

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Газеевой Дилары Радиковны
«Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции
окисления кумола и этилбензола», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Газеевой Д.Р. посвящена количественному изучению антирадикальной активности (АРА) фуллерена C_{60} , ряда его производных, а также фуллерена C_{70} на примере модельных реакций радикально-цепного окисления кумола и этилбензола, инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН). Актуальность исследования обусловлена отсутствием надежных однозначных литературных данных о механизме антирадикального и антиокислительного действия фуллеренов C_{60} , C_{70} и их производных, включая информацию о продуктах окислительных превращений этих соединений.

Диссертационная работа Газеевой Д.Р. носит преимущественно фундаментальный характер. Автор в процессе ее выполнения решил следующий ряд теоретически и практически важных задач.

- 1) На примере модельных реакций АИБН-инициированного окисления кумола с использованием методов волюмометрии и хемилюминесценции автору удалось определить кинетические характеристики АРА для фуллерена C_{60} , ряда его циклопропановых аддуктов, фуллерена C_{70} , включая эффективные константы скорости ингибирования в виде k_7 и стехиометрические коэффициенты ингибирования f . Экспериментально доказано, что производные фуллерена являются слабыми антиоксидантами. Эта информация позволяет проводить объективный сравнительный анализ АРА изученных соединений, а также носит справочный характер.
- 2) Экспериментально показано, что модификация углеродного каркаса C_{60} фармакофорными фрагментами α -токоферола и тролокса приводит к лишь к незначительному увеличению АРА этих аддуктов по сравнению с исходным фуллереном C_{60} .
- 3) Автор впервые обнаружил и с использованием современных спектральных методов (1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF, ESI), ИК-, УФ-спектроскопии) охарактеризовал эпоксидные и пероксидные полимерные продукты на основе фуллерена C_{60} , образующиеся при АИБН-инициированном окислении кумола в присутствии добавок этого полимера. Экспериментально доказано, что образующиеся при окислении модельного субстрата пероксиды фуллерена C_{60} устойчивы к нагреванию до 343 К и воздействию сильного одноэлектронного окислителя церий-аммоний нитрата $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, однако, нестабильны при ультрафиолетовом облучении.

Автор в автореферате и тексте диссертации выстраивает свои обоснованные предположения о путях синтеза пероксидов и эпоксидов фуллерена C_{60} , исходя из анализа этих и других продуктов предлагает свою вероятную схему инициированного окисления углеводородов RH в присутствии фуллерена C_{60} , что, несомненно, является логическим завершением данного исследования.

Высокий уровень диссертационного исследования Газеевой Д.Р. подтверждается новизной и практической значимостью полученных результатов, а также их надежной экспериментальной и теоретической обоснованностью.

Однако к работе Газеевой Д.Р. имеется ряд замечаний, которые в значительной степени касаются только представления полученных ею результатов.

- 1) В тексте автореферата сообщается, что при инициированном окислении кумола в присутствии добавок фуллерена C_{60} стехиометрический коэффициент ингибирования $f = 1,1$, как по уравнению (2), так и по уравнению (3). Однако в предлагаемой автором схеме в реакциях обрыва цепи окисления кумола с фуллереном C_{60} взаимодействуют 3 кумилпероксильных радикала. Исходя из этого можно сделать вывод, что $f=3$. Как автор объясняет данное обстоятельство?
- 2) Автор ограничился в своем исследовании детальным изучением АРА фуллерена C_{60} и двух его циклопропановых аддуктов. Хотелось бы увидеть в дальнейшем продолжение подобного рода исследованием со смещением акцента в пользу фуллерена C_{70} и его различных аддуктов.
- 3) Историческая справка об основоположниках развития хемилюминесцентного метода с целью изучения ингибиторов окислительных процессов в автореферате на стр. 14-15, на наш взгляд, является избыточной.
- 4) В работе имеется ряд неудачных выражений, как например на стр. 15: « Для оценки эффективности ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} определяли константу скорости ингибирования k_7 построением зависимостей отношения интенсивностей ХЛ без и в присутствии ингибитора (I_0/I) от $[C_{60}]_0$ и $[C_{70}]_0$ в растворе согласно уравнению 3...»

Однако указанные замечания не снижают высокого качества и надежности результатов диссертационной работы Газеевой Д.Р. Диссертационная работа Газеевой Д.Р. выполнена на высоком профессиональном и методическом уровне с использованием современных кинетических методов. Кроме того, очевидна новизна, научная и практическая значимость данной работы. Все представленные в диссертационной работе Газеевой Д.Р. выводы экспериментально подтверждены и достаточно полно отражают результаты диссертационного исследования.

Основное содержание работы в полной мере отражено в 13 научных публикациях, включая 4 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК РФ, и индексируемых Scopus и Web of Science.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Газеевой Д.Р. «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола» является идеологически законченной научно-квалификационной работой в области физической химии, в которой представлены и теоретически обоснованы новые экспериментальные результаты, существенно пополняющие знания о механизме ингибированного окисления кумола и этилбензола в присутствии добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} . По новизне, научной и практической значимости, достоверности результатов данная 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.

Хайруллина Вероника Радиевна,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 –
Физическая химия), доцент (по кафедре физической
химии и химической экологии), профессор кафедры
физической химии и химической экологии.
E-mail: Veronika1979@yandex.ru; тел.: 89033526567.

Газеева

Хайруллина
Вероника Радиевна


Сафарова Ирина Владимировна,
кандидат химических наук (специальность 02.00.04
–Физическая химия), доцент (по кафедре
физической химии и химической экологии), доцент
кафедры физической химии и химической экологии.
E-mail: safarova-77@mail.ru; тел.: 89033528490.

Сафарова
Ирина Владимировна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»; 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д.32;
8(347)272-63-70, e-mail: rector@bsunet.ru, bashed.ru.

Мы, Хайруллина Вероника Радиевна, Сафарова Ирина Владимировна согласны на включение наших персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д.002.198.02, и их дальнейшую обработку.

02.03.2020


И.В. Сафарова
Подпись В.Р. Хайруллина
Завещаю: ученый секретарь Ученого совета
Башкирского государственного университета
С.Р. Баимова
«02» марта 2020г.