

ВІДГУК

офіційного опонента кандидата технічних наук Бушуєва Андрія Сергійовича на дисертаційну роботу Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озоном у рідкій фазі», що подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 - «Хімічні технології та інженерія» (05.17.04 – «Технологія продуктів органічного синтезу»).

1 Актуальність обраної теми

Ацетофенон є базовим продуктом тонкого органічного синтезу, який використовується для виготовлення лікарських препаратів заспокійливої дії та духмяних речовин.

У промисловості ацетофенон одержують за реакцією Фріделя-Кравца виходячи з бензену в присутності $AlCl_3$ чи $FeCl_3$, або рідиннофазним окисненням етилбензену киснем повітря при 388-393 К (каталізатор - бензоати перехідних металів). Процеси характеризуються багатостадійністю, низькою селективністю та утворенням значної кількості токсичних відходів.

З огляду на це розробка інших технологій синтезу ацетофенону є актуальною бо дасть змогу розширити сировинну базу та використовувати інші типи вихідної сировини, котрі дозволять запобігти існуючих недоліків у виробництві.

З цього приводу перспективним напрямом одержання ацетофенону є рідиннофазне окиснення етилбензену озоном, який, як доступний, енергійний і екологічно чистий окиснювач, активно застосовується для рішення складних задач промисловості тонкого органічного синтезу, створення процесів окиснення у замкнутому циклі, одержання якісної питної води, очищення промислових стоків тощо. Нажаль відомості про закономірності перебігу реакції озону з етилбенzenом недостатні для технічної реалізації цієї реакції, тому дисертаційна робота Кулешової Т.С. присвячена актуальній темі -

розробці основ принципово нової технології одержання ацетофенону прямим окисненням етилбензену озоном у рідкій фазі.

Дисертаційна робота Кулешової Т.С. є складовою частиною наукового напряму кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені В. Даля «Реакції озону з ароматичними сполуками». Робота виконана в рамках плану науково-дослідних робіт Східноукраїнського національного університету імені В. Даля за держбюджетною тематикою «Розробка енерго- та ресурсозберігаючих технологій» (ДН-08-17 номер держреєстрації – 0117U000563).

2 Наукова новизна

Вперше створено наукові основи маловідходної технології одержання ацетофенону у рідкій фазі з використанням реакції озону з етилбенzenом. Показано, що селективне окиснення озоном за етильною групою стає можливим лише за умов введення в систему каталізаторів на основі солей перехідних металів. В умовах каталізу, переважно манган(II) ацетатом, реакція деструктивного окиснення бензольного кільця суттєво запобігається і субстрат реагує з утворенням ацетофенону (76,5%) і α -фенілетанолу в ацильованій формі (11,2%).

Виявлено, що за умов окиснення етилбензену манган(II) ацетат, крім участі у двохстадійному окисненні субстрату, каталізує реакцію утворення α -фенілетанолацетату. Вивчена макрокінетика процесів озонування етилбензену та його кисневмісних похідних в присутності манган(II) ацетату. Передбачається іоно-радикальна неланцюгова схема окиснення досліджених речовин. Показано, що температура мало впливає на селективність окиснення, але суттєво прискорює окиснювальні перетворення.

Визначено оптимальні параметри процесу за розробленою технологією. Переважне утворення ацетофенону відбувається у розчині ацетатної кислоти при 288 К в присутності манган(II) ацетату ($\text{ArCH}_3 : \text{Kt} = 10 : 1$) при постійному пропусканні озонвмісного газу з концентрацією озону $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

3 Практичне значення

Створено основи нової технології одержання ацетофенону окисненням етилбензену озоновмісними газами в льодяній ацетатній кислоті. На підставі проведених фізико-хімічних досліджень розроблено новий препаративний метод селективного низькотемпературного окиснення етилбензену озоном до ацетофенону. Він відрізняється високим виходом та якістю цільового продукту і може бути основою для подальшого удосконалення методів окиснювальної переробки похідних етилбензену. Запропоновано принципову технологічну схему одержання ацетофенону. Практична значимість роботи підтверджено актом впровадження одержаних результатів у навчальний процес на кафедрі хімічних та фармацевтичних технологій.

