

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U002782

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 09-07-2025

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ Установи від 15.09.2025 р. № 117



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шишкіна Марія Олегівна

2. Mariia O. Shyshkina

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 22-08-2025

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, 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): PhD 10201

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, 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: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.27, 31.15.03, 31.21.18

Тема дисертації:

1. Квантово-хімічне моделювання процесів одноелектронного переносу за участю частково гідрованих нітрогеновмісних гетероциклів
2. Quantumchemical modelling of oneelectron transfer processes involving partially hydrogenated nitrogencontaining heterocycles

Реферат:

1. Дисертація Шишкіної М. О. «Квантово-хімічне моделювання процесів одно-електронного переносу за участю частково гідрованих нітрогеновмісних гетероциклів» присвячена дослідженню реакції гетероароматизації 1,4-дигідропіридина, 1,4-дигідропіримідина та їх анельованих азольними циклами похідних, з метою встановлення впливу азольного циклу на реакційну здатність дигідроазинів при взаємодії з окиснювальними (електрофільними) реагентами, що досягається шляхом квантово-хімічного моделювання стадій одно-електронного переносу та вивчення особливостей електронної будови основних інтермедіатів. У першому розділі проведено аналіз літературних даних щодо молекулярної будови та реакційної здатності дигідроазинів та дигідрозолопіримідинів з вузловим атомом Нітрогену. Виявлено проблему пояснення

принципового впливу анельованого азольного циклу на реакційну здатність дигідропохідних азолопіримідинів. У другому розділі проведено вивчення впливу метода розрахунку на геометрію і процес гетероароматизації 1,4-дигідропіридину, 1,4-дигідропіримідину та 1,4-дигідропіроло[1,2-а]піримідину. Показано, що метод V3LYP/сс-рVTZ з застосуванням РСМ моделі (розчинник – вода) є коректним для вивчення процесу гетероароматизації. У третьому розділі приведені результати вивчення процесу гетероароматизації дигідрозолопіримідинів. Показано, що анелюючий азольний цикл впливає на дигідропіридинову електронну систему як азолільний замісник при п-атомі Карбону в вихідних молекулах або як азолільний замісник в обох положеннях дигідроциклу в радикалах. Потенціали іонізації вихідних нейтральних молекул мають більш високе значення порівняно з потенціалами іонізації радикалу. Між потенціалами іонізації Купманса та вертикальними і адіабатичними потенціалами іонізації виявлено дуже хороші кореляції, що вказує на подібність процесу гетероароматизації в 1,4-дигідропіридині та дигідрозолопіримідинах. Четвертий розділ присвячено вивченню особливостей процесу гетероароматизації в дигідрозолопіримідинах з вузловим атомом Нітрогену. Азольний цикл впливає на частково гідрований гетероцикл як С-азолільний замісник у вихідних нейтральних молекулах. Ступінь впливу анелюючого азольного циклу корелює з його загальною л-дефіцитністю або л-надлишковістю. В дигідрозолопіримідинах виявлено помітне зближення адіабатичних потенціалів двох стадій одно-електронного переносу. Це може відображатись в появі конкуруючих другому одно-електронному переносу напрямків взаємодії та пояснює збільшення вірогідності протікання реакції електрофільного заміщення. Формування в дигідрозолопіримідинах окремої кореляційної залежності між потенціалами Купманса та адіабатичними потенціалами іонізації вказує на відносну відокремленість цього класу сполук від інших дигідрозазинів та дигідрозолопіримідинів. У п'ятому розділі наведена інформація стосовно деталей квантово-хімічних розрахунків та програм, що використовувались. Наукова новизна роботи пов'язана, в першу чергу з поглибленням сучасних знань щодо реакційної здатності частково гідрованих гетероциклічних систем. При цьому вперше проведено системне вивчення впливу метода розрахунку, базисного набору та моделі врахування впливу поляризуючого оточення на потенціали іонізації частково гідрованих нітрогеновмісних гетероциклів; виявлено вплив азольного циклу на електронну структуру дигідрозазинових систем, відповідних катіон-радикалів та радикалів; проведено системне вивчення впливу азольного циклу на потенціали іонізації частково гідрованих нітрогеновмісних гетероциклів; виявлено несимбатність потенціалів Купманса та вертикальних і адіабатичних потенціалів іонізації в дигідрозолопіримідинах з вузловим атомом Нітрогену; показана принципова відмінність дигідрозолопіримідинів від неанельованих дигідрозазинів та дигідрозолопіримідинів; запропоновано критерій для оцінки відносної здатності дигідрозазинових систем до реакцій окиснення або електрофільного заміщення. Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному: обґрунтований в роботі метод та модель квантово-хімічного дослідження можна використовувати при вивченні процесів електронних переносів в молекулах біологічного ступеня складності, які відіграють важливу роль у біоенергетиці організму. Результати, що отримано, дозволяють робити попередній обґрунтований відбір об'єктів для хімічної модифікації через електрофільне заміщення та подальші перетворення, в тому числі – для синтезу сполук з практично цінними властивостями (наприклад, з додатковими фармакофорними фрагментами). Результати роботи мають в тому числі передбачувальний характер та можуть бути використані при вивченні реакційної здатності тих класів анельованих дигідрозазинів, які на цей час ще є невідомими.

