

ВІДГУК

офіційного опонента доктора хімічних наук, професора, члена-кореспондента НАН України, Зажигалова Валерія Олексійовича 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»

1 Актуальність обраної теми

Процеси окиснення ароматичних вуглеводнів та їх похідних в рідкій фазі мають неабияке значення в технології органічного синтезу для одержання цінних напівпродуктів чи продуктів, які використовують в подальших синтезах чи як кінцевий товарний продукт. Перспективи розвитку цих процесів пов'язані як з відносно простим апаратурним оформленням та низькою температурою протікання, так і можливістю одержання високої селективності по цільовому продукту та продуктивності по ньому. Відомо, що в якості окиснювача в цих реакціях можуть бути використані як молекулярний кисень, так і озон, при цьому в останньому випадку, досить часто досягається інтенсифікація процесу та збільшується його специфічність (селективність). В якості каталізаторів для процесів окиснення ароматичних вуглеводнів в рідкій фазі запропоновано ряд гетерогенних та гомогенних каталізаторів, при чому, якщо переваги перших пов'язані з достатньою легкістю їх видалення з реакційної суміші, то другі досить часто демонструють більш високу селективність в одержанні бажаного продукту.

Одним з таких ароматичних вуглеводнів є етилбензен, окиснення якого як молекулярним киснем, так і озоном до відповідних ароматичних карбонових кислот і кетонів, які використовуються в органічному синтезі та фармацевтичній технології більш-менш вивчено. Однак, при цьому вплив природи замісника в ароматичному кільці на перебіг процесу окиснення практично не з'ясовано, хоча, наприклад, при окисненні 4-брометилбензену

може бути одержано такий цінний продукт, як 4-бромацетофенон. На сьогодні цей продукт синтезують шляхом ацилювання 4-бромбензену або бромованням ацетофенону. Ці процеси характеризуються низькою селективністю та утворенням значної кількості токсичних відходів.

В зв'язку з цим, дисертаційна робота К.С.Скороход присвячена вивченню реакції взаємодії 4-бромметилбензену з озоном та з'ясуванню впливу замісника на загальні закономірності та механізм цього процесу, і можливості його інтенсифікації в присутності каталізаторів є актуальним науковим і практично важливим дослідженням.

Дисертаційна робота Скороход К. С. є складовою частиною наукового напряму кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. Робота виконана в рамках плану науково-дослідних робіт за держбюджетною тематикою «Розробка енерго- та ресурсо-зберігаючих технологій» (ДН-08-17 номер держреєстрації – 0117U000563).

2 Наукова новизна

Дисертанткою встановлено, що при введенні броду в ароматичне кільце етилбензену підвищується селективність окиснення субстрату озоном в оцтовій кислоті за бічним ланцюгом (селективність сягає 48%, що на 15 % вище ніж при озонуванні етилбензену), хоча реакція озонолізу бензенового кільця з утворенням аліфатичних пероксидів залишається переважаючим напрямком процесу.

Досліджено кінетику процесу окиснення 4-бромметилбензену озоном в оцтовій кислоті, встановлені залежності від концентрації реагентів та температури, показано, що на початковій стадії окиснення за бічним ланцюгом відбувається утворення 1-(4-бромфеніл)етанолу, який озонується до 4-бромацетофенону. Озонування останнього, веде, практично, до утворення аліфатичних пероксидів, але енергія активації цього процесу вища, ніж окиснення 4-бромметилбензену, що забезпечує накоплення 4-бромацетофенону при окисненні 4-бромметилбензену.

Запропоновано загальну схему окиснення 4-брометилбензену озоном в оцтовій кислоті.

Показано, що в присутності каталізаторів – СПМ швидкість окиснення 4-брометилбензену озоном, як і в випадку окиснення етилбензену, залежить від редокс-потенціалу пари $Me^{(n+1)+}/Me^{n+}$ і найбільша швидкість спостерігається в присутності кобальт-бромідного каталізатора, однак максимальна селективність за 4-бромацетофеноном досягається при використанні манган(II) ацетату, що дозволило обґрунтувати вибір каталізатора для подальших досліджень.

