

ВИСНОВОК

ПРО НАУКОВУ НОВИЗНУ, ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Скороход Катерини Сергіївни «Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти»

Актуальність теми дисертації. Реакції окиснення алкілбензенів у рідкій фазі широко використовуються у виробництві лікарських засобів, органічних барвників та полімерних матеріалів. Як окисники використовувалися, переважно, нітратна кислота, перманганат калію та біхромати лужних металів, що призводило до утворення великої кількості токсичних відходів. В останні роки ця проблема успішно вирішується застосуванням як окисника дешевого та екологічно чистого кисню повітря. Втім, його використання, як правило, потребує високих температур і надлишкового тиску, що значною мірою ускладнює технологію та апаратне оформлення процесів.

Дослідженнями останніх років показано, що альтернативою існуючим окиснювальним технологіям можуть бути процеси з застосуванням алотропної модифікації кисню - озону. За своєю природою він має більш високий окиснювально-відновний потенціал, ніж молекулярний кисень (відповідно 2,04 та 1,86 мВт), що дозволяє створювати екологічно чисті низькотемпературні процеси.

В результаті досліджень в ряду толуену було розроблено низку низькотемпературних синтезів оксигенвмісних ароматичних сполук. Подібні дослідження розпочаті і в ряду етилбензену. Наприклад, науковим колективом кафедри хімічних та фармацевтичних технологій запропонована низькотемпературна реакція озонування етилбензену з утворенням ацетофенону.

В даній дисертаційній роботі продовжено дослідження в ряду етилбензену на прикладі реакції озону з 4-брометилбенzenом, яке спрямоване

на подальшу розробку маловідходних окиснювальних технологій та розширення сучасних уявлень щодо озонолітичних перетворень аренів у ряду етилбензену. Для вирішення цих задач визначальне значення відіграє виявлення загальних закономірностей реакції озонування, вивчення реакційної здатності 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних в реакціях з озоном, впливу концентрації реагентів та температури на кінетику та механізм процесу.

Представлена робота має важливе практичне значення, оскільки 4-бромацетофенон - продукт неповного окиснення 4-брометилбензену, є важливою сировиною для виробництва лікарських протигрибкових препаратів та використовується як напівпродукт у синтезі важливих хімічних речовин.

Аналіз промислових методів синтезу 4-бромацетофенону показує, що вони мають багато недоліків: проходження синтезів при підвищених температурах, утворення сірко- і хлоровмісних стічних вод та низьких виходів цільового продукту. Тому дослідження кінетики та механізму озонування 4-брометилбензену та розробка ефективного синтезу 4-бромацетофенону озонуванням 4-брометилбензену в ацетатній кислоті є актуальною задачею.

Новизна дослідження та одержаних результатів. Досліджено реакцію окиснення 4-брометилбензену та його похідних озоном у рідкій фазі та розроблено новий метод синтезу 4-бромацетофенону.

Вперше на прикладі реакції озону з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті було встановлено, що введення в ароматичне кільце етилбензену дезактивуєчого замісника (-Br) хоча і підвищує селективність окиснення субстрату за бічним ланцюгом, але озонолітична деструкції 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 бічним ланцюгом з

утворенням на ранніх стадіях 1-(4-бромфеніл)етанола, а при вичерпному окисненні до 40 % 4-бромацетофенону та 8% 1-(4-бромфеніл) етанолацетату.

Встановлено, що в процесі окиснення 4-брометилбензену озоном в присутності каталітичних домішок – солей перехідних металів, зокрема 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) етанолацетат.

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.

Теоретичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вивчено вплив природи замісника в ароматичному кільці етилбензену на кінетичні закономірності реакції окиснення озоном та запропоновано механізм каталітичного окиснення 4-брометилбензену, 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.

Практичне значення отриманих результатів. Створено каталітичний синтез 4-бромацетофенону озонуванням 4-брометилбензену у розчині льодяної ацетатної кислоти в присутності манган(II) ацетату при температурах 288-293 К.

Показано, що запропонований синтез 4-бромацетофенону, порівняно з існуючими технологіями його одержання, має суттєві переваги, зокрема

знижений температурний режим (288-293 K), відсутність токсичних стічних вод та спрощене апаратурне оформлення процесу.

Проведено дослідження розробленого синтезу на укрупненій лабораторній установці, виконано інженерні розрахунки, на підставі яких було створено принципову технологічну схему виробництва 4-бромацетофенону. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес в Інституті хімічних технологій СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне) в лекційних курсах підготовки магістрів.

Досягнуті результати можуть бути підставою для подальшого поширення практичного використання озону в реакціях окиснення алкілбензенів у рідкій фазі з метою створення нових сучасних методів синтезу важливих для хімічної промисловості оксигенвмісних ароматичних продуктів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Представлені в дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються одержаними експериментальними результатами, достовірність яких забезпечено коректною обробкою значного статистичного матеріалу та використанням таких методів дослідження: спектрофотометрія, газорідинна хроматографія, інфрачервона спектроскопія.

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 експериментальні результати і нові наукові положення дисертації повністю висвітлені у наукових журналах та у матеріалах науково-практичних конференцій. В наукових публікаціях, опублікованих із співавторами та зарахованих за темою дисертації, Скороход К. С. самостійно

провела огляд літературних джерел, виконала експериментальну частину дослідження, провела статистичну обробку результатів кінетичних досліджень.

