ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
ДВНЗ УДХТУ д.х.н., проф.
_____ Харченко О.В.
"25" січня 2021 р.

ВИТЯГ

з протоколу № 10 від 22 січня 2021 р. розширеного засідання
кафедри фармації та технології органічних речовин
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

БУЛИ ПРИСУТНІ:

- з кафедри фармації та технології органічних речовин:
д.х.н., професор Марков В.І. (головуючий); д.х.н., професор, завідувач кафедри Харченко О.В.; д.х.н., професор Штамбург В.Г.; д.х.н., професор, провідний інженер кафедри Бурмістров К.С.; к.х.н., доцент Карпіщенко Л.С.; к.х.н., доцент Кисельов В.В.; к.х.н., доцент Янова К.В.; к.х.н., доцент Білов В.В.; к.х.н., доцент Задорожний П.В.; к.х.н., доцент Варениченко С.А.; к.т.н., доцент Охтіна О.В., к.х.н., доцент Крищик О.В., к.х.н., в.о. доцента Фарат О.К., к.х.н., асистент Залізна К.В; викладач Ломинога О.О., викладач кафедри Якименко І.Ю., зав. лаб. Гайдук Т.І.;

Запрошені з ДВНЗ УДХТУ:

- з кафедри біотехнології:
д.х.н., професор, завідувач кафедри Просяник О.В.;
- з кафедри технології природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції:
д.х.н., професор Кузьменко М.Я.;
- з кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів:
д.х.н., професор Ебіч Ю.Р.

СЛУХАЛИ:

1. Повідомлення асистента кафедри біотехнології Чертихіної Юлії Аркадіївни за матеріалами дисертаційної роботи "Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну", поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

Тема дисертаційної роботи та науковий керівник д.х.н., проф. Просяник О.В. затверджені на засіданні вченої ради ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" (протокол № 9 від "24" листопада 2016 року).

Нова редакція дисертаційної роботи "Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну" була затверджена на засіданні вченої ради ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" (протокол № 6 від "31"серпня 2020 року).

2. Запитання до здобувача.

Запитання за темою дисертації ставили: д.х.н., проф. Харченко О.В., д.х.н., проф. Марков В.І., д.х.н., проф. Штамбург В.Г., д.х.н., проф. Бурмістров К.С., к.х.н., доц. Кисельов В.В., к.х.н., доц. Задорожній П.В., к.х.н. Фарат О.К.

Здобувач дав вичерпні відповіді на всі запитання.

3. Виступи за обговореною роботою.

В обговоренні дисертації взяли участь: д.х.н., проф. Марков В.І., д.х.н., проф. Штамбург В.Г., д.х.н., проф. Бурмістров К.С.,

та рецензенти: д.х.н., проф. Харченко О.В., к.х.н., доц. Кисельов В.В., які позитивно оцінили проведені автором дослідження, підкреслили актуальність роботи, її наукову новизну, теоретичну та практичну цінність.

УХВАЛИЛИ:

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
асистента кафедри біотехнології
Чертихіної Юлії Аркадіївни
на тему "Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну", поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

1. **Актуальність теми** дослідження

Фундаментальні дослідження в галузі органічної хімії пов'язані з розвитком хімічної теорії, що дозволяє краще зрозуміти особливості електронної будови молекул і взаємного впливу атомів в молекулах, отримувати речовини із заданими властивостями.

Аміни та іміни є предметом багатьох теоретичних і експериментальних досліджень, оскільки використовуються в якості вихідних і проміжних речовин в органічному синтезі, утворюють комплексні сполуки з металами, які мають каталітичну і біологічну активність, використовуються в якості датчиків для металевих іонів і молекулярних перемикачів, викликають значний інтерес як потенційні синтетичні нано-

молекулярні машини та мотори на основі процесу інверсії атома нітрогену. Дослідження механізму інверсії в нітрогенвмісних сполуках має велике значення для розвитку теорії органічної хімії, оскільки вивчення впливу замісників при атомі нітрогену на бар'єри інверсії дозволяє краще зрозуміти вплив структурних (електронних і просторових) чинників на особливості будови, реакційної здатності і механізмів реакцій органічних сполук.