4 Загальні дані про структуру роботи

Дисертація Кулешової Т.С. складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (148 найменувань) та 4 додатків. Матеріали основної частини викладені на 149 сторінках, містять 42 рисунки і 28 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 172 сторінки. Оформлення роботи відповідає необхідним вимогам ДАК України.

5 Критичний огляд вмісту дисертації

Вступ відображає суть всієї роботи, її задачі, включає обґрунтування актуальності, наукової новизни, практичного значення одержаних результатів.

Перший розділ дисертації (літературний огляд) присвячений сучасному стану промислової технології процесів окиснення у тому числі і озоном, розглянуто перспективи розвитку досліджень в області окиснення алкілбензенів озоном у рідкій фазі, основні методи одержання ацетофенону та його похідних, їх недоліки і переваги. Розділ закінчується висновками та формулюванням задач досліджень. В цілому літературний огляд складено грамотно, логічно, показана необхідність задач, що вирішуються в роботі,

зокрема, розробка маловідходної технології одержання ацетофенону з використанням озону.

До зауважень необхідно віднести відсутність літературних даних щодо процесів озонування проміжних продуктів окиснення етилбензену та наявність орфографічних помилок.

У розділі 2 викладено методики проведення експерименту, синтезу, виділення, фізико-хімічного аналізу та ідентифікації вихідних і проміжних речовин та продуктів їх окиснення. Наведено методики кінетичних вимірів, формули для математичної обробки результатів, розрахунки констант швидкості, активаційних параметрів, похибок.

У розділі 3 дисертації наведені матеріали, отримані автором відносно некаталітичного окиснення етилбензену, α -фенілетанолу та ацетофенону в ацетатнокислому середовищі. В цих умовах напрям атаки етилбензену озоном спрямовується переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (63%) і, в меншій мірі, за етильною групою з утворенням ацетофенону (34%) та α -фенілетанолу, як проміжного продукту. Показано, що спирт та кетон окиснюються озоном по-різному: перший – практично з якісним утворенням ацетофенону, а другий – переважно за ароматичним кільцем з подальшим його руйнуванням. Запропоновано схему некаталітичної реакції етилбензену та його похідних з озоном в ацетатній кислоті. Доведено існування двох напрямків витрати озону: низькотемпературного іон-радикального неланцюгового на стадії ініціювання й ланцюгового при підвищених температурах на стадії продовження ланцюга у реакції з продуктами термічної деструкції аліфатичних пероксидів, за цих умов витрати озону на моль субстрату швидко зростають з підвищенням температури. Усі результати є обґрунтованими експериментально і теоретично. Отримані ароматичні сполуки охарактеризовані за температурами плавлення, їх склад і будова доведені за допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень. Коректність одержаних результатів не викликає сумнівів.

До недоліків розділу слід віднести наступне - не приділено уваги вивченню впливу добавок α -фенілетанолу на процес окиснення етилбензену.

Розділі 4 У розділі наведено дані щодо окиснення етилбензену та його похідних озоном у розчині ацетатної кислоти в присутності манган(II) ацетату. Висока селективність за бічним ланцюгом субстрату досягається лише при достатньо високих концентраціях каталізатора ($[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 : [\text{ArH}]_0 = 0,1$). Основним продуктом окиснення етилбензену є ацетофенон (76,5 %) та α -фенілетанол у вигляді відповідного ацетату (11,2 %).

Озонування α -фенілетанолу показало, що спирт за умов каталізу, як і у відсутності каталізатора, реагує переважно за бічним ланцюгом (98 %) з утворенням ацетофенону, каталізатор лише прискорює реакцію.