Встановлено, що введення бромового атома в ароматичне кільце значно підвищує селективність окиснення озоном в присутності манган(II) ацетату по бічному ланцюгу, так вихід продукту досягає 95 %, що на 20 % вище, ніж при окисненні етилбензену.

Встановлено, що в присутності каталізатора озон переважно реагує з відновленою формою мангану з утворенням окисненої форми металу, яка залучає субстрат до окиснення за бічним ланцюгом. Запропоновано схему каталізу манган(II) ацетатом реакції окиснення 4-брометилбензену, яка пояснює селективне утворення 4-бромацетофенону. Розглянуто механізм каталітичного окиснення і вивчено основні стадії каталітичного циклу.

3 Практичне значення

Показано, що при використанні каталізатору манган(II) ацетат при окисненні 4-брометилбензену озоном, може бути одержано 4-бромацетофенон з виходом 95,6 %.

Знайдено оптимальні параметри перебігу реакції озонування 4-брометилбензену. Переважне утворення 4-бромацетофенону відбувається у розчині льодяної ацетатної кислоти при 293 К в присутності манган(II) ацетату ($ArC_2H_5 : Mn(OAc)_2 = 4 : 1$) при постійному пропусканні озонокисневої суміші з концентрацією озону $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

На підставі проведених кінетичних досліджень розроблено новий метод синтезу 4-бромацетофенону окисненням 4-брометилбензену озоном у розчині

оцтової кислоти при нормальних умовах. Ефективність розробленого методу доведена на укрупненій лабораторній установці, на підставі якої було створено принципову технологічну схему виробництва 4-бромацетофенону.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес в Східноукраїнському національному університеті імені В. Даля.

4 Загальні дані про структуру роботи

Дисертаційна робота Скороход К.С. складається зі вступу, п'яти розділів основної частини, висновків, списку використаних джерел (151 найменування) та 3 додатків. Матеріали основної частини викладені на 150 сторінках, містять 44 рисунки і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 156 сторінок. Оформлення роботи відповідає необхідним вимогам.

5 Критичний огляд вмісту дисертації

Вступ відображає суть дисертаційної роботи, актуальність, наукову новизну, мету і завдання роботи, та практичне значення одержаних результатів, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, показано особистий внесок здобувача.

Перший розділ дисертації (огляд літератури) присвячено реакціям окиснення етилбензену та його оксигенпохідних різними окисниками, представлено сучасні уявлення щодо кінетики та механізму озонування похідних етилбензену. Надана інформація стосовно промислових і препаративні методів синтезу 4-бромацетофенону. В цілому в літературному огляді наведено більшість існуючих даних по окисненню алкілбензенів в рідкій фазі (див. зауваження), що дозволило автору сформулювати та обґрунтувати мету дослідження та його завдання.

В розділі 2 наведені методики виконання експериментальних досліджень, фізико-хімічні методи аналізу та ідентифікації 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних. Представлені формули для математичної обробки результатів, розрахунків констант швидкості, кінетичних параметрів, похибок.

Розділ 3 присвячено кінетичним дослідженням некаталітичної реакції окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озоном у

розчині оцтової кислоти. Показано, що наявність у бензеновому кільці субстрату бром у підвищує селективність окиснення за бічним ланцюгом у порівнянні з етилбенzenом, хоча озоноліз залишається переважачим напрямком реакції.

Серед ароматичних продуктів окиснення ідентифіковано 4-бромацетофенону (40 %) та 1-(4-бромфеніл)етанол ацетату (8%). Досліджено кінетику озонування цих ароматичних продуктів озонування 4-брометилбензену. Показано, що озонування 1-(4-бромфеніл)етанолу протікає лише з утворенням відповідного кетону, а 4-бромацетофенону відбувається відносно повільно з повним руйнуванням бензенового кільця, що пояснює переважне утворення 4-бромацетофенону при окисненні вихідного субстрату.

