

ОТЗЫВ

официального оппонента Борисова Ивана Михайловича на диссертационную работу Газеевой Дилары Радиковны на тему **«Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C₆₀, C₇₀ и производными C₆₀ реакции окисления кумола и этилбензола»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Работа выполнена в соответствии с планами Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по теме «Механизмы генерации и дезактивации каталитически активных и электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов, фуллеренов и тетраоксанов» № госрегистрации 01201460336 и поддержана грантом РФФИ № 14-03-97050 р_поволжье_a «Механизм антиоксидантного действия каркасных молекул C₆₀ и C₇₀ – ключ к пониманию химических и биохимических процессов с участием фуллеренов».

Актуальность темы диссертационной работы

Во многих сферах жизнедеятельности возникает необходимость предотвратить негативное воздействие окислительных процессов. Одним из путей решения этой проблемы является использование селективных ингибиторов. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию фуллеренов в качестве ингибиторов окисления полимеров, липидов, углеводов. Получены разные сведения о механизме действия фуллеренов. Однако нет единого мнения об элементарных стадиях, в которых принимают участие фуллерены как ингибиторы окисления. Поэтому тема рецензируемой работы Газеевой Д.Р., посвященной изучению механизма ингибированного фуллеренами C₆₀ и C₇₀ окисления модельных углеводов на основе кинетических исследований, актуальна.

Новизна основных положений диссертации

В работе на основе изучения кинетики поглощения кислорода при окислении кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C₆₀ и C₇₀ показано, что данные фуллерены выступают относительно слабыми ингибиторами по сравнению, например, с ионолом. Фуллерен C₇₀ более активен в реакции с пероксильными радикалами углеводов по сравнению с фуллереном C₆₀. Это заключение авторы подтвердили в серии опытов по снижению интенсивности хемилюминесценции при ингибированном C₆₀ и C₇₀ окислении углеводов. Адденды, ковалентно связанные с каркасом C₆₀, в некоторой степени повышают активность данной аллотропной модификации углерода в ингибировании процесса окисления.

Используя современные методы анализа (ВЭЖХ, масс-спектрометрия (MALDI TOF, ESI), ИК-, УФ-спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, элементный анализ) выделены и установлены структуры биспероксида $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$, моноэпоксида C_{60}O и диэпоксида C_{60}O_2 .

Показано, что биспероксид $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и его аналог $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OObu}^t)_4$ термически устойчивы до температуры 343 К и не разлагаются под действием сильного окислителя церий-аммоний нитрата, но не устойчивы при УФ-облучении.

Получены количественные параметры в виде эффективной константы скорости fk_7 , стехиометрического коэффициента ингибирования f и элементарной константы скорости k_7 , характеризующие реакцию фуллеренов C_{60} и C_{70} в реакции с пероксильными радикалами кумола и этилбензола.

Известная схема ингибированного радикально-цепного окисления углеводородов дополнена новыми элементарными реакциями фуллеренов C_{60} и C_{70} в стадии обрыва цепи.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний в области физической химии о механизме радикально-цепного окисления углеводородов в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} . Полученные результаты имеют потенциал практического применения в качестве справочного материала при моделировании реакций ингибированного окисления органических соединений.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа оформлена в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11 – 2011 («Диссертация и автореферат. Структура и правила оформления») и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Диссертация объемом 107 страниц машинопечатного текста и содержит ссылки на 166 литературных источника.

Во введении описаны актуальность работы, степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, апробация работы, публикации, личный вклад автора, структура и объем работы, соответствие диссертации паспорту специальности.

В главе 1 представлен литературный обзор, охватывающий радикальные реакции с участием фуллеренов C_{60} и C_{70} , фуллерены C_{60} и C_{70}

и их производные как ингибиторы окисления, общие представления об ингибиторах окисления и механизме жидкофазного окисления углеводородов, заключение по литературному обзору. Обсуждается уникальная структура молекул фуллеренов, позволяющая активно присоединять радикалы и молекулы, что приводит к различным маршрутам образования продуктов присоединения, в том числе в радикально-цепных процессах. Приводятся сведения о структуре и свойствах пероксидных продуктах фуллеренов. Показано, что в литературе фуллерены рассматриваются как относительно слабые ингибиторы окисления различных органических соединений. В литературе нет единого представления об элементарных стадиях механизма жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений молекулярным кислородом в присутствии ингибирующих добавок фуллеренов. В литобзоре также обсуждаются кинетические закономерности ингибированного окисления в присутствии ингибиторов – акцепторов радикалов различной природы. Литературный обзор написан по теме диссертации, логически и четко излагаются литературные сведения в области проведенного исследования. Объем, содержание и структура литобзора возражений не вызывают. 12 ссылок из 166 относятся к последним пяти годам, остальные – старше. В литературном обзоре представлены работы и отечественных, и зарубежных авторов

