

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Газеевой Д.Р. на тему
«Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} и производными C_{60}
реакции окисления кумола и этилбензола»,
представленной на присуждение ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – Физическая химия

Рецензируемая работа посвящена изучению кинетических характеристик и механизма антиокислительного действия фуллеренов в реакции радикально-цепного окисления кумола и этилбензола. И, если механизм окисления избранных субстратов хорошо известен, то в отношении механизма ингибирования этих реакций добавками фуллеренов до настоящего времени он остается дискуссионным. Поскольку область применения фуллеренов постоянно расширяется, то понятен интерес исследователей к количественным характеристикам их эффективности в качестве антиоксидантов и механизму действия. В связи с изложенным задачу, поставленную в работе Газеевой Д.Р., следует признать актуальной.

Необходимо отметить, что для решения поставленной задачи автор использовал комплексный подход, при котором изучена не только формальная кинетика реакций ингибирования окислительного процесса фуллеренами C_{60} и C_{70} , а также ряда производных C_{60} . Очень важная часть исследований посвящена идентификации продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами окисления кумола. При этом автор использовал большой арсенал современных физико-химических методов анализа: ВЭЖХ, разнообразные методы спектрального анализа (масс-, ЯМР, ИК и УФ). Отметим, что использование этих методов и интерпретация полученных результатов требует высокого уровня профессиональной подготовки. Итогом этой важной части работы стало обнаружение продуктов взаимодействия пероксильных радикалов с фуллереном C_{60} , среди которых надежно идентифицирован пероксид фуллерена. Этот результат очень важен, поскольку теперь можно утверждать, что в условиях эксперимента элементарный акт ингибирования представляет собой присоединение пероксильного радикала к углеродному каркасу C_{60} . В результате исследования кинетики окисления кумола в присутствии добавок C_{60} и C_{70} найдены константы скорости обрыва цепи, которые хорошо соответствуют известным литературным данным для C_{60} , а для C_{70} найдены впервые. Отметим, что для C_{60} константа скорости обрыва цепи определена также методом хемилюминесценции, значение которой хорошо совпадает с величиной, найденной методом волнометрии. Исследование аддуктов C_{60} с тролоксом и α -токоферолом показало, что их эффективность в качестве антиоксидантов выше, чем исходный фуллерен, но константы скорости обрыва цепи практически не зависят от природы заместителя, что отмечалось ранее в научной литературе.

Весьма интересные результаты получены автором при изучении методом ХЛ распада пероксида фуллерена – первичного продукта реакции ингибирования - под действием температуры, окислителей и УФ-облучения. Оказалось, что пероксиды устойчивы как к нагреванию, так и к воздействию окислителя, но разлагаются при облучении.

В результате тщательного изучения кинетики и состава основных продуктов ингибированного окисления кумола и этилбензола автором предложен вполне достоверный механизм реакции, в рамках которого ключевой реакцией ингибирования является присоединение пероксильного радикала субстрата по двойной связи фуллерена.

Замечания:

1. Признавая справедливость утверждения об определяющей роли присоединения пероксильного радикала к углеродному каркасу C_{60} в реакции ингибирования для кинетического режима, следовало бы отметить, что в диффузионном и диффузионно-

кинетическом режиме заметную роль будут играть также реакции гибели цепи по реакции фуллерена с алкильными радикалами.

2. Полагаю, что полученных результатов недостаточно для того, чтоб использовать предлагаемый механизм при создании новых биологически активных веществ на основе фуллеренов, поскольку модельная реакция окисления достаточно далека от субстратов окисления в живой клетке.

Названные недостатки нисколько не влияют на высокую оценку рецензируемой работы. Считаю, что диссертационная работа Газеевой Д.Р. на тему «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола» представляет собой исследование, в котором решена актуальная научная проблема идентификации механизма сложной реакции окисления органических веществ в присутствии фуллеренов. В результате работы автор получил новые знания об эффективности антиокислительного действия фуллеренов, которые важны как с теоретической, так и практической точки зрения. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор Газеева Д.Р. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

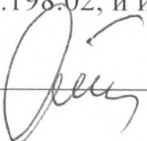
Герчиков Анатолий Яковлевич = доктор химических наук (специальность 02.00.04- Физическая химия), профессор (специальность «Физическая химия»), главный научный сотрудник химического факультета.

E-mail: gerchikov@inbox.ru; тел. 89170465901.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел (347)272-63-70

E-mail: rector@bsunet.ru

Я, Герчиков Анатолий Яковлевич, автор отзыва на автореферат диссертации Газеевой Д.Р. на тему «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола», представленной на присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д002.198.02, и их дальнейшую обработку.


_____ Герчиков А.Я.

17 февраля 2020