2. The dissertation of Shyshkina M. O. 'Quantum-chemical modelling of one-electron transfer processes involving partially hydrogenated nitrogen-containing heterocycles' is devoted to the study of the heteroaromatization reaction of 1,4-dihydropyridine, 1,4-dihydropyrimidine and their azole-anilised derivatives, to determine the influence of the nitrogen cycle on the reactivity of dihydroazines in interaction with oxidizing (electrophilic) reagents, which is achieved by quantum chemical modelling of the one-electron transfer stages and studying the electronic structure of the main intermediates. In the first chapter, the literature data on the molecular structure and reactivity of dihydroazines and dihydroazolopyrimidines with a nodal N-atom are analyzed. The problem of explaining the fundamental influence of the azole ring on the reactivity of dihydroazolopyrimidines has been

revealed. In the second chapter, the influence of the calculation method on the geometry and the heteroaromatization process of 1,4-dihydropyridine, 1,4-dihydropyrimidine and 1,4-dihydropyrrolo[1,2-a]pyrimidine is studied. It was shown that the B3LYP/cc-pVTZ method using the PCM model (solvent - water) is correct for studying the heteroaromatization process. The third chapter presents the results of the study of the dihydroazolopyridines. It is shown that theazole cycle affects the dihydropyridine electronic system as an azolyl substituent at the π -C atom in the initial molecules or as an azolyl substituent at both nodal C-atoms in the radicals. The ionization potentials of the initial neutral molecules have a higher value compared to the radical ionization potentials. Very good correlations were found between the Koopmans and the vertical and adiabatic ionization potentials, indicating that the heteroaromatization process in 1,4-dihydropyridine and dihydroazolopyridines is similar. The fourth chapter is devoted to the study of the heteroaromatization process in dihydroazolopyrimidines with a nodal N-atom. Theazole ring acts on the dihydroheterocycle as a C-azolyl substituent in the initial neutral molecules. The influence degree of theazole ring correlates with its overall π -deficient or π -excessive character. In dihydroazolopyrimidines, a noticeable convergence of the adiabatic potentials of the two stages of one-electron transfer was found. This can be reflected in the emergence of interaction directions competing with the second one-electron transfer and explains the increase in the probability of the electrophilic substitution reaction. The formation of a separate correlation between the Koopmans and adiabatic ionization potentials in dihydroazolopyrimidines indicates the relative separation of this class of compounds from other dihydroazines and dihydroazolopyridines. The fifth section provides information on the details of the quantum chemical calculations and the programs used. The scientific novelty is as follows: a systematic study of the influence of the calculation method, the basic set and the model for taking into account the influence of the polarizing environment on the ionization potentials of partially hydrogenated nitrogen-containing heterocycles was carried out; the influence of the nitrogen-containing cycle on the electronic structure of dihydroazine systems, corresponding cationic radicals and radicals was revealed; a systematic study of the influence of theazole cycle on the ionization potentials of partially hydrogenated nitrogen-containing heterocycles was carried out; the nonsymbatnest of Koopmans potentials and vertical and adiabatic ionization potentials in dihydroazolopyrimidines with a nodal nitrogen atom was revealed; the fundamental difference between dihydroazolopyrimidines and non-annulated dihydroazines and dihydroazolopyridines is shown; a criterion for evaluating the relative ability of dihydroazine systems to oxidation or electrophilic substitution reactions is proposed. The practical significance is: the method and model of quantum chemical research substantiated in this work can be used to study the processes of electronic transfers in molecules of biological complexity, which play an important role in the bioenergy of the organism. The results obtained allow for a preliminary and reasonable selection of objects for chemical modification through electrophilic substitution and further transformations, including the synthesis of compounds with practically valuable properties (e.g., with additional pharmacophore fragments). The results of the work are also predictive in nature and can be used to study the reactivity of those classes of annulated dihydroazines that are currently unexplored.

