

## ВИСНОВОК

### ПРО НАУКОВУ НОВИЗНУ, ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озоном у рідкій фазі»

Комісія, створена згідно рішення Вченої ради Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля протокол № 9 від 26 червня 2020 р. у складі завідувача кафедри екології та технології полімерів ІХТ СНУ ім. В. Даля, доктора технічних наук, професора Попова Євгенія Вадимовича (голова) та рецензентів: професора кафедри хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля, доктора технічних наук, доцента Глікіної Ірини Маратівни і доцента кафедри природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін ІХТ СНУ ім. В. Даля, кандидата технічних наук, доцента Ісаєнко Ірини Петрівни проаналізувала результати виконання здобувачем ступеня доктора філософії, здобувачем кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Кулешовою Тетяною Сергіївною освітньо-наукової програми, індивідуального плану наукових досліджень, ознайомила з текстом дисертації та опублікованими науковими статтями та тезами за напрямом дисертації, а також заслухала доповідь здобувача у вигляді презентації дисертаційної роботи на фаховому семінарі та відповіді здобувача на запитання учасників фахового семінару.

**Актуальність теми дисертації.** Процеси окиснення є важливими в сучасній технології органічних речовин. Дослідження, що ведуться у цій галузі, стимулюються необхідністю створення нових енергозберігаючих, екологічно чистих методів синтезу оксигенвмісних органічних сполук.

На сьогодні провідне місце серед окисників займає молекулярний кисень. За його участю відбуваються численні промислові методи синтезу органічних сполук. Проте, інколи від використання кисню відмовляються за причин жорстких умов ведення процесу. У цих випадках часто

використовують багатостадійні синтези або дорогі та дефіцитні мінеральні окисники, що веде до забруднення навколишнього середовища.

Враховуючи дані літературних та патентних джерел, зазначені проблеми можуть бути успішно вирішенні за допомогою озонних технологій. Вони характеризуються високою селективністю, м'якими умовами ведення реакції та спрощеним технологічним обладнанням, але стосуються процесів окиснення озоном лише в ряду толуену і його заміщених. У зв'язку з цим, певний інтерес представляють дослідження реакції озону з етилбенzenом та його оксигенвмісними похідними, спрямованими на подальшу розробку маловідходних окиснювальних технологій та розширення уявлень щодо реакції озону з аренами в ряду етилбензену.

Рішення поставленої задачі має важливе практичне значення, оскільки ацетофенон - продукт неповного окиснення етилбензену, є важливою сировиною для виробництва духмяних речовин та лікарських препаратів.

Аналіз промислових методів синтезу ацетофенону показує, що більшість з них не мають майбутнього за причин технологічної складності, жорстких умов синтезу та низьких коефіцієнтів переробки вихідної сировини і її доступності. Тому розробка основ маловідходної, низькотемпературної технології синтезу ацетофенону окисненням етилбензену озоном у розчині ацетатної кислоти є актуальною задачею.

**Новизна дослідження та одержаних результатів.** В ході виконання дисертаційної роботи вивчено реакцію озону з етилбенzenом в ацетатній кислоті та розроблено основи технології одержання ацетофенону.

Встановлено кінетичні закономірності реакції озону з етилбенzenом та його оксигенвмісними похідними у рідкій фазі. Показано, що окиснення перебігає, переважно, за ароматичним кільцем субстрату з утворенням аліфатичних пероксидів (63%) і, в меншій мірі, за етильною групою (34 %) з утворенням ацетофенону і  $\alpha$ -фенілетанолу, який веде себе за умов досліду, як проміжний продукт реакції.

Визначено, що рідиннофазне озонування етилбензену та його похідних в ацетатній кислоті представляє собою складний іоно-радикальний процес, за яким субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон поводить себе як типовий електрофіл і витрачається за двома напрямками: неланцюговим на стадії ініціювання, і ланцюговим – в реакціях з продуктами ознолізу бензенового кільця.

Показано, що введення в систему озон-етилбензен-ацетатна кислота манган(II) ацетату у мольному співвідношенні 1 : 0,1 значною мірою запобігає ознолізу бензенового кільця, основним напрямом стає селективне окиснення за етильною групою з утворенням ацетофенону з виходом 76,5 % і  $\alpha$ -фенілетанолацетату з виходом 11,2 %.