Наявність в системі манган(II) ацетату суттєво впливає на хід окиснення ацетофенону. Якщо за умов некаталітичного окиснення ацетофенон руйнується на 96%, то в присутності каталізатора окиснення озоном зміщується у бік бічного ланцюга з утворенням 74,6 % бензойної кислоти.

Вивчено кінетичні закономірності процесу окиснення ароматичних сполук озоном в присутності манган(II) ацетату, запропоновано схеми каталізу процесів озонування етилбензену, α -фенілетанолу та ацетофенону. На підставі одержаних експериментальних даних визначено оптимальні умови ведення процесу каталітичного окиснення етилбензену озоном з утворенням ацетофенону з максимальним виходом.

Слід зауважити, що було б доцільно вивчити вплив природи аніону солі мангану на селективність окиснення за бічним ланцюгом субстрату.

У 5 розділі розглянуто технологічні аспекти використання результатів досліджень. Описано синтез ацетофенону на укрупненій лабораторній установці. Проведено дослідження з метою вибору конструкції окиснювача, типу і конструкційного матеріалу основного обладнання, відпрацьовано оптимальний режим виділення цільових продуктів. На підставі отриманих даних запропоновано і описано принципову технологічну схему одержання ацетофенону. Також представлено техніко-економічне порівняння методів

отримання ацетофенону, з якого видно, що розроблена технологія є конкурентоздатною і може бути використана при створенні промислової технології. Проведено оптимізацію процесу окиснення етилбензену.

Проте, слід відзначити, що у запропонованій технології відсутня методика розкладу озону в озонповітряній суміші перед викидом в атмосферу а також відсутні методики регенерації каталізатора.

Висновки, які наведено у дисертаційній роботі цілком узгоджуються з експериментальними даними, в достатній мірі коректні і аргументовані.

Перелік літератури має 148 найменувань літературних джерел, що використані автором, у тому числі – 10 робіт автора, з них 5 статей у наукових фахових журналах, 5 тез доповідей на фахових міжнародних та Українських конференціях.

Таким чином, проводячи підсумок наведеному вище, необхідно відмітити, що робота Кулешової Т. С. є актуальним, цілком завершеним науковим дослідженням. При її виконанні дисертант показав себе як гарний експериментатор, котрий вміє працювати з літературними даними та добре використовує методи математичної обробки результатів. Достовірність експериментальних даних та коректність наукових висновків не викликає сумнівів.

6 Повнота викладення основних результатів

Результати дисертації в повній мірі викладено у публікаціях автора у наукових фахових виданнях (статтях у фахових журналах, тезах доповідей). Практична цінність роботи підтверджена актом впровадження результатів дослідження у навчальному процесі Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Дисертацію оформлено згідно вимог ДАК України.

7 Зауваження

Принципових зауважень, які б ставили під сумнів основні положення дисертації, немає. Крім зауважень, що викладені вище при аналізі роботи, слід відмітити наявність окремих невдалих виразів у тексті дисертації.

Висновки

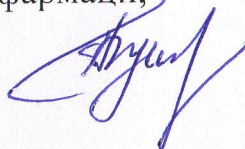
Представлена дисертаційна робота Кулешової Т. С. є завершеною науково-дослідною працею як за обсягом виконаних досліджень, так і за своєю актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, новизною одержаних результатів, теоретичним, практичним значенням, та наданими висновками. Робота повністю відповідає п. 10 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 167 від 6 березня 2019 р., що пред'являються до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (05.17.04 – «Технологія продуктів органічного синтезу»).

Офіційний опонент:

ДЗ «Луганський державний медичний університет»

В. о. завідувача кафедри промислової фармації,

кандидат технічних наук, доцент

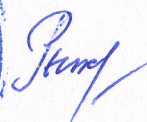


Андрій БУШУСВ

Підпис засвічую:

Керівник відділу кадрів

ДЗ «Луганський державний медичний університет»

Олена РИЖЕНКО