феруму(III) Dn[8,8'–X2–3,3'–Fe(1,2-C2B9H11)2] (де D =

BEDT-TTF – біс(етилендітіон)тетратіафульвален, EOTT – 4,5 -етилендитіо-4’,5’-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіафульвален, BPDT-TTF – біс(пропілен-дітіон)-тетратіафульвален; X = Cl, Br, I; n =1,2). Подібно своїм структурним аналогам, ці сполуки складаються з провідних катіон-радикальних шарів, які мають характерний □-тип пакування, та аніонних шарів. Структурною особливістю цих КРС є наявність в провідному шарі димерів молекули донору, в яких присутні укорочені міжмолекулярні S···S контакти. Також присутні чисельні укорочені міжмолекулярні S···S контакти, як в стопках димерів типу «face to face», так і між ними – типу «side by side». Дослідження електропровідності КРС показало, що в ряду солей (BEDT-TTF)x[8,8’–Hal2–3,3’–Fe(1,2-C2B9H11)2]) із збільшенням розміру галогену провідність катіон-радикальної солі знижується (5, 2 та 1·10-6 Ом-1·см-1, відповідно) , що пов’язано з «розпушуванням» структури. В той же час, в йод-похідній КРС з біс(етилендитіо)тетратіафульваленом виявлені укорочені міжмолекулярні контакти в системі «аніон – катіон-радикал» (I···S), це не призвело до збільшення її електропровідності. Проведений аналіз отриманих КРС в ряду (D)2[8,8’–Cl2–3,3’–Fe(1,2-C2B9H11)2]) (де D = BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF) показав, що із збільшенням радикалу конформація молекули донору змінюється від майже планарної до конформації «крісло». Таким чином, ущільняється пакування в середині димерів, внаслідок чого збільшується відстань між самими димерами і структура стає більш розпушена. Дослідження питомого опору підтверджують цей ефект, і в ряду КРС з BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF – електропровідність зменшується (0.5, 0.2 та 0.05 Ом-1·см-1, відповідно). Використання більш планарного донору, дибензотетратіафульвалену (DB-TTF), призвело до одержання нових КРС DB-TTF з біс(дикарболідами) Феруму (III) та Хрому (III). Характерною особливістю кристалічних структур споріднених сполук є спосіб перекривання катіон-радикалів в стопці – довгі осі сусідніх молекул повернені відносно одна одної на ≈ 30□. Електрофізичні вимірювання солей показали, що ці сполуки є напівпровідниками. В той же час провідність солі (DB-TTF)2[3,3’-Cr(1,2-C2B9H11)2] приблизно в 500 разів більша аніж у її аналога з BEDT-TTF. Такий ефект пояснюється тим, що в структурі (DB-TTF)2[3,3’-Cr(1,2-C2B9H11)2] стопки катіон-радикалів регулярні, тоді як (BEDT-TTF)2[3,3’-Cr(1,2-C2B9H11)2] характеризується димерними стеками катіон-радикалів. Інтенсивні дослідження солей Бечгаарда і Фабре показали широкий спектр їх властивостей від діелектричних до надпровідних. При низьких температурах в цих солях відбуваються переходи метал – діелектрик. Нами було синтезовано КРС тетраметилтетрахалькогенофульваленів з метало-карборановими аніонами. В результаті проведених електрофізичних вимірювань було встановлено, що солі тетраметилтетратіафульвалену з [3,3’-M(1,2-C2B9H11)2] (M = Fe, Cr) є діелектриками (провідність кристалів за кімнатної температури становить менше 10-10 Ом-1см-1). У дисертаційній роботі вперше: (1) Методом анодного окиснення донорів л-електронів синтезовано КРС з парамагнітними аніонами галоген-заміщених дикарболідів Феруму (III), що дозволило ретельно розглянути вплив магнітної складової на кореляції «структура – провідні властивості». (2) Досліджено вплив замісника в аніоні на конформацію дикарболідного ліганду та пакування катіон-радикалів в провідному шарі. (3) Знайдено, що об’ємні радикали в структурі первинного тетратіафульвалену викликають «розпушування» провідного шару, що, відповідно, приводить до низької провідності. (4) Для синтезованих монокристалів визначені електрофізичні та магнітні властивості, досліджені кореляції «будова – провідні властивості».