Численні експериментальні дані з інверсії атома нітрогену отримані для широкого кола об'єктів з різними замісниками біля атомів нітрогену в ациклічних та циклічних структурах, що значно ускладнює аналіз впливу останніх на бар'єри інверсії атома нітрогену, тоді як теоретичні дослідження квантово-хімічними методами, як правило, спрямовані лише на визначення величин бар'єрів інверсії. Відсутність систематичних досліджень послідовності «структура-експеримент-розрахунок» не дозволяє виявити глибинний взаємозв'язок між структурними, електронними та енергетичними параметрами молекул.

Таким чином, систематичне дослідження методами квантової хімії взаємозв'язку між електронною структурою нітрогенвмісних сполук і величинами бар'єрів інверсії атома нітрогену є актуальним, оскільки тільки шляхом розгляду споріднених сполук, що мають необхідні замісники при атомі нітрогену, можливо забезпечити достовірний аналіз чинників, які впливають на бар'єри інверсії, визначити шляхи отримання і використання нітрогенвмісних сполук з необхідною конфігураційною стійкістю.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота є складовою частиною наукових досліджень, які виконуються відповідно до планів Міністерства освіти і науки України за кафедральною науково-дослідною роботою № 19/160499 «Дослідження методів синтезу, конфігураційної стабільності та шляхів використання похідних амінів» (№ держреєстрації 0116U001722).

3. **Наукова новизна** отриманих результатів.

У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

• Неможливість наскрізного аналізу залежностей бар'єрів інверсії атомів нітрогену в N-похідних амоніаку та формальдіміну від структурних, електронних і енергетичних параметрів та внутрішньомолекулярних взаємодій, що містять біля атома нітрогену елементи різних періодів; аналіз можливий лише у випадках, коли атоми X є елементами одного періоду внаслідок різної чутливості атомів X окремих періодів до зміни зазначених параметрів.

• Бар'єри інверсії атомів нітрогену зростають зі зменшенням сум валентних кутів біля атома нітрогену, негативних зарядів на них, енергій вільних електронних пар (ВЕП) атомів нітрогену в основних (ОС) і перехідних станах (ПС) інверсії та зі зростанням їх різниці, s-характерів і заселеностей ВЕП атомів нітрогену. Основними параметрами, що

дозволяють прогнозувати бар'єри інверсії атома нітрогену є електронегативність замісників, s-характер та різниця енергій ВЕП атома нітрогену.

• Сума валентних кутів (кута) між зв'язками атомів нітрогену в похідних амоніаку (формальдіміну) зменшується зі збільшенням електронегативності замісників біля атома нітрогену, s-характеру та електронної заселеності ВЕП атомів нітрогену, внеску енергій відштовхувальних внутрішньомолекулярних взаємодій, зменшення негативного заряду на атомах нітрогену, позитивного заряду замісників та енергії ВЕП атомів нітрогену.

• Електронегативність замісників біля атома нітрогену є домінуючим фактором, від якого залежать всі структурні, електронні та енергетичні параметри похідних амоніаку і формальдімінів, котрі корелюють з нею і між собою і здійснюють допоміжний вплив на зміну всіх характеристик досліджених сполук.

• Збільшення електронегативності атомів X в межах періоду приводить до відносної стабілізації основних і перехідних станів молекул; при цьому, зростання бар'єрів інверсії обумовлені більшою стабілізацією основного стану, а не дестабілізацією перехідного стану інверсії.

• Внутрішньомолекулярні взаємодії в похідних амоніаку і формальдіміну мають підлегле значення і, за винятком N-метил- і N-хлорпохідних, сприяють зниженню бар'єрів інверсії атомів нітрогену зі збільшенням електронегативності замісників XH_n (атомів X в межах періоду). Негативний вплив сум внутрішньомолекулярних взаємодій, як правило, зменшується зі збільшенням електронегативності елементів другого періоду, що сприяє підвищенню бар'єрів інверсії, тоді як у випадку елементів третього періоду зростає і сприяє зниженню бар'єрів інверсії. Основний внесок у зменшення бар'єрів у випадку амінів вносять донорно-акцепторні взаємодії ВЕП атома нітрогену з розпушуючими орбіталями зв'язків N-H і X-H, тоді як у випадку імінів – з розпушуючими орбіталями зв'язків C=N. Відштовхувальні взаємодії між ВЕП атомів нітрогену і орбіталями σ-зв'язків при ньому або ВЕП атомів X, навпаки, сприяють підвищенню бар'єрів інверсії.

• Порівняно невеликі енергії взаємодій ВЕП атомів нітрогену з орбіталями Рідберга атомів X (в тому числі, і взаємодій $nN \rightarrow 3dS$), що спостерігаються, заперечують їх істотний і, тим більше, домінуючий внесок в зниження бар'єрів інверсії амінів, що містять атоми третього періоду, в порівнянні з амінами, що містять атоми другого періоду тієї ж групи.

