

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0511U000128

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-02-2011

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Решетняк Олександр Володимирович

2. Reshetnyak Oleksandr Volodymyrovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.04

Назва наукової спеціальності: Фізична хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Шифр наукової спеціальності: 02.00.05

Назва наукової спеціальності: Електрохімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 10-02-2011

Спеціальність за освітою: 7.070301 Хімія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: 79000, м. Львів, вул. Університетська, 1

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):** Д26.218.01

**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:** Львівський національний університет імені Івана Франка

**Код за ЄДРПОУ:** 02070987

**Місцезнаходження:** 79000, м. Львів, вул. Університетська, 1

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 31.15.33

**Тема дисертації:**

1. Реакції, ініційовані хімічно та електрохімічно генерованими вільнорадикальними частинками
2. Reactions initiated by the chemically and electrochemically generated free radical particles

**Реферат:**

1. Дисертація присвячена процесам за участю хімічно та електрохімічно генерованих частинок у дублетному стані, а саме генеруванню хемі- (ХЛ) та електрохемілюмінесценції (ЕХЛ), взаємодії з твердотільними субстратами та формуванню полімерних ланцюгів з системою спряжених пі-зв'язків. На основі отриманих закономірностей щодо кінетики процесів, впливу на інтенсивність випромінювання різноманітних факторів, а також ґрунтуючись на результатах квантово-хімічних розрахунків запропоновано найімовірніші схеми генерування ХЛ та ЕХЛ у досліджених системах. Вперше продемонстровано можливість застосування цих явищ у матеріалознавстві та електрохімічному препаративному синтезі. Досліджено взаємодію вільних радикалів з поверхнею металевих субстратів. Вперше виявлено активне розчинення металів у апротонних розчинах солей арендіазонію (ДАС). Вивчено вплив природи діазокатіона на швидкість взаємодії між ДАС та встановлено будову продуктів, що утворюються. Запропоновано механізм початкових стадій окиснювальної поліконденсації аніліну та його похідних. Показано, що процес ініціюють катіон-радикали вихідного мономеру, які надалі рекомбінують за типом "голова до хвоста". Оцінено вплив замісника в ароматичному

кільці на реакційну здатність похідних аніліну у реакції окиснювальної поліконденсації. Вперше хімічно одержано полілюмінол та знайдено оптимальні умови проведення реакції. На основі результатів спектральних досліджень та елементного аналізу запропоновано найімовірніші структури одержаних полімерних продуктів.

2. The thesis is devoted to the processes with the participation of chemically and electrochemically generated particles in the dublet electronic state, namely generation of the chemi- (CL) and electrochemiluminescence (ECL), interaction with solid state substrates and formation of the polymeric chains with system of conjugated pi-bonds. The mechanisms of the CL and ECL generation during reduction of the peroxydisulfate-anions in the aqueous solutions and arenediazonium salts (DAS) in the aprotic medium, during electrochemical oxidation of the aromatic carboxylic acids (Kolbe electrosynthesis) and luminol, and also acridine/acridane and its precursor N-phenyl-ortho-aminobenzoic acid in the acetonitrile solutions were proposed. The influence of such factors as a current density / electrode potential, electrolyte composition, nature of solvent, presence of the catalytically active compounds on the intensity of light radiation has been studied. The special attention was spared to the role of the molecular oxygen and its active forms and also to the influence of the nature of electrode material on the processes of luminescence generation. For the first time the possibility of the CL and ECL use in the material science, exactly for the study of the processes of radical polymerization, for the determination of the morphology of metals and semiconductors surface, for the functionalization and modification of surfaces, for the characterization of the state and structure of the surface layers on the different substrates was shown. The restrictions for the use of the ECL phenomenon in the electrochemical preparative synthesis for the determination of the process optimal conditions has been formulated. It was shown, that the chemically or electrochemically generated free radicals products of the DAS reduction reacts actively with the surface of the solids. It was detected for the first time, that the chemical reduction of DAS by the alkaline, alkaline-earth elements and also by the Fe, Cu, Cr, Ni, Al, and Mg is accompanied by the active dissolution-ionization of the metals. This process is double-stage on the copper and magnesium substrates: the formation of the covalently grafted to the metal-substrate surface mono- or multilayer, which forms an intermediates of the arenediazonium-cations reduction, precedes dissolution. The influence of the diazocation nature on the rate of copper-DAS interaction has been studied and structure of produced products was determined. Moreover, the thermolysis of the phenyldiazonium tetrafluoroborate in the solid state (Baltz-Schiemann reaction) has been studied. The chain mechanism of the DAS decomposition was proposed for the explanation of the registered avalanche acceleration of the DAS destruction after the induction period. The mechanism of the oxidative polycondensation of aniline and its derivatives has been studied. It was shown, that the process is initiated by the cation-radicals of initial monomer. These particles during chemical initiation of polycondensation forms during the decomposition of the stoichiometric (1 : 1) reaction complex of initial monomer and peroxydisulfate-anion. The recombination of the free radical intermediates proceeds according to the "head-to-tail" type, which is possible after the isomerization of the primary benzenoid cation-radicals in the particles of quinoid type. The further chain growth occurs in accordance with analogous as for the monomer algorithm. By the example of nitro- and oxymethyl-anilines the influence of the substituent in the aromatic ring on the reactivity of the derivatives in comparison with aniline during oxidative polycondensation reaction was estimated. In addition, for the first time the successful chemical synthesis of the polyluminol was carried out and optimal conditions of reaction implementation were determined. The most probable structures for the produced polymeric products were proposed on the basis on results of spectral measurements and element analysis. For the first time it was detected, that the electrochemical synthesis of polyaniline under the high potentials of working electrode is accompanied by the weak luminescence. It was shown, that source of this phenomenon is destruction of the oxidized form of polyaniline pernigraniline.

**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 ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Ковальчук Євген Прокопович
2. Koval'chuk Eugen Prokopovych

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.05

**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. Опейда Йосип Олексійович
2. Опейда Йосип Олексійович

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Каздобін Костянтин Олександрович

2. Каздобін Костянтин Олександрович

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.05

**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. Рожицький Микола Миколайович

2. Рожицький Микола Миколайович

**Кваліфікація:** д.ф.-м.н., 01.04.05, 01.04.17

**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**

Волков Сергій Васильович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Волков Сергій Васильович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Т.А.