Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0821U100761

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 11-05-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чертихіна Юлія Аркадіївна

2. Chertykhina Yuliia A

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID 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: 20-04-2021

Спеціальність за освітою: хімічні технології органічних речовин

Місце роботи здобувача: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, м. Дніпро, Дніпровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, 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): ДФ 08.078.005

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

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, м. Дніпро, Дніпровський 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: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

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

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31

Тема дисертації:

1. Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну

2. Inversion of nitrogen atom in ammonia and formaldimine derivatives

Реферат/анотація:

1. Робота спрямована на розвиток хімічної теорії, а саме – встановлення взаємозв’язку між структурою амінів та імінів, їх електронною будовою, внутрішньомолекулярними взаємодіями та енергетичними параметрами інверсії атома нітрогену на основі методів квантової хімії. На дійсний час взаємний вплив замісників біля атома нітрогену, геометрії молекул, розподілу зарядів на атомах та групах, гібридизації вільних електронних пар атомів нітрогену, внесків s-орбіталей в них, заселеностей, енергій вільних електронних пар, донорно-акцепторних і відштовхувальних електронних взаємодій на бар’єри інверсії атома нітрогену практично не встановлено. Систематичне дослідження взаємозв'язків між параметрами інверсії є актуальним, оскільки лише шляхом розгляду споріднених сполук можливо забезпечити достовірний аналіз чинників, які

впливають на бар'єри інверсії, визначити шляхи отримання нітрогенвмісних сполук з певною конфігураційною стійкістю. Дійсне дослідження інверсії в похідних амоніаку та формальдіміну дозволило встановити залежності між бар'єрами інверсії і електронегативністю та конформаційними енергіями замісників біля атома нітрогену. Вперше показано, що зменшення сум валентних кутів біля атомів нітрогену, негативних зарядів на них, енергій вільних електронних пар атомів нітрогену та зростання різниці їх енергій між основними і перехідними станами, s-характеру і заселеностей приводить до зростання бар'єрів інверсії. Електронегативність замісників XHn є домінуючим фактором, який визначає всі інші параметри нітрогенвмісних сполук. Збільшення електронегативності атомів X в межах періоду приводить до відносної стабілізації основних і перехідних станів молекул; зростання бар'єрів інверсії обумовлено відносною стабілізацією основних станів, а не дестабілізацією перехідних станів інверсії. Сумарний вплив внутрішньомолекулярних взаємодій сприяє зниженню бар'єрів інверсії і зі збільшенням електронегативності атомів X зменшується для елементів другого періоду та збільшується для елементів третього періоду. Заряди на імінних атомах карбону зростають пропорційно енергіям донорно-акцепторних внутрішньомолекулярних взаємодій □-зв'язків C-H, Si-H і ВЕП гетероатомів з розпушуючими орбіталями групи C=N; домінуючий вплив на зміну зарядів має електронегативність замісників (атоми X другого періоду) або енергія внутрішньомолекулярних взаємодій (атоми X третього періоду). Аномально високі бар'єри інверсії N-метил- і N-хлорпохідних обумовлені дестабілізацією перехідних станів інверсії внаслідок відсутності взаємодії nX□□*N-H в метиламіні і збільшення енергій взаємодій nN□□nCl в хлорпохідних, відсутності або зниження енергій взаємодій вільних електронних пар атомів X з розпушуючими орбіталями зв'язків C=N в формальдімінах. Аналіз внесків взаємодій вільних електронних пар атома нітрогену з орбіталями Рідберга атомів X спростовує припущення стосовно значного внеску nN□3dX-спряження в зниження бар'єрів інверсії.

2. The work is aimed at the development of chemical theory, namely the establishment of the relationship between the structure of amines and imines, their electronic structure, intramolecular interactions, and energy parameters of the inversion of the nitrogen atom based on the methods of quantum chemistry. At present, the mutual influence of substituents at the nitrogen atom, the geometry of molecules, the distribution of charges on atoms and groups, the hybridization of free electron pairs of nitrogen atoms, the contributions of s-orbitals to them, populations, energies of free electron pairs, donor-acceptor and repulsive electronic interactions on the inversion barriers of the nitrogen atom is practically unknown. A systematic study of the relationships between inversion parameters is relevant since only by considering related compounds it is possible to provide a reliable analysis of the factors affecting the inversion barriers, to determine the ways of obtaining nitrogen-containing compounds with certain configurational stability. This study of the inversion in ammonia and formaldimine derivatives has revealed the relationship between the inversion barriers and the electronegativity as well as conformational energies of the substituents at the nitrogen atom. It has been shown for the first time that a decrease in the sums of bond angles at nitrogen atoms, negative charges on them, energies of free electron pairs of nitrogen atoms, and an increase in their energy difference between the ground and transition states, s-character and populations leads to an increase in the inversion barriers. The electronegativity of XHn substituents is the dominant factor determining all other parameters of nitrogen-containing compounds. The increase in the electronegativity of X atoms within the period leads to the relative stabilization of the ground and transition states of molecules; the growth of the inversion barriers is due to the relative stabilization of the ground states, and not to the destabilization of the transition states of the inversion. The total effect of intramolecular interactions contributes to a decrease in the inversion barriers, and, with an increase in electronegativity of X atoms, decreases for the elements of the second period and increases for the elements of the third period. The charges on the imine carbon atoms increase in proportion to the energies of the donor-acceptor intramolecular interactions of the □-bonds of the C-H, Si-H, and PEP heteroatoms with the antibonding orbitals of the C=N group. The dominant influence on the change in charges is exerted by the electronegativity of substituents (X atoms of the second period) or the energy of intramolecular interactions (X atoms of the third period). Abnormally high inversion barriers of N-methyl and N-chlorine derivatives are caused by the destabilization of inversion transition states due to the lack of nX□□*N-H interaction in methylamine and the increase in the energies of nN□□nCl interactions in chlorine derivatives,

absence or decrease of interaction energies of free electron pairs of X atoms with antibonding orbitals of C=N bonds in formaldimines. An analysis of the contributions from the interactions of free electron pairs of the nitrogen atom with the Rydberg orbitals of X atoms refutes the assumption about the significant contribution of nN→3dX-conjugation to the reduction of the inversion barriers.

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. Prosyanik Oleksandr V

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. Okovytyy Sergiy I

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. Коновалова Світлана Олексіївна

2. Konovalova Svitlana O

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

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Харченко Олександр Васильович

2. Kharchenko Oleksandr V

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. Кисельов Вадим Віталійович
2. Kyselov Vadym V

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

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради — Бурмістров Костянтин Сергійович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні — Бурмістров Костянтин Сергійович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності — Юрченко Т.А.