Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0416U003274

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 07-06-2016

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Куцик-Савченко Наталія Вікторівна
2. Kutsyk-Savchenko Nataliia Viktorivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат 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: 12-05-2016

Спеціальність за освітою: 8.051301

Місце роботи здобувача: ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: 49005, Україна, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8

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): Д08.078.03

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: 49005, Україна, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8

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. Електронна будова та бар'єри інверсії імінів

2. Electronic structure and inversion barriers of imines

Реферат/анотація:

1. Дисертація присвячена дослідженню залежностей між структурою імінів, їх електронною будовою та бар'єрами інверсії атома Нітрогену методами квантової хімії. Показано, що топомеризація N-алкілімінів незалежно від електронних властивостей замісників біля імінного атома Карбону відбувається за механізмом інверсії атома Нітрогену. Встановлено, що бар'єри інверсії збільшуються при введенні до атома Нітрогену і/або до імінного атома Карбону алкільних груп замість атомів Гідрогену, внаслідок більшої електронегативності атома Карбону порівняно з атомом Гідрогену і/або збільшення ефективної електронегативності імінного атома Карбону; внутрішньомолекулярні взаємодії мають підлегле значення. Бар'єри інверсії атома Нітрогену в NH- і N-алкілімінах, в яких біля імінного атома Карбону знаходяться групи EHn (EMen), де E – елементи другого чи третього періоду періодичної системи, n=3–0, зменшуються при переміщенні по періоду зі зростанням електронегативності замісників і позитивних зарядів на імінних атомах Карбону; на зміну бар'єрів інверсії в основному впливають взаємодії вільної пари електронів атома

Нітрогену з орбіталями зв'язку C–E. Зменшення бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-алкілсульфенілімінів, в основному, обумовлене взаємодіями вільних пар електронів атома Сульфуру з орбіталями зв'язку C=N; взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з 3d-орбілями атома Сульфуру і розпушуючою орбіталлю зв'язку замісника при атомі Сульфуру мають підлегле значення. Причиною зниження бар'єрів інверсії в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілімінів є збільшення стеричних взаємодій між замісниками при зв'язку C=N; зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру бар'єри інверсії атома Нітрогену повинні зростати, внаслідок послаблення всіх вказаних взаємодій і підвищення електронегативності атома Сульфуру. Негативний заряд на атомі Нітрогену зменшується при введенні N-алкільних груп в молекулу формальдіміну, що пов'язано з більшою електронегативністю атома Карбону в порівнянні з атомом Гідрогену та впливом двохелектронних взаємодій. Підвищення негативного заряду на атомі Нітрогену зі збільшенням довжини та розгалудженості N-алкільних груп і ступеня метилування імінного атома Карбону обумовлено збільшенням переносу електронної густини від зв'язків C–H метильних груп до атома Нітрогену за рахунок взаємодій зв'язуючих орбіталей зв'язків C–H з розпушуючими орбіталями зв'язків N–C та C=N.

2. The thesis is aimed at the investigation of the correlation between the imines chemical structure, their electronic structure and barriers of the nitrogen inversion by means of quantum-chemical methods. It was shown that the topomerization of N-alkyl-imines passes through the inversion of the nitrogen atom independently of electronic properties of substituents at the imino-carbon atom. It has been found that the replacement of the hydrogen atom at the nitrogen atom and/or at the imino-carbon atom by alkyl groups leads to the increase of inversion barriers because of the higher electronegativity of the carbon atom and/or the rise in the effective electronegativity of the imino-carbon atom. The intramolecular interactions have the subordinate importance. When NH- and N-alkylimines contain the substituents EHn (EMen) at imino-carbon atom, where E is an element of the 2nd or 3rd period (n = 3–0), their inversion barriers decrease moving from left to right over the period (with increasing electronegativity of substituents and the positive charge on the imino-carbon atom). The interactions of the lone pair of the nitrogen atom with the orbitals of C–E bond have the main influence on the change of the inversion barrier. The inversion barriers of N-alkylsulfenylimines are lower than the inversion barriers of isoelectronic N-alkylimines which is mainly caused by interactions of the lone pairs of the sulfur atom with orbitals of C=N bond. The interactions of the lone pair of the nitrogen atom with 3d-orbitals of the sulfur atom and antibonding orbital of substituent bond at the sulfur atom have the subordinate importance. The decrease of the inversion barriers in the rank N-sulfenyl-, N-sulfinyl- and N-sulfonylimines is a result of the increase of the steric interactions between substituents at the C=N bond. The barriers of the nitrogen inversion must increase with the rise in oxidation state of the sulfur atom because of the all mentioned interactions weakening and the increase of the sulfur atom electronegativity. The negative charge on the nitrogen atom decreases when incorporating N-alkyl groups into the methanimine molecule as a result of the influence of the donor-acceptor interactions and higher electronegativity of the carbon atom comparing to the hydrogen atom. The rise in the negative charge on the nitrogen atom with the augmentation of the length and branching of N-alkyl groups and methylation degree of the imino-carbon atom is caused by the increase of the electron density transfer from C–H bonds of the methyl groups to the nitrogen atom at the expense of the interactions of bonding orbitals of C–H bonds with antibonding orbitals of N–C and C=N bonds.

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. Просяник Олександр Васильович

2. Prosianyk Oleksandr Vasylovych

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. Оковитий Сергій Іванович

2. Оковитий Сергій Іванович

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. Шишкіна Світлана Валентинівна

2. Шишкіна Світлана Валентинівна

Кваліфікація: к.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.