В экспериментальной части приводятся исходные реагенты, степень их чистоты и методы дополнительной очистки. Приводятся схемы волнометрических и хемилюминесцентных установок, методики работы на этих установках. Подробно описаны методики анализа исходных веществ и продуктов реакции с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF, ESI), элементного анализа. Описана методика синтеза производных фуллерена C_{60} .

В главе, посвященной обсуждению полученных экспериментальных результатов, изложены данные по ингибированию фуллеренами C_{60} и C_{70} радикально-цепного окисления кумола и этилбензола. Обсуждается приоритетное взаимодействие фуллеренов с пероксильными радикалами, выделение и идентификация продуктов окисления углеводородов в присутствии фуллеренов. Изучение кинетических закономерностей жидкофазного ингибированного окисления кумола и этилбензола молекулярным кислородом методом волнометрии и хемилюминесценции позволило Газеевой Д.Р. определить константы взаимодействия фуллеренов с пероксильными радикалами и стехиометрический коэффициент

ингибирования. Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола в присутствии циклопропановых аддуктов фуллерена C_{60} . Показано, что адденды, ковалентно связанные с каркасом C_{60} , в некоторой степени повышают активность производных фуллерена в реакции с пероксильными радикалами. Интересные данные получены при изучении хемилюминесцентным методом устойчивости пероксидных продуктов фуллерена C_{60} к воздействию температуры, сильного окислителя и УФ-облучения. В заключении автор приводит схему ингибированного фуллеренами окисления углеводородов, в которой широко применяемая схема дополнена новыми элементарными стадиями превращений фуллеренов.

Выводы в полной мере отражают суть выполненной работы.

Достоверность полученных автором экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Публикации

Результаты диссертационной работы Газеевой Д.Р. опубликованы в 4 статьях в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК РФ, причем 3 статьи из списка журналов Web of Science и Scopus. Работа прошла апробацию на 9 международных и всероссийских конференциях с публикацией тезисов докладов.

Автореферат адекватен диссертации.

Общее впечатление от работы положительное.

Замечания и вопросы

1. Каким образом при выделении 1,4-изомера биспероксида фуллерена избавлялись от 1,2-изомера биспероксида фуллерена (рис. 3.2, с. 49 диссертации и рис. 2, с.9 автореферата)?
2. Как определяли начальную скорость окисления углеводородов в присутствии фуллеренов в условиях нелинейной зависимости объема поглощенного кислорода от времени.
3. Неверное утверждение на с. 58 «... длина цепи...стремится к нулю...при увеличении концентрации фуллерена». Длина цепи ингибированного окисления в условиях эксперимента данной диссертации не может быть меньше единицы.
4. На рисунках 3.19 (с.70 диссертации) и 8 (с.16 автореферата) пропорциональность величины спада интенсивности хемилюминесценции от концентрации фуллеренов представлена в неявном виде.

5. Можно ли использовать уравнение 3.4 (с. 59 диссертации) или уравнение (1) (с.11 автореферата), опираясь на схему 3.7 (с. 84 диссертации) или 4 (с. 22 автореферата)? Насколько это правомерно? Замечания не затрагивают сути работы и носят рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа Газеевой Д.Р. представляет собой научно-квалификационную работу в области физической химии, в которой получены новые знания о механизме ингибированного фуллеренами C_{60} и C_{70} окисления кумола и этилбензола. Представленная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор - Газеева Дилара Радиковна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Официальный оппонент:

Борисов Иван Михайлович – доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор (по кафедре химии), заведующий кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумуллы»
E-mail: borisovim@yandex.ru; тел.: +7 (347) 246-63-92

18 февраля 2020 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумуллы» (ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акумуллы») 450008, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул. Октябрьской революции, д. 3-а; тел.: +7 (347) 287-99-91, факс: +7 (347) 272-90-34; e-mail: office@bspu.ru; сайт: <https://bspu.ru/>

Подпись Борисова И.М. заверяю:

Подпись И. М. Борисова
Заверяю: Начальник отдела документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акумуллы» В. А. Османов