

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.198.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 11 марта 2020 г. № 22

О присуждении Газеевой Диларе Радиковне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 16 декабря 2019 г. (протокол заседания № 17) диссертационным советом Д 002.198.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Газеева Дилара Радиковна, 1986 года рождения, в 2009 году окончила Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет». С 2013 по 2016 г. Газеева Дилара Радиковна была прикреплена к Институту нефтехимии и катализа Российской академии наук для выполнения диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программ подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (справка об обучении № 106/652.3, удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 105/652.3 от 22.04.2019).

С апреля 2010 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Галимов Дим Иршатович, старший научный сотрудник лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Борисов Иван Михайлович – доктор химических наук, профессор по кафедре химии, заведующий кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы»;

Воронина Светлана Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Официальный оппонент д.х.н., проф. **Борисов Иван Михайлович** в своем положительном отзыве приводит следующие замечания:

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?

Официальный оппонент д.х.н., проф. Воронина Светлана Геннадьевна в своем положительном отзыве приводит следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре на с. 35 со ссылкой на работы Хурсана СЛ. 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 $[RO \cdot OOR]$. 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 $323 \text{ } k'/k_t = 8.1$ (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 ($RO \cdot$), то следовало обсудить возможность взаимодействия радикалов $RO \cdot$ с фуллеренами C_{60} и C_{70} ?

В отзывах официальных оппонентов дано заключение, что диссертационная работа Газеевой Дилары Радиковны «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, является завершённой научно-квалификационной работой, 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. По актуальности, научной новизне, практической значимости и объёму проведенных исследований диссертационная работа Газеевой Д.Р. 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.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа) в своем положительном отзыве, подписанном Злотским Семеном Соломоновичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и утвержденном проректором по научной и инновационной работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» доктором технических наук, профессором Исмаковым Рустэмом Адиповичем, указала, что диссертационная работа Газеевой Д.Р. представляет собой целостное научно-квалификационное исследование, в которой 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 ее автор – Газеева Дилара Радиковна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (отзыв прилагается).

В отзыве ведущей организации подробно проанализированы все аспекты работы и приведены следующие замечания по существу работы:

1. Из приведенного обзора литературных данных неясно, чем обоснован выбор модельных субстратов окисления – кумола и этилбензола?
2. 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?

Отзыв обсужден и 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 чел. (категории научный персонал).

Соискатель имеет 28 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, – 4, 3 статьи входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Материалы диссертационной работы представлены на девяти Всероссийских и международных конференциях.

В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационного исследования, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах и тезисов докладов в сборниках научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Галимов, Д.И. Реакционная способность фуллерена C₆₀ по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола / Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков, **Д.Р. Газеева** // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 10. – С. 2070–2072.
2. Bulgakov, R.G. Addition of the peroxy radicals RO₂• to C₇₀, C₆₀ molecules – the dominant reaction inhibition by fullerenes of the hydrocarbons oxidation / R.G. Bulgakov, D.I. Galimov, **D.R. Gazeeva** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2013. – V. 21. – Is. 10. – P. 869–878.
3. Булгаков, Р.Г. Синтез и антиоксидантная активность циклоаддуктов фуллерена C₆₀ с диазпроизводными тролокса и токоферола / Р.Г. Булгаков, **Д.Р. Газеева**, А.Р. Туктаров, Л.Л. Хузина, Д.И. Галимов, У.М. Джемилев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 11. – С. 2389–2393.

На автореферат диссертации поступили отзывы:

1. **Хаматгалимова Айрата Раисовича**, д. х. н., старшего научного сотрудника лаборатории физико-химического анализа Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Отзыв замечаний не содержит;
2. **Саркисовой Викторнии Сергеевны**, к. х. н., доцента кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный

технический университет». Отзыв положительный, содержит следующие вопросы и замечания:

– Почему из механизма жидкофазного инициированного окисления углеводородов RH молекулярным кислородом (схема 1, стр. 8 автореферата) исключены реакции вырожденного разветвления цепей?

– Как можно объяснить причину большого различия стехиометрических коэффициентов ингибирования между фуллеренами C_{60} и C_{70} (табл. 2, стр. 14 автореферата)?

3. **Хайруллиной Вероники Радиевны**, д. х. н., профессора кафедры физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет», и **Сафаровой Ирины Владимировны**, к. х. н., доцента кафедры физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв положительный, содержит следующие замечания по существу:

– 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?

– 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.

4. **Зимина Юрия Степановича**, д. х. н., проф., профессора кафедры физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв замечаний не содержит;

5. **Герчикова Анатолия Яковлевича**, д. х. н., проф., главного научного сотрудника химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв положительный, содержит следующие вопросы и замечания:

– 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.