Визначено, що за умов каталізу озон переважно витрачається в реакції з відновною формою мангану, а залучення етилбензену та продуктів його окиснення за бічним ланцюгом відбувається за реакцією з окисненою формою мангану. Запропоновано схему каталізу манган(II) ацетатом, який пояснює селективне утворення ацетофенону.

**Теоретичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що у роботі вперше проведено системне дослідження кінетики та механізму ознолітичних перетворень етилбензену в ацетатній кислоті як у відсутності, так і у присутності каталізаторів. На основі вивчених кінетичних закономірностей реакції окиснення етилбензену розроблено препаративну методику синтезу ацетофенону, яка відрізняється екологічною чистотою та м'якими умовами ведення процесу.

**Практичне значення отриманих результатів.** В ході виконання наукової роботи показана можливість одержання ацетофенону окисненням етилбензену озоном у розчині ацетатної кислоти в присутності СПМ при температурах 288-293 К.

Встановлено, що застосування озону – окисника з високим окисно-відновним потенціалом, для окиснення етилбензену у рідкій фазі сприяє переведенню діючого у виробництві високотемпературного методу

окиснення етилбензену киснем повітря (388-393 К) в режим низькотемпературного (288-293 К), що прогнозує спрощення технології та апаратурного оформлення процесу.

На основі проведених досліджень створено основи хімії і технології одержання ацетофенону низькотемпературним окисненням етилбензену озоном у розчині ацетатної кислоти. Проведено математичну оптимізацію процесу, здійснено випробування розробленої технології на укрупненій лабораторній установці, виконано інженерні розрахунки, на підставі яких було запропоновано принципову технологічну схему виробництва ацетофенону. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімічних та фармацевтичних технологій ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне).

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Сформульовані в дисертації положення, висновки і рекомендації базуються на випробуваннях розробленої технології на укрупненій лабораторній установці та достатній кількості сучасних фізико-хімічних (ГРХ, спектрофотометрія, ІЧ-спектрометрія) методів аналізу.

Достовірність первинних матеріалів кандидатської дисертації перевірена комісією, яка була створена рішенням Вченої ради Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля протокол № 9 від 26 червня 2020 р. про «Про проведення попередньої експертизи дисертації здобувача ступеня доктора філософії та призначення особи, відповідальної за організацію та проведення захисту дисертації», у складі: головуєчий – д. т. н., професор Попов Є. В.; д. т. н., доцент Глікіна І. М.; к.т.н., доцент Ісаєнко І. П. Всі документи оформлені згідно існуючих вимог, результати досліджень оброблені сучасними статистичними методами аналізу на персональному комп'ютері. Первинна документація за обсягом та характером досліджень повністю відповідає даним наведеним в дисертаційній роботі.

**Повнота викладення матеріалів дисертації в опублікованих працях.** Основні результати і нові наукові положення дисертації повністю опубліковані в наукових журналах та висвітлені в матеріалах науково-практичних конференцій. В наукових публікаціях, опублікованих із співавторами та зарахованих за темою дисертації, Кулешова Т. С. самостійно провела огляд літературних джерел, виконала синтетичну та фізико-хімічну експериментальну частину дослідження, провела узагальнення даних фізико-хімічного аналізу, здійснила статистичну обробку результатів кінетичних досліджень.

За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових праць (Додаток 1): 5 статей у наукових фахових виданнях України та закордонних країн, серед яких 2 статті у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами (Scopus); 1 стаття у зарубіжному науковому фаховому журналі країни, яка входить до Європейського Союзу (Польща), 5 тез в матеріалах міжнародних і Всеукраїнських науково-практичних конференціях.

**Конкретний особистий внесок дисертанта в одержання наукових результатів, що виносяться на захист.** Дисертація є самостійно виконаним дослідженням автора. Спільно з науковим керівником визначені тема і завдання та складена програма дисертаційного дослідження. Дисертанткою особисто виконані патентно-інформаційний пошук, проаналізована наукова література за темою дослідження, самостійно виконані синтез сполук, проведені систематизація і статистичний аналіз отриманих кінетичних, самостійно проаналізовано та узагальнено результати фізико-хімічних методів аналізу речовин. Дисертанткою самостійно написані всі розділи дисертації, сформульовані висновки і рекомендації, що захищаються.