2. The thesis is devoted to the research of structure and physical properties of radical-cation salts on the basis of tetrathiafulvalene derivatives with bis (dicarbolide) anions, which are synthesized by electrochemical method of radical-cation generation. There is a number of works devoted to the study of RCS with diamagnetic dicarbolide anion Cobalt and its derivatives, in which their structure and conductive properties are analyzed and studied. At the same time, studies with paramagnetic bis (dicarbolides) of iron have not been successful in electrosynthesis. Therefore, one of the tasks was to improve the conditions of electrochemical synthesis of the leading radical-cation salts of tetrathiafulvalene derivatives in order to obtain the corresponding single-crystal samples. As a result, we were able for the first time to obtain new single crystals with halogen-substituted bis (dicarbolide) of Iron (III) Dn[8,8’–X2–3,3’–Fe(1,2-C2B9H11)2] (where D = BEDT-TTF-bis(ethylenethithio)tetrathiafulvalene, EOTT-4,5-ethylenedithio-4',5'-(2-oxatrimethylenedithio)-tetrathiafulvalene, BPDT-TTF - bis(propylenedithio)-tetrathiafulvalene, X = Cl, Br, I; n = 1,2). Like their structural counterparts, these compounds consist of conductive

radical-cation layers having a characteristic □-type packaging and anionic layers. A structural feature of these RCS is the presence in the conductive layer of dimers of the donor molecule, in which there are shortened intermolecular S…S contacts. There are also numerous shortened intermolecular S…S contacts, both in stacks of dimers of the type "face to face" and between them - of the type "side by side". The study of the electrical conductivity of RCS showed that in a number of salts (BEDT-TTF)x[8,8'–Hal2–3,3'–Fe(1,2-C2B9H11)2]) the conductivity of the radical-cation salt decreases with increasing halogen size. 5, 2 and 1·10-6 Ohm-1·cm-1, respectively), which is associated with the "loosening" of the structure. Although shortened intermolecular contacts in the anion – radical-cation (I…S) system were found in iodine-derived RCS with bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene, this did not increase its electrical conductivity. The analysis of the obtained RCS in the series (D)2[8,8'–Cl2–3,3'–Fe(1,2-C2B9H11)2]) (where D = BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF) showed that with the increase of the radical the conformation of the donor molecule changes from almost planar to the conformation of the "chair". Thus, the packing in the middle of the dimers is compacted, as a result of which the distance between the dimers themselves increases and the structure becomes fluffier. Specific resistance studies confirm this effect, and in a number of RCS with BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF - the electrical conductivity decreases (0.5, 0.2 and 0.05 Ohm-1·cm-1, respectively). The use of a more planar donor, dibenzotetrathiafulvalene (DB-TTF), has resulted in new DB-TTF RCS with Iron (III) and Chromium (III) bis(dicarbolides). A characteristic feature of the crystal structures of related compounds is the method of overlapping radical-cations in the stack - the long axes of neighboring molecules are rotated relative to each other by ~ 30□. Electrophysical measurements of these salts have shown that these compounds are semiconductors, and the conductivity of the salt (DB-TTF)2[3,3'-Cr(1,2-C2B9H11)2] is approximately 500 times higher than that of its BEDT-TTF counterpart. This is due to the fact that in the structure (DB-TTF)2[3,3'-Cr(1,2-C2B9H11)2], stacks of radical-cations are regular, while (BEDT-TTF)2[3,3'-Cr(1,2-C2B9H11)2] is characterized by dimeric stacks of radical-cations. Intensive studies of Bechgaard and Fabre salts have shown a wide range of their properties from dielectric to superconducting, in which metal-dielectric transitions occur at low temperatures. Therefore, we synthesized bovine tetramethyltetrahalcogenofulvalenes with metal-carborane anions. As a result of electrophysical measurements it was found that salts of tetramethyltetrathiafulvalene with [3,3'-M(1,2-C2B9H11)2] (M = Fe, Cr) are dielectric, the conductivity of crystals at room temperature is less than 10-10 Ohm-1·cm-1. In the dissertation work for the first time:(1) RCS with paramagnetic anions of halogen-substituted iron dicarbolides was synthesized by the method of anodic oxidation of π-electron donors, which allowed study of the effect of the magnetic component on the correlation "structure - conductive properties". (2) The influence of the substituent in the anion on the conformation of the dicarbolide ligand and the packing of radical-cations in the conductive layer has been studied. (3) It was found that bulk radicals in the structure of primary tetrathiafulvalene cause "loosening" of the conductive layer, which, in turn, leads to low conductivity. (4) Electrophysical and magnetic properties were determined for the synthesized single crystals, correlations "structure - conductive properties" were studied.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Черановський Владислав Олегович

2. Cheranovskii Vladyslav Olegovich

Кваліфікація: 01.04.07

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Баумер Вячеслав Миколайович

2. Baumer Vyacheslav M.

Кваліфікація: 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сливка Юрій Іванович

2. Slyvka Yurii I

Кваліфікація: 02.00.01

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Іванов Володимир Венедиктович

2. Ivanov Volodymyr V.

Кваліфікація: 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вітушкіна Світлана Василівна

2. Vitushkina Svitlana Vasylivna

Кваліфікація: 02.00.01

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Мчедлов-Петросян Микола Отарович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Мчедлов-Петросян Микола Отарович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.