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

б. **Кузнецова Валерия Владимировича**, д. х. н., профессор кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». Отзыв положительный, содержит следующие замечания по существу работы:

– Говоря о выходе двух продуктов окисления кумола в присутствии C_{60} по данным полупрепаративной ВЭЖХ (45 и 9%; рис. 2, с. 9), автор не приводит степень конверсии исходного кумола, хотя эта информация могла бы существенно дополнить данные по общему балансу изучаемого процесса. Суть вопроса: остался ли после 2 ч. окисления исходный кумол? Или полностью израсходовался? И почему в качестве временного отрезка было выбрано именно 2 ч?

– На с. 12 (предпоследний абзац) автор, комментируя вывод о том, что реакционная способность фуллерена C_{60} по отношению к пероксильным радикалам мало зависит от природы алкильного фрагмента последних, приводит подтверждающие данные квантовохимических расчетов константы скорости присоединения радикала $MeOO\cdot$ к C_{60} . Более в автореферате это нигде не упоминается. Очевидно, эту часть работы следует также считать авторской. Но тогда не ясно, какой конкретно метод использовался в ходе расчета, на каком основании он был выбран и какова виртуальная модельная схема исследуемого превращения?

– В комментариях к таблице 2 (с. 14) говорится, что «стехиометрический коэффициент ингибирования для фуллерена C_{60} равен $f = 1.1$, т.е., одна молекула C_{60} в среднем присоединяет один пероксильный радикал $ROO\cdot$ ». Для фуллерена C_{70} соответствующий коэффициент составляет 3.2 (уравнение 2) и 5.1 (уравнение 3). Хотелось бы знать, какая величина из двух последних более достоверна.

Во всех отзывах отмечается актуальность, высокий экспериментальный уровень выполненной диссертационной работы, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном 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.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, Борисов Иван Михайлович, заведующий кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» является крупным специалистом в области физической химии, в частности химической кинетики окислительных процессов, о чем свидетельствуют его научные труды;

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, Воронина Светлана Геннадьевна, профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева» является высококвалифицированным специалистом в области физической химии и автором научных статей по схожей тематике.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа) ведутся активные исследования по следующим основным научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования: изучение кинетики реакции окисления органических соединений, разработка и исследование антиоксидантных свойств ингибиторов разной химической природы и т.д. Результаты работ данного коллектива широко известны как в российских, так и международных научных кругах.

Оппоненты имеют соответствующие публикации в журналах из Перечня ВАК и дали свое согласие на оппонирование. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена обобщенная **схема** жидкофазного инициированного АИБН окисления углеводородов молекулярным кислородом в присутствии фуллеренов, в которой ключевой стадией, ответственной за ингибирующий эффект фуллеренами C_{60} и C_{70} , является присоединение к молекулам C_{60} и C_{70} пероксильных радикалов,

установлено, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводородов, чем фуллерен C_{60} ,

показано, что пероксидные аддукты фуллерена C_{60} являются неустойчивыми к действию ультрафиолетового излучения ($\lambda_{\max} = 355 \div 360$ нм).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные в работе результаты позволили предложить схему процесса окисления углеводородов в присутствии

фуллеренов, что вносит существенный вклад в развитие представлений о механизме ингибирующего действия фуллеренов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные в работе количественные характеристики ингибирования процесса окисления позволяют осуществить целенаправленный выбор наиболее эффективных фуллеренсодержащих антиоксидантов и условия их использования. Разработан новый подход к получению пероксидов фуллерена, основанный на окислении углеводородов кислородом в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

экспериментальная работа выполнена на высоком методическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Состав и строение впервые полученных веществ доказаны методами ЯМР- (1H -, ^{13}C -), УФ-, ИК-, масс-спектрометрии и элементного анализа. Основные характеристики антиоксидантной активности фуллеренов C_{60} , C_{70} и производных C_{60} получены с применением классических и апробированных методов волюмометрии и хемилюминесценции;

теория согласуется на известных данных и фактах, подтверждающихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

основная идея работы базируется на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по физической химии фуллеренов и жидкофазному окислению углеводородов;

использованы современные системы сбора и обработки информации: электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Thomson Reuters), SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полные тексты книг и статей в журналах.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; непосредственном участии в проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных; анализе и интерпретации полученных результатов; подготовке научных статей и тезисов докладов. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы, изложенные в диссертации.

На заседании 11 марта 2020 г. диссертационный совет пришел к выводу, что совокупность защищаемых положений диссертация Газеевой Дилары Радиковны «Кинетика и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} и производными C_{60} реакции окисления кумола и этилбензола» имеет важное научное и практическое значение для решения ряда фундаментальных проблем в области физической химии. Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная научная проблема установления механизма жидкофазной реакции окисления углеводородов в

присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} . Диссертационная работа полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, и отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования.

На заседании 11 марта 2020 г. (протокол № 22) диссертационный совет принял решение присудить Газеевой Диларе Радиковне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 24, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Д 002.198.02, д.х.н., проф. _____ / Хурсан Сергей Леонидович



Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.198.02, д.х.н. _____ / Фризен Анна Константиновна

11 марта 2020 г.