

## ВІДГУК

офіційного опонента кандидата хімічних наук Парамонові (Сєдих) Ганни Олексіївни на дисертаційну роботу Скороход Катерини Сергіївни «Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти», що подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» (02.00.04. – «Фізична хімія»)

### **1 Актуальність обраної теми**

Реакція озону з етилбензенами у рідкій фазі є малодослідженою. Практично відсутні дані щодо впливу замісників в ароматичному кільці на кінетичні закономірності, хімізм та характер продуктів окиснення етилбензенів. У зв'язку з цим дослідження реакції озону з 4-брометилбенzenом з метою виявлення впливу дезактивуєчих замісників на загальні закономірності та механізм рідиннофазного окиснення озоном є актуальними. Вивчення реакції озону з 4-брометилбенzenом має і препаративне значення, оскільки проміжний продукт окиснення – 4-бромацетофенон, широко використовуються у виробництві біологічно активних речовин, органічних напівпродуктів тощо. У промисловості 4-бромацетофенон одержують ацилюванням 4-бромбензену або бромуванням ацетофенону. Процеси характеризуються низькою селективністю та утворенням значної кількості токсичних відходів. Використання озону в реакції окиснення 4-бромацетофенону дозволить запобігти цих недоліків і провести процес в замкнутому циклі в м'яких умовах і з високою селективністю. Дисертаційна робота Скороход К. С. є складовою частиною наукового напрямку кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені В. Даля «Каталітичні 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 на прикладі реакції озону з 4-етилбенzenом встановлено, що при введенні в ароматичне кільце молекули етилбензену дезактивуючих замісників, наприклад атому бром, хоча і спостерігається підвищення стійкості його до електрофільної атаки озоном, але все ж переважною залишається реакція деструктивного окиснення ароматичного кільця. Сумарна селективність окиснення 4-брометилбензену за бічним ланцюгом сягає 48%, а вихід 4-бромацетофенону складає 40%.

У процесі окиснення 4-брометилбензену озоном в присутності каталітичних домішок манган(II) ацетату значно підвищується селективність окиснення за етильною групою з утворенням 4-бромацетофенону 95,6 % та 4,2% 1-(4-бромфеніл)етанолацетату, що, майже на 20 % вище, ніж у випадку каталітичного озонування етилбензену.

Вперше здійснено дослідження кінетики та механізму некаталітичної реакції озону з 4-брометилбенzenом в розчині ацетатної кислоти. Показано, що окиснення озonom відбувається за іоно-радикальним неланцюговим механізмом. Доведено існування двох механізмів витрачання озону: при низьких температурах на стадії ініціювання переважним є іоно-радикальний неланцюговий механізм витрачання озону, з підвищенням температури стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакціях з продуктами деструктивного окиснення ароматичного кільця.

Розглянуто механізм каталітичного окиснення і вивчено основні стадії каталітичного циклу. З'ясовано роль кожного компонента окиснювальної системи. Встановлено, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних здійснюється озоном; його роль пов'язана з генерацією активної форми каталізатора, яка ініціює селективне окиснення, а

молекулярний кисень приймає участь лише на стадії продовження ланцюгу за рахунок взаємодії з активними радикалами.

Запропонований механізм каталітичного окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних поглиблює теоретичні уявлення щодо реакції озону з похідними етилбензену у рідкій фазі і дозволяє обґрунтовно підходити до вибору каталізатора і умов окиснення для селективного утворення відповідних ацетофенонів.

### **3 Практичне значення**

Розроблено новий безвідходний та екологічно чистий метод синтезу 4-бромацетофенону з використанням безбаластного окисника – озону, високий відновно-окиснювальний потенціал якого дозволяє проводити процес у м'яких умовах. На підставі одержаних результатів було запропоновано принципову технологічну схему синтезу 4-бромацетофенону та проведено випробування методу на укрупненій лабораторній схемі. Досягнені результати можуть бути підставою для подальшого розвитку практичного використання озону в реакціях окиснення етилбензенів у розчині ацетатної кислоти.

### **4 Загальні дані про структуру роботи**

Дисертаційна робота Скороход К.С. складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел (151 найменування) та 3 додатків. Матеріали основної частини викладені на 151 сторінці, містять 44 рисунки і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 157 сторінок. Оформлення роботи відповідає необхідним вимогам.

### **5 Критичний огляд вмісту дисертації**

Вступ включає обґрунтування актуальності, наукової новизни, практичного значення одержаних результатів, сформульовано мету, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, показано особистий внесок здобувача, подано вміст і об'єм дисертації.

Перший розділ дисертації (огляд літератури) містить огляд літературних джерел та є самодостатнім науково-пошуковим дослідженням, що досить вичерпано розкриває сучасний стан щодо кінетики та механізму реакцій рідиннофазного окиснення похідних етилбензену та представляє основні препаративні методи синтезу 4-бромацетофенону. Наведені в огляді дані літератури дозволили автору досить чітко аргументувати мету та поставлені завдання.

