

Председателю диссертационного совета
24.1.218.02 при УФИЦ РАН
д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «27» апреля 2026 года по ознакомлению с диссертационной работой
Грабовского Станислава Анатольевича, представленной на соискание
ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Председатель комиссии – д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович.

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович

д-р хим. наук, проф. Гуськов Владимир Юрьевич.

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой старшего научного сотрудника лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Грабовского Станислава Анаольевича на тему «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что окислительные превращения являются одним из базовых и одновременно наиболее сложных разделов современной органической и физической химии, а их практическая реализация в синтезе, материаловедении, биохимии и технологических процессах требует не только подбора условий реакции, но и глубокого понимания элементарных стадий, определяющих скорость, селективность и направление превращений. В рассматриваемой диссертации

показано, что для качественного описания таких процессов необходим комплексный подход, сочетающий кинетический анализ, исследование энергетических профилей и моделирование конкурирующих реакционных каналов, поскольку в реальных системах могут одновременно реализовываться перенос атома кислорода, перенос атома водорода и перенос электрона. Именно такое понимание определяет научную значимость и своевременность исследования диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов как представителей принципиально различных, но взаимосвязанных окислительных систем.

В частности, для диоксиранов недостаточно изучены термический распад нестандартных диалкилдиоксиранов; для окисления силанов и силоксанов новыми окислителями, включая диоксираны и ClO_2 , механистические и кинетические сведения остаются фрагментарными; для пероксильных радикалов недостаточно исследована реакционная способность неароматических ингибиторов и гетероциклических соединений, таких как производные пиримидин-4(3*H*)-она, фураноны и пиразолонны. Тем самым диссертационная работа направлена на восполнение существенных пробелов в понимании окислительных процессов и на формирование количественно обоснованных представлений, обеспечивающих возможность прогнозирования селективности и оптимизации условий окисления и ингибирования радикально-цепных процессов.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Соискателем самостоятельно сформулированы цель и задачи исследования, определены основные направления и методологические подходы к их решению. Личный вклад автора заключается в проведении системного анализа современного состояния проблемы, разработке концепции исследования, планировании и непосредственном выполнении экспериментальных и теоретических работ.

Соискателем лично выполнены кинетические исследования окислительных процессов с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов, проведена идентификация продуктов реакций, а также осуществлено квантово-химическое моделирование механизмов элементарных стадий. Автором выполнены обработка, анализ и интерпретация полученных экспериментальных и расчетных данных, установлены основные закономерности реакционной способности исследуемых систем.

Формулировка научной новизны, теоретической и практической значимости, а также выводов диссертации принадлежит соискателю. Основные результаты диссертационной работы получены автором лично либо при его определяющем участии в совместных исследованиях и отражены в публикациях по теме диссертации.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов физической и органической химии, адекватных поставленным задачам.

Экспериментальные данные получены с применением апробированных методик кинетических измерений и анализа продуктов реакций с использованием современных физико-химических методов, включая ЯМР- и ИК-спектроскопию, хроматографические методы и масс-спектрометрию, что обеспечивает надежность идентификации соединений и воспроизводимость результатов.

Кинетические параметры окислительных процессов определены с использованием корректных математических моделей и статистической обработки экспериментальных данных, что подтверждает их внутреннюю согласованность и корректность интерпретации.

Достоверность предложенных механизмов реакций подтверждается согласованием экспериментальных кинетических данных с результатами квантово-химических расчетов, включая оценку энергетических профилей, переходных состояний и интермедиатов. Согласованность расчетных и экспериментальных значений энергетических барьеров и констант скоростей свидетельствует об адекватности используемых теоретических моделей и придает полученным результатам прогностический характер.

Надежность и обоснованность научных положений подтверждаются также их апробацией в рецензируемых научных изданиях и соответствием современным представлениям о механизмах окислительных процессов.

4. Научная новизна

В диссертационной работе решена крупная научная проблема, связанная с установлением количественно обоснованных закономерностей механизмов окислительных процессов с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов и выявлением факторов, определяющих их реакционную способность и селективность.

К числу наиболее существенных новых научных результатов относятся:

- выявлены закономерности термического распада диалкилдиоксиранов, определены кинетические параметры процессов и предложен механизм, учитывающий вклад бирадикальных интермедиатов;

- установлены общие и специфические закономерности окисления насыщенных углеводородов, спиртов и кетонов диоксиранами; показано, что лимитирующей стадией является отрыв атома водорода, и предложен единый механизм, описывающий региоселективность и кинетику процессов;

– на основе сочетания экспериментальных кинетических данных и квантово-химического моделирования впервые установлен механизм окисления Si–H связей в силанах и силоксанах диоксиранами как процесс согласованного внедрения атома кислорода;