• Енергії внутрішньомолекулярних взаємодій, в яких приймає участь ВЕП атома нітрогену, та заряди на атомах нітрогену завжди більші в ПС і, як правило, зменшуються зі збільшенням електронегативності атома X замісників вздовж періоду і s-характеру ВЕП. Електронегативність замісника має вирішальний вплив на зміну s-характеру ВЕП, заряду на атомі нітрогену та валентного кута C=N-X; заселеність ВЕП, в основному, визначається енергією донорно-акцепторних взаємодій.

• В N-похідних формальдімінів взаємодії ВЕП атома нітрогену з орбіталями зв'язків при імінному атомі карбону сприяють зменшенню бар'єрів інверсії і практично не залежать від атома X; тоді як її взаємодія з орбіталями зв'язків X-H і ВЕП атомів X, навпаки, істотно залежать від типу атома і сприяють підвищенню бар'єрів інверсії зі збільшенням електронегативності атома X внаслідок відносної стабілізації основних і дестабілізації перехідних станів інверсії.

• Заряди на імінних атомах карбону в похідних формальдіміну зростають пропорційно енергіям взаємодій орбіталей атома X і іміногрупи; електронодонорна здатність замісників, в цілому, зростає в рядах C < F < O < N і Si < P < Cl < S, що відповідають змінам сум енергій донорно-акцепторних внутрішньомолекулярних взаємодій σ-зв'язків C-H, Si-H і ВЕП гетероатомів з розпушуючими орбіталями групи C=N. Домінуючий вплив на зміну заряду на імінному атомі карбону для замісників, що містять елементи другого періоду має їх електроноакцепторність, тоді як для замісників, що містять елементи третього періоду – енергія внутрішньомолекулярних взаємодій;

• Бар'єри інверсії N-метил- і N-хлорпохідних амоніаку і формальдіміну є аномально високими і обумовлені дестабілізацією ПС інверсії. Остання реалізується внаслідок відсутності впливу взаємодії $nX \rightarrow \sigma^*_{N\text{-}H}$ для метиламіну і збільшення енергій взаємодій $nN \leftrightarrow nCl$ в разі хлорпохідних, відсутності або зниження енергій взаємодій ВЕП гетероатомів X з розпушуючими орбіталями зв'язків C=N в N-метил- і N-хлорформальдімінах.

4. Теоретичне та практичне значення результатів дисертації

Дисертаційна робота є значним кроком в створенні основних теоретичних положень інверсії атома нітрогену в похідних амінів та імінів, встановлює особливості електронної будови молекул і взаємного впливу атомів в них. Результати роботи дозволяють керувати конфігураційною стійкістю атома нітрогену у відповідності з необхідними параметрами, і можуть бути використані, наприклад, при створенні нано-молекулярних машин та моторів або лікарських засобів на основі хіральних нітрогенвмісних сполук. З іншого боку, вони сприяють оптимізації реакцій нуклеофільного заміщення, так як встановлюють залежність енергій ВЕП атомів нітрогену від замісників біля них, тобто, дозволяють оцінити відносну нуклеофільність і, відповідно, реакційну здатність амінів та імінів в синтезах нітрогенвмісних органічних сполук, сприяють кращому розумінню механізмів реакцій похідних амінів та імінів.

5. Використання результатів роботи.

Результати дисертаційної роботи впровадженні в навчальний процес кафедр фармації та технології органічних речовин і біотехнології ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія та 162 Біотехнології та біоінженерія. Теоретичні та розрахункові результати використанні при викладанні лекційних курсів в межах навчального навантаження кафедр у наступних дисциплінах:

- «Органічна хімія» для студентів 1, 2 та 3 курсів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (ступінь бакалавра);
- «Біохімія» для студентів 2 та 3 курсів за спеціальністю 162 – Біотехнології та біоінженерія (ступінь бакалавра).

6. Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі: полягає у виконанні аналітичного огляду літератури за тематикою дисертаційної роботи; безпосередній участі в постановці мети та вирішенні завдань; у виборі програмного комплексу, методів та базисів для виконання квантово-хімічних розрахунків та їх проведення; в аналізі, обговоренні та узагальненні результатів отриманих розрахунків; математичній та статистичній обробці результатів квантово-хімічних розрахунків; в формулюванні теоретичних положень і висновків та обговоренні їх під час конференцій; підготовці публікацій.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, обговоренні мети, постановці задач та підготовці публікацій за результатами досліджень.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фармації та технології органічних речовин ДВНЗ УДХТУ, науковий керівник д.х.н., проф., завідувач кафедри біотехнології Просяник О.В.

