Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0413U003362

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 29-05-2013

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Беспалько Юлія Миколаївна
2. Bespal'ko Yuliya Mykolayvna

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: 16-05-2013

Спеціальність за освітою: 8.070301

Місце роботи здобувача: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код за ЄДРПОУ: 02070803

Місцезнаходження: 21021, м.Вінниця, вул. 600-річчя, 21

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 11.216.01.

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: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код за ЄДРПОУ: 02070803

Місцезнаходження: 21021, м.Вінниця, вул. 600-річчя, 21

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.21

Тема дисертації:

1. Каталітичний ацидоліз і фенолiз епіхлоргідрину в присутності основ

2. Catalytic acidolysis and phenolysis of epichlorohydrin in the presence of bases

Реферат/анотація:

1. Об'єкт дослідження - реакція розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрином нуклеофільними реагентами в присутності каталізаторів основної природи. Мета дослідження - вивчення механізму каталізу реакції епіхлоргідрину з карбоновими кислотами та фенолами в присутності основ і створення кінетичної моделі, яка дає змогу прогнозувати хімічну поведінку нуклеофільних реагентів. Методи дослідження - pH - потенціометрія, ПМР, ІЧ-спектроскопія, елементний аналіз, органічний синтез, квантовохімічні розрахунки, методи диференціального аналізу. Дисертацію присвячено вивченню механізму каталітичної взаємодії епіхлоргідрину з органічними кислотами в присутності третинного аміну і вперше в присутності солі галогеніду тетраалкіламонію, вуглеводневий радикал у катіоні якого містить гідроксильну групу, а також створенню кінетичної моделі реакції, яка дає змогу прогнозувати хімічну поведінку нуклеофільних реагентів. Встановлено, що вплив факторів (замісника в структурі монокарбонових кислот і температури) на швидкість процесу описується рівнянням перехресної кореляції, атрибутами якої є ізопараметричні точки за структурою кислоти й температурою. Показано, що у випадку каталізу триалкіламінами й солями, наявність

єдиної ізокінетичної залежності свідчить на користь гіпотези про єдиний механізм їх дії. Методами квантової хімії розраховано геометричні параметри реагентів і перехідних станів реакцій. Показано, що реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу належать до "м'якої" взаємодії в термінах ЖМКО і їх протікання визначається орбітальним контролем. Встановлено, що на швидкість реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу впливає більшою мірою пухкий/стислий, ніж ранній/пізній характер перехідного стану. Встановлено, що електрофільна співдія є необхідною умовою протікання процесу. Запропоновано кінетичну модель каталітичного розкриття оксиранового циклу як монокарбоновими кислотами, так і фенолами, у присутності органічних основ, яка дає змогу прогнозувати хімічну поведінку нуклеофільних реагентів.

2. The object of study - the ring opening reaction of epichlorohydrin by nucleophilic reagents in the presence of basic catalysts. The aim of the study - the study of the mechanism of catalytic reaction of epichlorohydrin with carboxylic acids and phenols in the presence of bases and the creation of a kinetic model, which allows to predict the chemical behavior of nucleophilic reagents. Methods of study - pH-potentiometry, NMR, IR spectroscopy, elemental analysis, organic synthesis, quantum chemical calculations, the methods of differential analysis. The thesis focuses on an investigation of reactions between epichlorohydrin and organic acids catalyzed by tertiary bases and quaternary ammonium salts containing free hydroxyl groups. This work also allowed development of a kinetic model suitable for prediction of reactivity of nucleophilic reagents in such reactions. It was found that under these conditions the reaction order with respect to the acids is zero and with respect to the base is one. The reaction rate cross-correlates to the reaction temperature and acid structure. Single isokinetic dependence for both tertiary amines as well as quaternary salts supports the hypothesis of a common reaction mechanism. The geometric parameters of the transition states were calculated at the Density Functional Theory level (B3LYP/6-31+G**) in the gas phase approximating the influence of the solvent by polarizing continuum method (PCM)). It is shown that nucleophilic ring opening of oxiranes is a "soft" (in terms of the HSAB theory) orbital controlled process. It was found that the rate of the reaction is affected more by loose/compressed rather than early/late characteristics of the transition state. The electrophilic assistance is a necessary condition of the process. The developed kinetic model allows to predict the chemical reactivity of nucleophiles for the reaction of oxiranes with carboxylic acids and phenols catalyzed by organic bases.

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. Швед Олена Миколаївна

2. Shved Olena Mykolayvna

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

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. Шумейко Олександр Євгенович
2. Шумейко Олександр Євгенович

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 Попов Анатолій Федорович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Попов Анатолій Федорович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

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