Знайдені ефективні константи швидкості витрати озону в реакціях взаємодії з 4-брометилбенzenом та його оксигенвмісними похідними, які характеризують сумарну швидкість реакції за усіма напрямками. Показано, що між реакційною здатністю субстратів (k) і природою замісника (σ^+) спостерігається лінійна залежність. Визначене значення ρ для серії етилбензенів вказує на електрофільні механізм взаємодії з озоном.

У Розділі 4 наведені результати відносно процесу окиснення 4-брометилбензену озоном в присутності каталізаторів - СПМ, зокрема манган(II) ацетату. Встановлено, що наявність каталізаторів значно підвищує селективність реакції за етильною групою з утворенням 4-бромацетофенону, вихід якого досягає 95,6%. Показано, що при використанні 4-брометилбензену вихід продукту окиснення за бічним ланцюгом на 20% вище, ніж у випадку каталітичного озонування етилбензену. Селективність окиснення за спиртом за умов каталізу майже не змінюється, проте суттєво підвищується швидкість окиснення. Манган(II) ацетат також прискорює окиснення 4-бромацетофенону, при цьому значною мірою зберігається ароматична система і за рахунок окиснення бічного ланцюга утворюється 4-бромбензойна кислота з виходом 82,5 %.

Показано, що в присутності каталізатора озон переважно реагує з відновною формою мангану з утворенням окисненої форми металу, яка залучає субстрат до окиснення за бічним ланцюгом. Запропоновано схему каталізу манган(II) ацетатом реакції окиснення 4-брометилбензену, яка пояснює селективне утворення 4-бромацетофенону.

Знайдено оптимальні параметри процесу озонування 4-брометилбензену. Переважне утворення 4-бромацетофенону відбувається у розчині льодяної оцтової кислоти при 293 К в присутності манган(II) ацетату ($\text{ArC}_2\text{H}_5 : \text{Mn}(\text{OAc})_2 = 4 : 1$) при постійному пропусканні озонотисненої суміші.

Розділ 5 пов'язаний з технологічними аспектами можливого використання одержаних результатів досліджень. Представлено методику синтезу 4-бромацетофенону на укрупненій лабораторній установці, конструкції реакторів для озонування, принципову технологічну схему отримання 4-бромацетофенону. Показано, що розроблений синтез 4-бромацетофенону, порівняно з існуючими, має суттєві переваги, зокрема низька температура реакції (288-293 К), відсутність токсичних відходів та економічна доцільність.

Висновки, які наведено у дисертації повністю відображають та сумують одержані експериментальні дані, є достатньо послідовними та аргументованими.

Публікації за змістом. Основний зміст дисертації відображено у 9 наукових фахових виданнях з них: 3 статті у наукових публікаціях України (2 – у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази «Scopus»), 6 – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій

6 Повнота викладення основних результатів

Результати дисертаційної роботи повністю представлено 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 на кафедрі хімічних та фармацевтичних технологій.

7 Зауваження до дисертаційної роботи

1. В літературному огляді не проаналізовані роботи двох українських шкіл окиснення алкілароматичних сполук в рідкій фазі, а саме, роботи школи академіка АН України Р.В.Кучера (Львів, Донецьк) та школи члена-кореспондента АН України Я.Б.Гороховатського (Київ), незважаючи на існування монографії з цього питання (Я.Б.Гороховатский и др., Гетерогенно-гомогенные реакции, Киев, Техніка, 1972) та, відповідно, не існує жодного посилання на роботи цих вчених та їх учнів, які зробили значний внесок в розвиток процесів окиснення, в тому числі молекулярним киснем, на різних типах каталізаторів (гомогенних та гетерогенних). На жаль, також фактично не згадуються роботи У.Каміуа (одне посилання [104]) по кобальт-бромідних та модифікованих іншими металами каталізаторах.

2. На відміну від наведеного в огляді літератури, існує і інший погляд на участь кобальт-бромідного каталізатора в процесі окиснення алкілароматичних вуглеводнів. По-перше, було висловлено припущення, що в цьому процесі відбувається активація молекулярного кисню, а не тільки вуглеводню, по-друге, було проаналізовано можливість утворення моно-, ді- та інших бромідних комплексів, та припущено, з яким з них пов'язана активність цього каталізатора (школа Я.Б.Гороховатського).

3. Ще декілька зауважень по літературному огляду:

i) Не можу погодись, що «реакції окиснення...алкілбензенів молекулярним киснем, перебігають при високих температурах і надлишковому тиску», бо їх рідинно-фазне окиснення на гетерогенних та металокомплексних каталізаторах ефективно перебігає при температурах нижче 373 К та атмосферному тиску (див. п. 1).

ii) Роль озону в схемі (реакції 1.1-1.5) не обумовлена.

4. Зауваження до Розділу 2 «Об'єкти і методи дослідження»

i) Схема установки на рис. 2.1. не передбачає можливості аналізу «концентрації озону на вході» (стор. 49) спектрофотометричним методом.

ii) Який метод, таки використовували для аналізу концентрації озону в газовій фазі «Йодометричний» (розділ 2.5.1) чи «спектрофотометричний» (розділ 2.5.2)?

iii) Яку кількість реакційної суміші таки відбирали для аналізу – 1 мл (стор. 51, 54) чи 0,2 мл (стор. 52)?

5. Зауваження до Розділу 3.

i) Що таке C^{-2} , або C^{+2} в схемі на стор. 66? Можливо лише існування $C^{-\sigma}$, або $C^{+\sigma}$, бо відбувається лише частковий перенос електронної густини.

ii) Якщо баланс по вуглецю практично ідеальний (табл. 3.1) то про які «невідомі реакції» за участю озону (стор. 66) може йти мова? Мабуть це пов'язано лише з недостатньо точним аналізом концентрації озону.

iii) Чим власне схема 3.7 (стор. 81) відрізняється від схеми 3.1?

6. Зауваження до розділу 4.

Що відбувається з радикалом $\cdot\text{OH}$, який утворюється по реакції 4.25? В якому процесі він приймає участь?

7. Відносно аналізу CO_2 . Не зрозуміло, як схема 2.1 корелює зі схемою 2.5. Авторка проводила паралельні дослідження в тих самих умовах? Бо, одночасно визначити озон спектрофотометричним методом (схема 2.1) та CO_2 (схема 2.5) – неможливо.

8. Хотів би я бачити, як і хто буде завантажувати «через люк реактора розраховану кількість манган (II) ацетату» (стор. 125), в той час, як в реакторі перемішується суміш: оцтова кислота та 4-бромбензен. Необхідно ставити автоматичний дозуючий пристрій, не порушуючи ТБ та умови праці.

9. В дисертаційній роботі необхідно було використовувати хімічну назву «оцтова кислота», а не «ацетатна кислота», що відповідає загально прийнятому в українській хімічній термінології.

10. В роботі існує ряд помилок та невдалих виразів, наприклад, «наведені константи броду з озоном» (стор. 23) «введення» (стор. 61), «щільність не бензиновому кільці» (стор. 67), «...ланцюгова витрата озону... мало вірогідними», «звертає...увагу результати...», «...чим вищі температура ти

швидше...» (все стор. 91), «...фіксуванням CO₂ при пропусканні газів, що відходять з реактора» (стор. 93), «Температура реакції впливає на кінетику інакше...» (стор. 93), «...в основному...» (стор. 119), «...механізм... підтверджує і отриман експериментальні дані....» (стор. 120), «...бензенного субстрату...» (стор. 133) та ін.

Висновки

Дисертація Скороход К. С. є завершеною науково-дослідною роботою 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».

Офіційний опонент:

член-кореспондент НАН України, доктор хім. наук, професор
завідувач відділу окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів
Інституту сорбції та проблем
ендоекології НАН України



Зажигалов В.О.

Підпис чл.-кор. НАН України, зав. відділом ОГКП ІСПЕ НАН України

Зажигалова В.О. засвічую:

Вчений секретар ІСПЕ НАН України

канд. хім. наук



Мелешевич С.І.

