Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0415U005054

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 14-07-2015

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Літвінов Юрій Євгенович
2. Litvinov Jurii Evgenovuch

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.04

Назва наукової спеціальності: Фізична хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 17-06-2015

Спеціальність за освітою: 8.070301

Місце роботи здобувача: Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту Фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України.

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: 79053, м.Львів-53, вул.Наукова,3а

Форма власності:

Сфера управління: Президія Національної академії наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.051.10

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, 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: Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка

Код за ЄДРПОУ: 05420735

Місцезнаходження: 02160, Київ -160, вул. Харківське шосе, 50

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.15.25, 31.15.27

Тема дисертації:

1. Каталітична активність N-гідроксифталіміду в реакціях окиснення алкіларенів

2. N-hydroxyphthalimide catalytic activity in the alkylarenes oxidation reactions

Реферат/анотація:

1. Метою дисертаційної роботи є з'ясування деталей механізму каталітичної дії N-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах окиснення алкіларенів, впливу структури субстрата та інших факторів на ефективність каталізу. Досліджено вплив середовища на процес окиснення і встановлено, що окиснення протікає із високими швидкостями в апротонному нейтральному середовищі (ацетонітрил) і в середовищі кислот (оцтова кислота). В основному середовищі (піридин) або в середовищі ацетонітрилу із домішкою лугу відбувається витрачання каталізатора N-гідроксифталіміду через спонтанний розпад або лужний гідроліз. Методами газоволюмометричного аналізу, потенціометричного титрування, ТШХ було досліджено реакції окиснення аценафтену і тетраліну молекулярним киснем у присутності системи азобісізобутіронітрил / N-гідроксифталімід і встановлено, що в присутності N-гідроксифталіміду основними продуктами є відповідні гідропероксиди, а використання N-гідроксифталіміду, як каталізатора, дозволяє проводити окиснення в м'яких умовах (1 атм, < 100 °C) з високими конверсією (> 50 %) і селективністю (> 90 %) при високій швидкості

в порівнянні з існуючими каталітичними системами. Досліджено стадію взаємодії фталімід-N-оксильного радикала, що утворюється з молекули N-гідроксифталіміду in situ, з молекулою субстрата. Встановлено, що реакційна здатність органічних сполук відносно фталімід-N-оксильного радикала залежить як від термодинамічного фактора (енергія дисоціації зв'язку C-H в молекулі субстрата), так і від ентропійного фактора (здатність реакційної групи в молекулі субстрата до вільного обертання). Коли реакційноздатний C-H-зв'язок входить жорстко до циклу молекули, то він втрачає обертальний ступінь свободи і не дає відповідного внеску до загальної ентропії активації. Відсутність внутрішнього обертання призводить до зниження ентропії субстратів, що обумовлює їх більшу реакційну здатність внаслідок збільшення ентропії активації реакції.

2. The thesis deals with the study of the mechanism of N-hydroxyphthalimide (NHPI) influence on the oxidation of alkylarenes for optimization of oxygen-containing material synthesis. In the course of investigation it has been shown that a high catalytic activity of NHPI is observed in the acid (acetic acid) or neutral (acetonitrile) medium due to the NHPI as a weak acid behavior. The investigation of the acenaphthene and tetraline oxidation by molecular oxygen in the presence of NHPI shows that the corresponding hydroperoxide is the main oxidation product. The NHPI is allowed to oxidize organic substrates in mild conditions (1 atm, <100 °C) with high conversion (> 50%) and selectivity (> 90%) at high rate. On the basis of the experimental data the kinetic parameters of acenaphthene oxidation and tetraline oxidation are obtained. The H-atom abstraction from substrate by the phthalimide-N-oxyl radical (PINO) generated in situ from NHPI is the one of the main step of oxidation mechanism. To investigate this step the method of PINO generation was developed. The PINO has been generated in situ from it's hydroxyimide precursor, NHPI, by oxidation with iodobenzenediacetate. On the basis of the method the rate constants of H abstraction from molecules of substrates with wide range of C-H bond dissociation energy (cycloalkane, ketones, alkylaromatics, alcohols, phenols) by PINO have been determined. For several substrates the activation parameters of this step was calculated. It is shown that quantum mechanical tunneling plays a role in the hydrogen abstraction of the PINO radicals. The reactivity of organic substrates towards PINO radical depend both the enthalpy factor (C-H bond dissociation energy in substrate) and entropy factor. The latter is the ability of reactive group in the molecule of substrate to internal rotation: when reactive C-H bond binds more tightly to molecule cycle, it loses rotational degrees of freedom and doesn't give the corresponding contribution to the total entropy of activation. Lack of internal rotation leads to a decrease in entropy of substrates, which makes them more reactive due to increased activation entropy.

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. Опейда Йосип Олексійович

2. Opeida Iosyp Oleksiyovuch

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.15

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. Никипанчук Михайло Васильович

2. Никипанчук Михайло Васильович

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.04

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. Хижан Олена Ісаївна

2. Хижан Олена Ісаївна

Кваліфікація: к.х.н., 02.00.04

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 Каличак Ярослав Михайлович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Каличак Ярослав Михайлович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

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