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:

- M. O. Shyshkina, S. M. Desenko Oxidation process of 1,4dihydropyridine, 1,4dihydropyrimidine, and pyrrole1,4dihydropyrimidine: quantum chemical study. Struct. Chem. 2024, 35(3), 993–1002,

<https://doi.org/10.1007/s11224024022847>.

- M. O. Shyshkina, S. M. Desenko Oxidation reaction of dihydroazolopyridines: quantum chemical study. J. Phys. Org. Chem. 2025, 38(6), e70016, <https://doi.org/10.1002/poc.70016>.
- Шишкіна М. О., Десенко С. М. «Квантовохімічне моделювання процесів електронного переносу в процесі окиснення частково гідрованих нітрогеновмісних гетероциклів», XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 1012 жовтня 2023 р., Харків, Україна, с. 18.
- Шишкіна М.О., Десенко С.М. «Квантовохімічне дослідження процесу окиснення дигідроазолопіримідинів», VI Українська наукова конференція «Кухарівські хімічні читання 2024», 2829 листопада 2024 р., Київ, Україна.
- Шишкіна М.О., Десенко С.М. «Дигідроазолопіримідини: квантовохімічне вивчення процесу окиснення», IX Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 9 квітня 2025 р., Житомир, Україна, с. 308309.
- Шишкіна М.О., Десенко С.М. «Квантовохімічне дослідження процесу окиснення дигідроазолопіридинів», IX Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 9 квітня 2025 р., Житомир, Україна, с. 310311.
- Шишкіна М.О., Десенко С.М. «Квантовохімічне моделювання гетероароматизації дигідроазолопіридинів та дигідроазолопіримідинів», XVII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання 2025», 29 квітня 2025 р., Харків, Україна, с. 102.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0122U001857, 0125U000603

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Десенко Сергій Михайлович
2. Serhiy M. Desenko

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, 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. Рошаль Олександр Давидович
2. Alexander Roshal

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-1537-9044

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Оковитий Сергій Іванович
2. Serhii I. Okovytyi

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація: чл.-кор. НАН України

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:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. КУЛИК Олеся Геннадіївна
2. Kulyk Olesia H.

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. КОНОВАЛОВА Ірина Сергіївна

2. Konovalova Iryna S.

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

ЛІПСОН Вікторія Вікторівна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

ЛІПСОН Вікторія Вікторівна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Широбокова Марія Георгіївна

Реєстратор

Юрченко Тетяна Анатоліївна

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна