Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0521U100027

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 05-01-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Авдєєнко Анатолій Петрович
2. Avdeenko Anatoly

Кваліфікація: к.х.н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

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: 29-12-2020

Спеціальність за освітою: Технологія основного органічного і нафтохімічного синтезу

Місце роботи здобувача: Донбаська державна машинобудівна академія

Код за ЄДРПОУ: 02070789

Місцезнаходження: вул. Академічна, буд. 72, м. Краматорськ, Донецька обл., 84313, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 08.078.03

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, м. Дніпро, Дніпропетровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Донбаська державна машинобудівна академія

Код за ЄДРПОУ: 02070789

Місцезнаходження: вул. Академічна, буд. 72, м. Краматорськ, Донецька обл., 84313, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21

Тема дисертації:

1. Активований стерично напружений зв□язок C=N в N-заміщених п-хінонімінах

2. Activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinoneimines

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню хімічних властивостей, і фізико-хімічних та спектральних характеристик N-заміщених п-хінонімінів, що мають активований стерично напружений зв□язок C=N (АСНЗ) внаслідок присутності замісників в обох орто-положеннях до нього. Такі хіноніміни виявляють ряд особливостей за рахунок присутності АСНЗ C=N. В результаті збільшення валентного кута C=N-X до 130 град і вище стерично утруднений зв'язок C=N одночасно стає активованим. Реакції нуклеофільного приєднання переважно перебігають за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови. Новизна роботи полягає у відкритті явища стеричної активації імінного зв□язку в N-заміщених п-хінонімінів з двома замісниками в орто-положеннях до імінного атома Карбону, незвичного напрямку перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до п-хінонімінів з АСНЗ C=N, що переважно відбуваються за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови та встановленні їх основних закономірностей. Показано,

що активований стерично напружений зв'язок C=N проявляється в N-заміщених п-хінонмоно- і діімінах з двома замісниками в орто-положенні до імінного атома Карбону при валентному куту C=N-X від 130 до 145 град за прецизійними атомно-молекулярними моделями "Tartu Models". При валентних кутах C=N-X більше 145-150 град хіноніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання стає неможливим. Встановлено, що присутність АСНЗ C=N впливає на процеси Z,E-ізомеризації атома Нітрогену та на окисно-відновні потенціали N-заміщених п-хінонімінів.

2. In this dissertation the chemical properties, as well as the physicochemical and spectral characteristics of N-substituted p-quinoneimines with substituents in the both ortho-positions towards to the imine carbon atom have been studied. These quinoneimines have a few features due to the presence of activated sterically strained C=N bond (ASSB). The increase in the C=N–X valence angle up to 130 degrees and above activates sterically strained C=N bond. The nucleophilic addition reactions preferably proceed under 1,2-addition scheme with formation of quinolide structure. The novelty of this work is detection of unusual direction in reactions of N-substituted p-quinoneimines with two substituents in the ortho-positions towards to the imine carbon atom. Characteristic features of the activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinoneimines have been detected, that makes it possible to predict it. With help of precision atomic-molecular models of "Tartu Models" the activated sterically strained C=N bond is shown to appear in N-substituted p-quinoneimines with substituents in the both ortho-positions towards to the imine carbon atom when the C=N–X valence angle is equal 130 degrees and above. ASSB C=N is observed up to 145 degrees of the C=N–X valence angle. Quinoneimines with higher C=N–X valence angle are thermodynamically unstable and cannot be obtained. As result of study of halogenation of some N-substituted p-quinoneimines and quantum-chemical calculations, it is established the orientation of enter of a halogen atom into quinoid ring in hydrohalogenation of N-substituted p-quinonimines can be determined by the LUMO density on the Carbone atom in quinoid ring. It has been established there are a several process in the halogenation of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinimines, namely: the addition of a halogen molecule to C=C bond in quinoid ring with formation of cyclohexene structures; the dehydrohalogenation of cyclohexene structures with reduction of the quinonimine structure; the addition of hydrohalogen molecule formed in dehydrohalogenation of cyclohexene structures; prototropic rearrangement of cyclohexene structures with the reduction of a benzoic ring. The thermodynamically unstable quinone imines have a valence C=N–X angle of 145o and more. They are found to form in bromination of N-substituted 1,4-benzoquinonimines and their reduced forms with the entry of two large bromine atoms into ortho-positions toward the imine carbon atom. In the halogenation of N-substituted p-quinonimines the process of dehydrohalogenation are proven to play a significant role. Cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds obtained in the halogenation of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone imines are characterized by reduction and dehydrohalogenation reactions, reactions with N-containing heterocycles, tosylhydrazine, arysulfinic and hydrogen nitrid acid. The regiospecificity of the dehydrohalogenation reaction of half-quinoid compounds was established. The cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds are found to have the optical activity. The spontaneous separation of the enantiomers is observed and as a result the optical isomers were obtained. The presence of activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinone mono- and diimines has been predicted using precision atomic molecular models of "Tartu Models" by the value of the C=N–X valence angle. Structural features of N-substituted p-quinone imines with ASSB C=N were determined by the results of X-ray diffraction analysis, as well as the features of their 1H and 13C NMR spectra. The influence of the presence of ASSB C=N in N-substituted p-benzoquinone monoimines on the process of Z,E-isomerization has been established. It is established the interaction of N-substituted p-quinone imines with ASSB C=N with alcohols occurs according under 1,2-addition scheme with the formation of compounds having quinolide structure. It was found that ASSB C=N influences on the direction in reactions of N-arylsulfonyl-p-quinone imines with aromatic amines, hydrazines, nitric acid, dialkylphosphites, phosphinites. Despite steric C=N bonding difficulties, nucleophilic addition reactions occur predominantly under 1,2-addition or 1,2-addition-elimination scheme. It is established the presence of ASSB C=N influences on the redox potentials of N-substituted p-quinone imines. The characteristic features of the behavior of N-arylsulfonyl-p-quinonemono- and diimines in the conditions of mass spectrometric studies, where there are the processes of mono- and diprotonation of molecular ions, are

determined. Quantum-chemical calculations have determined the general regularities in the appearance of ASSB C=N in N-substituted p-quinone imines.

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. Бурмістров Костянтин Сергійович
2. Burmistrov Kostiantyn

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бурмістров Костянтин Сергійович
2. Burmistrov Kostiantyn

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Циганков Олександр Валерійович
2. Tsyhankov Oleksandr

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Оковитий Сергій Іванович
2. Okovytyi Serhii

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Обушак Микола Дмитрович

2. Obushak Mykola

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

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