

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной
работе Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной
технический университет»,
доктор технических наук, профессор
Р.А. Исмаков
«17» февраля 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» 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 работы

Интенсивные исследования в области органической и физической химии фуллеренов обусловлены уникальным строением этих углеродных соединений и возможностями их практического применения в разных областях науки, техники и медицины. Самым распространенным и наиболее изученным среди фуллеренов является бакминстерфуллерен C_{60} . Физико-химические свойства фуллерена C_{70} , в отличие от C_{60} , исследованы в гораздо меньшей степени. Главным образом, это связано с меньшей доступностью фуллерена C_{70} . Следствием более высокого числа атомов углерода в C_{70} является более низкая симметрия молекулы и наличие пяти типов неэквивалентных атомов, отсюда следует ожидать соответствующего различия физико-химических свойств от фуллерена C_{60} . Выявление зависимости этих свойств от строения молекул фуллеренов является актуальной задачей и фундаментальным направлением развития исследований фуллеренов, как уникальных представителей семейства углеродных каркасных соединений. Среди многочисленных направлений этих исследований важное место занимает изучение антиоксидантной активности фуллеренов в окислительных химических и биохимических процессах. До настоящего времени исследовательская работа в этом

направлении была сосредоточена, в основном, на изучении кинетических закономерностей и определении количественных параметров ингибирования фуллеренами процессов термоокислительной деструкции полимеров, перекисного окисления липидов, инициированного окисления углеводов и т.д. В то же время изучению механизма ингибирующего действия фуллеренов уделяется явно не достаточное внимание.

В свете вышеизложенного, диссертационная работа Газеевой Д.Р., посвященная исследованию реакционной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} по отношению к пероксильным радикалам и установлению механизма их ингибирующей активности, является **актуальной**.

Работа Газеевой Д.Р. выполнена в соответствии с планами научно-исследовательской работы ИНК УФИЦ РАН по теме «Механизмы генерации и дезактивации каталитически активных и электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов, фуллеренов и тетраоксанов» (№ госрегистрации 01201460336).

Научная новизна, теоретическая и научно-практическая значимость

В результате первой идентификации биспероксида фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$, образующегося при окислении кумола в присутствии фуллерена C_{60} , установлено, что именно присоединение пероксильных радикалов ответственно за ингибирование фуллеренами жидкофазного процессов окисления углеводов. Кроме того, методами волюмометрии и хемилюминесценции изучены кинетические закономерности ингибирующего действия фуллеренов C_{60} , C_{70} и двух производных фуллерена C_{60} . На основании двух методов оценки антиоксидантной активности установлено, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводов, чем фуллерен C_{60} и его аддукты.

Структура и содержание работы

Диссертация написана в классическом стиле и включает в себя введение, обзор литературы по теме диссертации, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, заключение, выводы, списки сокращений и использованных источников (из 166 наименований). Диссертационная работа изложена на 107 страницах, включает 38 рисунков, 4 таблицы и 19 схем.

Во **введении** обсуждаются следующие вопросы: актуальность темы исследования, цель работы и поставленные задачи, степень разработанности темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая

значимость, методы исследования, степень достоверности и апробация результатов, а также личный вклад автора.

Литературный обзор (**первая глава**) посвящен рассмотрению общих закономерностей образования фуллеренильных радикалов и ингибированного жидкофазного окисления углеводородов. Более подробно освещены работы по изучению ингибирующих свойств фуллеренов в радикальных реакциях окисления органических соединений и синтезу пероксидов фуллеренов. Значительное место в обзоре отведено описанию работ Уфимской школы исследователей по изучению антиоксидантной активности фуллеренов в разных модельных системах окисления. В целом, литературный обзор построен логично и грамотно с привлечением 114 литературных источников, из которых около 10 работ опубликованы за последние 5 лет.

На основании проведенного анализа литературных данных автором сформулированы основные направления представленной работы, а именно выявление реакционной способности фуллеренов по отношению к пероксильным радикалам при жидкофазном окислении углеводородов.

Во **второй главе** представлены методы и объекты исследований. Подробно описаны использованные в работе реактивы, методы их очистки, применяемое оборудование, методики проведения экспериментов и обработки полученных результатов.

Основное содержание диссертации изложено в **третьей главе** «Обсуждение результатов», состоящей из трех разделов. Первый раздел посвящен идентификации продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами, генерируемыми в модельной реакции инициированного окисления кумола, с привлечением методов ЯМР-, масс-, ИК- и УФ-спектроскопии. Важным результатом выполнения данного исследования явилось обнаружение, выделение в индивидуальном виде и идентификация пероксида фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$. Образование алкилфуллеренов в условиях эксперимента не обнаружено. На этом основании автор диссертации пришел к вполне закономерному выводу о том, что ингибирование жидкофазного окисления углеводородов в присутствии C_{60} протекает, главным образом, за счет присоединения к фуллеренам пероксильных радикалов.

Классическим методом определения антиоксидантной активности ингибиторов окисления является волюмометрический метод по измерению количества кислорода, поглощенного в ходе окисления модельного субстрата без и в присутствии ингибитора. В качестве окисляющихся субстратов в работе Газеевой Д.Р. были использованы два углеводорода – кумол и

этилбензол. В результате получены значения эффективных констант скорости и стехиометрических коэффициентов ингибирования для фуллеренов C_{60} и C_{70} в двух модельных системах. При этом несомненным достоинством работы является использование двух разных методов определения эффективных констант скорости ингибирования. Кроме этого, для изучения ингибирующего действия фуллеренов автор применил такой редко используемый метод, как хемилюминесценция. Таким образом, в диссертационной работе Газеевой Д.Р. изучены кинетические закономерности окисления кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C_{60} , C_{70} тремя способами, результаты которых хорошо согласуются между собой. Полученные данные свидетельствуют о том, что фуллерен C_{70} в качестве ингибитора окисления углеводородов оказался эффективнее, чем фуллерен C_{60} .