За матеріалами дисертації опубліковано 9 наукових праць: 3 статті у наукових фахових виданнях України, серед яких 2 статті у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами «Scopus»; 1 стаття у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази «Index Copernicus», 6 тез в матеріалах міжнародних і Всеукраїнських науково-практичних конференціях:

Публікації у наукових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Galstyan A. Oxidation of 4-brommethylbenzene by ozone acetic acid / A. Galstyan, E. Skorochood, G. Galstyan // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – V. 95, №5. – P. 44-50. (Міжнародна індексація Scopus). *(Дисертанткою виконано частину експериментального дослідження, узагальнено отримані результати, підготовлено статтю до друку).*

2. Галстян А.Г. Дослідження кінетики реакцій каталітичного циклу в процесі окиснення етилбензену озоном / А.Г. Галстян, К. С. Скороход, Т.М. Галстян // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. - №4. – С. 38-42. (Міжнародна індексація Scopus). *(Дисертанткою виконано синтетичну експериментальну частину, підготовлено статтю до друку).*

3. Скороход К. С. Кінетика каталітичного окиснення 4-брометилбензену озоном в оцтовій кислоті / К. С. Скороход, А.Г. Галстян // Каталіз та нафтохімія. – 2020. – №30. – С. 83-89. *(Дисертанткою виконано частину експериментального дослідження, узагальнено отримані результати, підготовлено статтю до друку).*

Матеріали та тези доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях:

4. Скороход К.С. Окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали I Всеукраїнської наукової

конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2018. – С. 66-67. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).*

5. Кулешова Т. С. Окиснення етилбензену та його заміщених озоном в ацетатній кислоті / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир: Видавництво ЖДУ імені Івана Франка, 2019. – С. 360. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення 4-брометилбензену).*

6. Кулешова Т. С. Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених озоном у рідкій фазі / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали XI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2019». – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2019. – С. 86. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення 4-брометилбензену).*

7. Скороход К. С. Вплив температури на реакцію 4-брометилбензену з озоном в оцтовій кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали V Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СХУ ім. В. Даля, 2019. – С. 34. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).*

8. Кулешова Т. С. Рідиннофазне окиснення α -фенілетанолу озоном до ацетофенону / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімія, біо- та нанотехнології у харчовій та косметичній промисловості». - Харків: НТУ «ХП», 2019. – С. 62-64. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення α -фенілетанолу).*

9. Скороход К.С. Каталітичне окиснення 4-брометилбензену озоном в льодяній ацетатній кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали VI Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми

науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СНУ ім. В. Даля, 2020. – С. 49-50. (Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).

Конкретний особистий внесок дисертанта в одержання наукових результатів, що виносяться на захист. Внесок автора в дисертаційну роботу, що виносяться на захист, є основним. Самостійно проаналізовано науково-технічну літературу стосовно реакцій каталітичного окиснення алкіларенів для використання її при створенні огляду літератури, в наукових експериментах та при обговоренні результатів досліджень. Автором самостійно виконано експериментальні дослідження з вивчення кінетичних закономірностей взаємодії 4-брометилбензену та продуктів його перетворення з озоном в ацетатній кислоті, розроблено методики аналізів і новий спосіб синтезу 4-бромацетофенону. Обговорення результатів експерименту та формулювання основних положень дисертації виконано за участю наукового керівника.

Недоліки дисертації щодо її змісту та оформлення. Дисертаційна робота Скороход Катерини Сергіївни «Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти» (науковий керівник – зав. кафедрою хімічних та фармацевтичних технологій, доктор хімічних наук, професор Галстян А. Г.) є закінченим науковим дослідженням, у якому отримані нові науково обґрунтовані результати щодо впливу дезактивуючих замісників в бензеновому кільці на кінетику та механізм озонолітичних перетворень в ряду етилбензену та його оксигенвмісних похідних у рідкій фазі та синтезу відповідного ацетофенону. Результати дисертаційного дослідження відрізняються науковою новизною і практичним значенням для сучасної хімічної галузі.

Принципових зауважень щодо змісту і оформлення дисертації немає, мають місце окремі стилістичні помилки та невдалі вирази, що не знижують загальну цінність дисертації.

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

Відповідність дисертації вимогам, що пред'являються до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії. Дисертаційна робота Скороход Катерини Сергіївни «Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти» (науковий керівник – зав. кафедрою хімічних та фармацевтичних технологій, доктор хімічних наук, професор Галстян А. Г.) є закінченим науковим дослідженням, в якому приведено результати кінетичних досліджень реакції окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озоном у рідкій фазі, на підставі яких створено новий синтезу 4-бромацетофенону, який вирізняється екологічною чистотою та веденням процесу у м'яких умовах. 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 Скороход Катерини Сергіївни «Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти» та наукові публікації, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, визначивши особистий внесок у всіх зарахованих за темою дисертації наукових публікаціях, опублікованих із співавторами, а також за результатами попередньої експертизи вважаємо, що робота актуальна для сучасної хімічної галузі, являє собою самостійно виконану закінчену наукову працю, яка проведена із застосуванням сучасних методів фізико-хімічного 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.

Рецензенти:

завідувач кафедри природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін
Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне)
доктор хімічних наук, доцент



Потапенко Е.В.

доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій
Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне)
кандидат хімічних наук, доцент



Шапкін В. П.

Підписи д.х.н., доцента Потапенко Е.В.,
к.х.н., доцент Шапкін В. П. засвідчую:
Начальник відділу кадрів
та документообігу



Лошкова Т. П.