

ОТЗЫВ

официального оппонента Вороной Светланы Геннадьевны
на диссертационную работу Газеевой Дилары Радиковны «Кинетика и механизм
ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления
кумола и этилбензола», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность исследования

Ингибирование свободно-радикальных реакций является важным процессом, охватывающим многие области медицины и производства, а ингибиторы окисления находят широкое применение для замедления процессов старения и окисления масел, продуктов питания и полимерных изделий. Вопросы, касающиеся создания новых подходов к получению ингибиторов окисления, исследования их физико-химических свойств, механизма ингибирующего действия до сих пор остаются недостаточно ясными. Значительный интерес в качестве ингибиторов окислительных процессов представляют незамещенные фуллерены C_{60} и C_{70} . Поэтому выяснение механизма и определение количественных параметров реакции окисления углеводородов в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} имеет важное значение и, несомненно, актуально, с точки зрения, как физической химии, так и химии процессов ингибированного окисления.

Новизна и теоретическая, научно-практическая значимость исследования

Новизна полученных результатов и их научная ценность заключается в том, что впервые изучена кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола.

Проведенное диссертантом изучение закономерностей радикально-цепного окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} позволило установить, что за ингибирование жидкофазных процессов окисления углеводородов молекулярным кислородом фуллеренами ответственно присоединение пероксильных радикалов RO_2^{\cdot} , а не алкильных R^{\cdot} .

С применением методов хемилюминесценции и волюмометрии изучена эффективность фуллеренов C_{60} и C_{70} в качестве ингибиторов свободно-радикального окисления углеводородов на примере модельных субстратов – кумола и этилбензола. Измерены эффективные и элементарные константы скорости ингибирования fk_7 и k_7 , стехиометрические коэффициенты ингибирования f .

Впервые установлено, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводородов, чем фуллерен C_{60} , а их реакционная способность по отношению к пероксильным радикалам RO_2^{\cdot} мало зависит от природы алкильного фрагмента RO_2^{\cdot} , а присоединение к углеродному каркасу C_{60} молекул классических ингибиторов – α -токоферола и тролокса – увеличивает эффективность ингибирующего действия их аддуктов с C_{60} , по сравнению с незамещенным фуллереном C_{60} . Вместе с тем, отмечено, что эти аддукты гораздо менее эффективны как ингибиторы, чем исходные тролокс и α -токоферол.

Газеевой Д. Р. впервые получен 1,4-бис(2-фенилпропан-2-ил)перокси[60]фуллерен и охарактеризован методами УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии.

Результаты диссертации представляют теоретическую ценность, поскольку вносят существенный вклад в изучение механизма окисления кумола и этилбензола в присутствии ингибиторов – фуллеренов C_{60} , C_{70} и производных C_{60} .

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные в работе количественные характеристики ингибирования процессов окисления могут быть использованы для технологических расчетов и в справочной литературе, а также в медицине при получении новых фуллеренсодержащих лекарственных и косметических препаратов, обладающих высокой антиоксидантной активностью.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Газеевой Дилары Радиковны изложена на 107 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы из 166 наименований. Диссертация содержит 38 рисунков, 4 таблицы и 19 схем. Результаты работы опубликованы в зарубежных и российских периодических изданиях (4 статьи), апробированы на международных и всероссийских научных конференциях (9 тезисов докладов). Публикации достаточно полно отражают содержание диссертации и автореферата.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

В литературном обзоре рассмотрены результаты исследований по присоединению к фуллеренам C_{60} и C_{70} радикалов разной природы, приведены основные положения теории жидкофазного окисления органических соединений, обобщены имеющиеся в литературе сведения о способности фуллерена C_{60} выступать в качестве ингибитора жидкофазных реакций окисления органических соединений. Стиль изложения четкий, по тексту иногда встречаются стилистические ошибки и неточности, что, в целом, не влияет на восприятие материала. Список литературы содержит достаточное количество источников 90-х – 2000 годов, но маловато за последние 5 лет. В конце обзора дается обоснование необходимости проведения представленного исследования.

В экспериментальной части автором приведены сведения об используемом оборудовании, реагентах, методики изучения ингибирующих свойств фуллеренов и анализа исходных веществ и продуктов методами 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-, УФ-спектроскопии, элементного анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии. Судя, по использованным методам и подходам, работа выполнена на хорошем научно-методическом уровне. Однако неполнота описания методик вызывает закономерные замечания и вопросы.

В разделе «Обсуждение результатов» приведены экспериментальные данные, полученные диссертантом, их теоретическое обоснование и результаты расчетов.

Газеевой Д. Р. проведен кинетический анализ схем реакций жидкофазного окисления кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} . Это позволило диссертанту прийти к выводу, что за ингибирование фуллеренами жидкофазных процессов окисления углеводородов молекулярным кислородом ответственно

присоединение пероксильных радикалов $RO_2\cdot$, а не алкильных $R\cdot$. Автор установил, что реакционная способность фуллерена C_{70} по отношению к пероксильным радикалам, образующимся при инициированном окислении углеводов, выше, чем для фуллерена C_{60} . Определены коэффициенты ингибирования для исследуемых фуллеренов C_{60} и C_{70} . В работе также были выявлены кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола в присутствии циклопропановых аддуктов фуллерена C_{60} и исследована устойчивость пероксидов фуллерена C_{60} . Показано, что пероксиды фуллерена C_{60} обладают устойчивостью к нагреванию (до 343 К) и воздействию $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, но нестабильны при ультрафиолетовом облучении.

Диссертация содержит достаточное количество таблиц, графиков, спектров, что подтверждает достоверность полученных экспериментальных данных.

Выводы хорошо продуманы и соответствуют полученным экспериментальным результатам.

Работа написана достаточно ясно с использованием общепринятой терминологии и производит хорошее впечатление.

Достоверность полученных результатов

В диссертационной работе использованы надёжные апробированные подходы и методы для изучения кинетики реакций жидкофазного окисления и установления строения органических соединений.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Основные выводы и рекомендации диссертации базируются на надёжных экспериментальных данных, полученных с привлечением современных методов физико-химического исследования и химической кинетики. Поэтому их следует признать достоверными и не вызывающими сомнений.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В литературном обзоре на с.35 со ссылкой на работы Хурсана С.Л. приведена обобщённая (кем?) схема рекомбинации пероксильных радикалов. Непонятно по какой причине в ней отсутствует основная идея Сергея Леонидовича о самоиндуцированном распаде тетраоксида. На этой же схеме (1.12) неудачно изображена радикальная пара $\cdot RO\text{---}OOOR\cdot$. Знаки радикалов на соседних атомах кислорода можно принять за химическую связь.
2. Из диссертации и автореферата неясно, для каких объектов диссертант использовала элементный анализ? Не приводятся и его метрологические характеристики.
3. В диссертации не обсуждается реакция рекомбинации кумилпероксирадикалов без обрыва цепей с константой скорости k' и ее возможное влияние на кинетику ингибированного окисления кумола, в частности на уравнение (3.4) (с. 59 диссертации). Известно, что при 323 $k'/k_t = 8.1$ (k_t – константа скорости обрыва цепей) [Mill T., Hendry D. G.// Comprehensive Chemical kinetics / Ed. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. V. 16. Liquid-phase oxidation. Ch. 1. Amsterdam: Elsevier. 1980].

4. Поскольку при окислении кумола образуются кумилоксирадикалы (RO^\bullet), то следовало обсудить возможность взаимодействия радикалов RO^\bullet с фуллеренами C_{60} и C_{70} ?

Перечисленные замечания, впрочем, не являются принципиальными.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Газеевой Дилары Радиковны «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по изучению кинетических закономерностей и механизма ингибирующего действия фуллеренов C_{60} , C_{70} и производными C_{60} , имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Газеева Дилара Радиковна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Воронина Светлана Геннадьевна, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор по кафедре технологии основного органического синтеза, профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева».

E-mail: vsgtoos@mail.ru; тел.: +7 (3842) 39-63-35

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева» (КузГТУ)

650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28; Тел./факс: +7 (3842) 68-23-14;

e-mail: kuzstu@kuzstu.ru; сайт организации: <https://www.kuzstu.ru/>

13 февраля 2020 г.

Воронина Светлана Геннадьевна

Подпись Ворониной С.Г. заверяю

Ученый секретарь Совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

13.02.2020

Хейминк Эллиана Вячеславовна