Во втором разделе приведены результаты исследования кинетики окисления кумола в присутствии производных C_{60} . В качестве объектов использованы гибридные соединения фуллерена C_{60} с молекулярными фрагментами известных антиоксидантов – α -токоферола и тролокса. На основании полученных низких эффективных констант скорости ингибирования автором сделан вывод, что исследуемые производные фуллерена C_{60} , как и незамещенный C_{60} , обладают слабыми антиоксидантными свойствами.

Третий раздел посвящен изучению физико-химических свойств пероксида фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$, впервые полученного в данной работе при жидкофазном окислении кумола в присутствии фуллерена C_{60} , и схожему по структуре пероксида $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$. Показана устойчивость фуллереновых пероксидов к действию таких факторов, как температура, ультрафиолетовое облучение, металлы переменной валентности. Кроме того, в ходе выполнения диссертационной работы автором обнаружена новая хемилюминесценция с образованием в электронно-возбужденном состоянии трехвалентного иона церия и молекулярного кислорода. Как показал эксперимент, эмиттеры ХЛ образуются в результате катализируемой ионами церия(IV) реакции разложения воды. Таким образом, автором показана перспективность использования метода хемилюминесценции в исследованиях одного из важных направлений «зелёной химии» – каталитического расщепления воды на молекулярные составляющие.

В заключении сформулированы основные результаты исследования, где в лучших традициях работ по физической химии, предложена схема инициированного окисления углеводородов в присутствии C_{60} . Автор предлагает оригинальный маршрут расходования фуллерена в условиях

жидкофазного окисления кумола, этилбензола и умело вписывает полученные в ходе работы результаты в классическую схему иницированного окисления углеводородов молекулярным кислородом в присутствии ингибиторов.

Выводы соответствуют найденным результатам.

Результаты, полученные в диссертационной работе, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости и получены с использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений и подтверждается данными, полученными с применением современных методов идентификации: ЯМР ^1H и ^{13}C -, масс-, ИК-, УФ-спектроскопии и др.

По совокупности приведенных в диссертации результатов можно сделать вывод, что поставленная цель достигнута, а задачи решены.

Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 13 научных трудов, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК (3 из них включены в базы Scopus и Web of Science). Работа опробована на 9 всероссийских и международных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе

По содержанию диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе встречаются опечатки и неудачные выражения, однако количество их невелико. Например, на стр. 43 и 64 ошибка в слове «преобразования», на стр. 51 и 61 пропущена запятая, на стр. 65 пропущены буквы в слове «волюмометрия» и др.
2. Из приведенного обзора литературных данных неясно, чем обоснован выбор модельных субстратов окисления – кумола и этилбензола?
3. При изучении физико-химических свойств пероксидов фуллерена в качестве катализатора их распада был применен церий-аммоний нитрат. Чем обусловлен выбор данного реагента и использовались ли в работе другие известные и распространенные катализаторы инициаторы?

Указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы, и не влияют на общую положительную оценку.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для подбора оптимальных условий эксплуатации фуллеренов C_{60} и C_{70} при создании на их основе антиоксидантных препаратов. Кроме того, результаты исследований могут представлять интерес и найти применение в организациях и научных центрах, занимающихся изучением ингибиторов окисления, свободно-радикальных процессов окисления органических соединений, например, в Институте физиологически-активных веществ РАН (Черноголовка), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Институте технической химии УрО РАН (Пермь), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН (Казань) и др. Материалы диссертационной работы можно также использовать в классических курсах «Физическая химия», «Химическая кинетика» для подготовки студентов, бакалавров, магистрантов и аспирантов по специальности «Химия» химического факультета Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова (Москва), химического факультета Башкирского Государственного университета (Уфа) и других учреждений высшего профессионального образования.

Заключение

В целом, диссертационная работа Газеевой Д.Р. «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола», представляет собой целостное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение фундаментальной проблемы установления механизма ингибирующего действия фуллеренов на радикально-цепные химические и биохимические процессы окисления. 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 №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Газеева Дилара Радиковна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

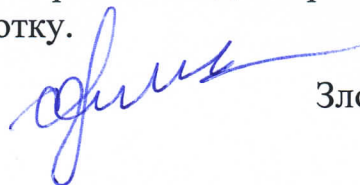
Отзыв обсуждался и был положительно оценен на заседании кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (протокол № 2 от 17 февраля 2020 г.), присутствовало 16 человека (категории научный персонал).

Злотский Семен Соломонович

доктор химических наук (специальность 02.00.03 – «Органическая химия»), член-корреспондент АН РБ, профессор (специальность 02.00.03 – «Органическая химия»), заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, ауд. 1-517
+7(347)242-08-54, 242-09-35
E-mail: nocturne@mail.ru

Я, Злотский Семен Соломонович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

«17» февраля 2020 г.



Злотский С.С.

Полное наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

Адрес организации: 450062, РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Тел.: +7 (347) 242-03-70; факс: +7 (347) 243-14-19;

e-mail: info@rusoil.net;

сайт: <http://www.rusoil.net>

Подпись д.х.н., проф. Злотского С.С. удостоверяю:

Начальник Отдела по работе с персоналом

ФГБОУ ВО «УГНТУ»

«17» февраля 2020 г.



О.А. Дадаян