**Апробація результатів дисертації.** За рішенням Вченої Ради Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (протокол № 9 від 26.06.2020 р.) фаховий семінар з попередньої експертизи дисертації відбувся 05.09.2020 р. на кафедрі екології та технології полімерів під головуванням завідувача кафедри екології та технології полімерів, д. т. н.,

професора Попова Є. В. та за участю призначених рецензентів д. т. н., доцента Глікіної І. М, к. т. н., доцента Ісаєнко І. П., а також запрошених співробітників кафедр хімічної та фармацевтичної технології, хімічної інженерії та екології, природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін, екології та технології полімерів, вищої математики та комп'ютерних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля МОН України.

**Недоліки дисертації щодо її змісту та оформлення.** Дисертаційна робота Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озonom у рідкій фазі» (науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Галстян А. Г.) є закінченим науковим дослідженням, у якому отримані нові науково обґрунтовані результати щодо кінетики та механізму озонолітичних перетворень етилбензену та його оксигенвмісних похідних у рідкій фазі та синтезу ацетофенону. Результати дисертаційного дослідження відрізняються науковою новизною і практичним значенням для сучасної хімічної технології.

Принципових зауважень щодо змісту і оформлення дисертації немає, окремі стилістичні помилки не знижують загальну цінність дисертації.

**Відповідність дисертації вимогам, що пред'являються до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії.** Дисертаційна робота Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озonom у рідкій фазі» (науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Галстян А. Г.) є закінченою науково-дослідною роботою, в якій приведено результати кінетичних досліджень реакції окиснення етилбензену та його оксигенвмісних похідних озonom у рідкій фазі, на підставі яких створено основи технологій синтезу ацетофенону, запропоновано принципову технологічну схему виробництва та надано технологічні рекомендації щодо ведення процесу. Результати дисертаційного дослідження відрізняються науковою новизною і практичним значенням для сучасної хімічної галузі.

За формою і структурою дисертація відповідає основним вимогам, що пред'являються до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії.

### **ВИСНОВОК**

Розглянувши дисертацію Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озоном у рідкій фазі» та наукові публікації, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, визначивши особистий внесок у всіх зарахованих за темою дисертації наукових публікаціях, опублікованих із співавторами (додаток 1), а також за результатами попередньої експертизи (фахового семінару) вважаємо, що робота актуальна для сучасної хімічної технології, являє собою самостійно виконану закінчену наукову працю, яка проведена із застосуванням сучасних методів експериментального дослідження, має наукову новизну, практичну значимість, адекватна поставленій меті та задачам. Основні результати, нові наукові положення та висновки, сформульовані у дисертації, повністю висвітлені в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації, в роботі відсутні порушення академічної доброчесності. Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам передбаченим п. 10 «ПОРЯДКУ проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 167 від 6 березня 2019 р., відносно дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії та може бути рекомендована до офіційного захисту в спеціалізованій Вченій раді.

Комісія рекомендує ректору СНУ ім. В. Даля порушити клопотання перед МОН України про утворення спеціалізованої Вченої ради для розгляду та проведення разового захисту дисертації Кулешової Тетяни Сергіївни у

складі:

**Голова спеціалізованої Вченої ради:** доктор технічних наук, професор Попов Євген Володимирович, завідувач кафедри екології та технології полімерів Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля МОН України, м. Северодонецьк;

**Рецензент:** доктор технічних наук, доцент Глікіна Ірина Маратівна, професор кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля МОН України, м. Северодонецьк;

**Рецензент:** кандидат технічних наук, доцент Ісаєнко Ірина Петрівна, доцент кафедри природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля МОН України, м. Северодонецьк;

**Опонент:** доктор технічних наук, професор Мельник Степан Романович, професор кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» МОН України, м. Львів;

**Опонент:** кандидат технічних наук, доцент Бушуєв Андрій Сергійович, завідувач кафедри промислової фармації Державного закладу «Луганський державний медичний університет» МОЗ України, м. Рубіжне.


**Голова комісії та фахового семінару з попередньої експертизи дисертації:**

доктор технічних наук, професор

 Попов Є. В.

**Рецензенти:**

доктор технічних наук, доцент

 Глікіна І. М.

кандидат технічних наук, доцент

 Ісаєнко І. П.