Дисертаційна робота Чертихіної Ю.А. є результатом самостійних досліджень здобувача та не містить елементів плагіату та запозичень. Використанні ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

7. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску здобувача.

За результатами досліджень опубліковано 11 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу), 6 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

1. Чертихина Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Просяник А. В. N-Производные формальдиминов: влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2017. № 4. С. 37-45.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

2. Чертихина Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Цыганков А. В., Просяник А. В. N-Производные формальдиминов: взаимосвязь между донорно-акцепторными внутримолекулярными взаимодействиями и электронными параметрами атомов. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2018. № 1. С. 57-66.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

3. Чертихина Ю. А. и др. Влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии производных аммиака. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2018. № 2. С. 51-59.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

4. Чертихина Ю. А. и др. Взаимосвязь между электронными параметрами атома азота и внутримолекулярными взаимодействиями в производных аммиака. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2019. № 2. С. 55-63. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-55-63

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

5. Chertykhina Y. A. at al. N-Derivatives of formaldimines: The reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines. *Eur. Chem. Bull*. 2020. Vol. 9., № 3. P. 107–113. http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2020.9.107-113

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

6. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Бар'єри інверсії атома N в N-заміщенних формальдімінах: взаємозв'язок з геометричними та зарядовими параметрами. *Хімічні проблеми сьогодення:* тези допов. X Українська наук. конф. студ., асп. і молод. вчених (Вінниця, 27–29 березня 2017 р.). Вінниця, 2017. С. 62.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

7. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Вплив електронегативності і внутрішньо-молекулярних взаємодій на бар'єри інверсії формальдімінів. *Проблеми та досягнення сучасної хімії:* тези допов. XIX наук. молодіж. конф. (Одеса, 26–28 квітня 2017 р.). Одеса, 2017. С. 60.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

8. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Просяник О. В. N-похідні формальдімінів: взаємозв'язок електронних та геометричних параметрів з енергіями внутрішньомолекулярних взаємодій. *Наукові розробки, передові технології, інновації*: тези допов. IV Міжнародна наук.-практ. конф. (Прага-Брно-Київ, 06–08 травня 2017 р.). Прага-Брно-Київ, 2017. С. 514-517.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

9. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Залежність бар'єрів інверсії атома Нітрогену в N-похідних формальдімінів від констант замісників. *XV Всеукр. конф. молод. вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії:* тези допов. всеукр. конф. (Дніпро, 22–25 травня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 30.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

10. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Бар'єри інверсії атома Нітрогену в похідних формальдімінів: квантово-хімічні дослідження. *Львівські хімічні читання-2017*: тези допов. XVI наук. конф. (Львів, 28–31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. У53.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

11. Чертихіна, Ю. А., Лебідь О. С., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку. *XXV Укр. конф. з органічної та біоорганічної хімії:* тез. доп. XXV Укр. конф. (Луцьк, 16–20 вересня 2019 р.). Луцьк, 2019. С. 206.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, аналіз отриманих даних, розрахунок та аналіз параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів, формулюванні висновків і написання статті.

ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Чертихіної Ю.А. "Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну", яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за своїм науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, Наказу МОН України від 12.01.2017 № 40 "Вимоги до оформлення дисертації" та відповідає напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми ДВНЗ УДХТУ зі спеціальності 102 Хімія.

РЕКОМЕНДУВАТИ дисертаційну роботу “Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну”, подану Чертихіною Юлією Аркадієвною на здобуття ступеня доктора філософії, до захисту.

Результати відкритого голосування:

«За» – дев’ятнадцять.
«Проти» – один.
«Утримались» – не має.

Рецензенти:

д.х.н., професор,
проректор з наукової
роботи ДВНЗ УДХТУ — Харченко О.В.

к.х.н., доцент,
доцент кафедри фармації
та технології органічних речовин — Кисельов В.В.

Головуючий на засіданні
професор кафедри фармації
та технології органічних речовин,
д.х.н., професор — Марков В.І.

Вчений секретар кафедри
кафедри фармації та
технології органічних речовин,
к.х.н., доцент — Вареніченко С.А.