У розділі 2 описано методики проведення експерименту, синтезу 4-бромацетофенону, фізико-хімічні характеристики 4-брометилбензену та продуктів його окиснення, кінетичні та некінетичні методи 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.

Розділі 3 дисертації присвячено дослідженню кінетичних закономірностей та хімізму реакцій некаталітичного окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озоном у розчині ацетатної кислоти. Показано, що введення в ароматичне кільце етилбензену дезактивуючого замісника (-Br) хоча і підвищує селективність окиснення субстрату за бічним ланцюгом, але озонолітична деструкція бензенового кільця залишається переважаючим напрямком реакції.

Вивчено кінетику окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі. Показано, що реакція перебігає переважно за ароматичним кільцем субстрату з утворенням аліфатичних пероксидів (50%) і за етильною групою з утворенням на ранніх стадіях 1-(4-бромфеніл)етанолу, а при вичерпному окисненні до 40 % 4-бромацетофенону та 8% 1-(4-бромфеніл)етанолацетату.

Знайдено, що озонування 1-(4-бромфеніл)етанолу протікає лише за бічним ланцюгом з утворенням відповідного ацетофенону. Інша кінетична картина спостерігається при окисненні 4-бромацетофенону: озон атакує за бензеновим

кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів, у розчині фіксуються також слідові кількості 4-бромбензойної кислоти.

*До зауважень необхідно віднести, що не зовсім зрозуміла відсутність в продуктах реакції, як первинного продукту окиснення 4-брометилбензену відповідного гідропероксиду, який утворюється при окисненні молекулярним киснем.*

Розділі 4 У розділі наведено дані щодо окиснення 4-брометилбензену озоном в присутності каталітичних домішок СПМ. Показано, що за наявності манган(II) ацетату значно підвищується селективність реакції за етильною групою з утворенням 4-бромацетофенону, вихід його досягає 95,6%, що на 20% вище, ніж у випадку каталітичного озонування етилбензену. Також серед продуктів реакції ідентифіковано 4,2 % 1-(4-бромфеніл)етанолацетату.

Вивчено основні стадії каталітичного циклу. З'ясовано роль кожного компонента окиснювальної системи. Встановлено, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену здійснюється озоном, його роль пов'язана з генерацією активної форми каталізатора, яка ініціює селективне окиснення 4-брометилбензену за бічним ланцюгом, а молекулярний кисень приймає участь лише на стадії продовження ланцюгу за рахунок взаємодії з активними радикалами.

Запропонована хімічна схема реакцій каталітичного окиснення 4-брометилбензену та його похідних, яка пояснює одержані експериментальні дані та поглиблює теоретичні уявлення щодо реакції озону з похідними етилбензену у рідкій фазі і дозволяє обґрунтовано підходити до вибору каталізатора і умов окиснення для селективного утворення відповідного ацетофенону.

*Слід зауважити, що було б доцільно вивчити вплив концентрації ацетатної кислоти на кінетику озонування 4-брометилбензену.*

У 5 розділі показано, що озонолітичний синтез 4-бромацетофенону, порівняно з існуючими технологіями його одержання, має суттєві переваги, зокрема знижений температурний режим (288-293 К), відсутність токсичних стічних вод та спрощене апаратурне оформлення процесу. Описано синтез 4-

бромацетофенону на укрупненій лабораторній схемі. Вибрано конструкції реакторів для окиснення та конструкційні матеріали основного обладнання. На базі проведених експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему одержання 4-бромацетофенону. Також представлено техніко-економічне порівняння методів синтезу 4-бромацетофенону, з якого видно, що розроблений метод технологія є конкурентноздатним і може бути альтернативою існуючим технологіям. Проведено оптимізацію процесу окиснення 4-брометилбензену.

*Проте, слід відзначити, відсутність у принциповій технологічній схемі методів регенерації каталізатора і розчинника.*

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

Перелік літератури Основний зміст дисертації відображено у 9 наукових публікаціях з них: 3 статті у наукових фахових виданнях України (2 – у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази «Scopus»; 1 - у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази «Index Copernicus»), 6 – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій

## **6 Повнота викладення основних результатів**

Результати дисертації повністю викладено у публікаціях автора у наукових фахових виданнях (статтях у фахових журналах, тезах доповідей). Практична цінність роботи підтверджена актом впровадження результатів дослідження у навчальний процес Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля.

## **7 Зауваження**

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

## Висновки

Дисертаційна робота Скороход К. С. є завершеною науково-дослідною працею і за обсягом виконаних досліджень, своєю актуальністю та ступенем обґрунтованості наукових положень, новизною одержаних результатів, теоретичним та практичним значенням, висновками 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 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» (02.00.04 – фізична хімія).

Офіційний опонент:

ДЗ «Луганський державний медичний університет»

завідувач кафедри медичної хімії,

кандидат хімічних наук, доцент

Парамонова (Сєдих) Г. О.

Підпис засвічую:

Керівник відділу кадрів

ДЗ «Луганський державний медичний університет»



*Риженко О. В.*