– впервые выявлено влияние супрамолекулярной организации полиненасыщенных жирных кислот на региоселективность их окисления диоксиранами и предложен подход к получению индивидуальных моно-*транс*-изомеров;

– получены новые количественные закономерности взаимодействия пероксильных радикалов с неароматическими ингибиторами (производные пиримидин-4(3*H*)-она, фураноны, пиразолоны, эдаравон и его аналоги), установлены структурные факторы, определяющие их антиоксидантную активность;

– предложена и экспериментально подтверждена обобщённая механистическая схема окисления с участием диоксида хлора, учитывающая конкуренцию радикального и ион-радикального каналов и позволяющая прогнозировать направление процесса;

– сформированы количественно обоснованные корреляции между строением субстратов, параметрами X–H связей и кинетическими характеристиками элементарных стадий, что создает основу для прогнозирования реакционной способности в окислительных процессах.

Полученные результаты в совокупности развивают представления о механизмах окислительных превращений, углубляют понимание роли радикальных, ион-радикальных и согласованных процессов и формируют научную основу для направленного управления селективностью окисления.

5. Практическая значимость

Практическая значимость диссертационной работы определяется возможностью использования полученных результатов для разработки селективных методов окисления органических и кремнийорганических соединений, создания эффективных ингибиторов радикально-цепного окисления, а также оптимизации процессов в органическом синтезе, химической технологии и смежных областях.

На основе проведённых исследований предложены и реализованы новые подходы к синтезу практически значимых соединений, включая 5-гидроксипроизводные урацила, эпоксипроизводные полиненасыщенных жирных кислот, а также их индивидуальные моно-*транс*-изомеры, представляющие интерес для медицинской химии. Разработан эффективный метод окисления силанов, обеспечивающий получение силанолов и силоксанов с высокими выходами (более 96%) и селективностью, что может быть использовано в химии кремнийорганических материалов.

Предложены новые низкотоксичные ингибиторы радикально-цепного окисления на основе гетероциклических соединений, для которых установлены количественные зависимости «строение – активность», что открывает возможности для направленного конструирования антиоксидантных систем.

Полученные количественные закономерности и установленные механистические представления могут быть использованы при разработке и оптимизации окислительных процессов, выборе условий их проведения, а также при прогнозировании реакционной способности и селективности в сложных многокомпонентных системах.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для научно-исследовательских организаций и предприятий, занимающихся органическим синтезом, химией высокоэнергетических соединений, кремнийорганических материалов и разработкой антиоксидантных композиций.

6. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

По материалам диссертации опубликованы **27** статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, тезисы **16** докладов на международных и российских научно-практических конференциях.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. **Grabovskii S.A.** Antioxidant Mechanism of Edaravone and Its Amine Analogs: Combined Kinetic and DFT Study / **S.A. Grabovskii**, A.R. Migranov, L.R. Yakupova, N.M. Andriyashina, R.L. Safiullin // *Bioorganic Chemistry*. – 2025. – Vol. 167. – Art. 109270.
2. **Грабовский, С.А.** Окисление триорганосиланов и родственных соединений диоксидом хлора / **С. А. Грабовский**, Н. Н. Кабальнова // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91. – № 12. – С. 1874–1886.
3. **Grabovskii S.A.** Reactivity of 5-aminouracil derivatives towards peroxy radicals. / **S.A. Grabovskii**, Andriyashina, N.M., Grabovskaya, Y.S., Antipin, A.V., Kabal'nova, N.N. // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 33. – No. 8. – Art. e4065. – DOI: 10.1002/poc.4065
4. **Grabovskiy S.A.** Oxidation of some cage hydrocarbons by dioxiranes. Nature of the transition structure for the reaction of C-H bonds with dimethyldioxirane: A comparison of B3PW91 density functional theory with experiment / **S.A. Grabovskiy**, A.V. Antipin, E.V. Ivanova, V.A. Dokichev, Y.V. Tomilov, N.N. Kabal'nova // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2007. – Vol. 5. – No. 14. – P. 2302-2310. – DOI: 10.1039/b707753j

5. **Grabovskiy S.A.** Products, kinetic regularities, and mechanism of thermal decomposition of ethyl(methyl)dioxirane / **S.A. Grabovskiy**, E.A. Markov, A.B. Ryzhkov, N.N. Kabal'nova // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – Vol. 55. No. 10. – P. 1780-1787.
6. **Grabovskii S.A.** Kinetic and product studies of the reaction of triorganosilanes with dimethyldioxirane. / **S.A. Grabovskii**, N.N. Kabal'nova, V.V. Shereshovets, C. Chatgililoglu // Organometallics. – 2002. – Vol. 21. No. 17. – P. 3506–3510.

7. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам:

7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, ...;
8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц;
9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции;
11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений....;

8. Ценность научных работ соискателя

Научные работы соискателя представляют значительную ценность для развития физической химии и физико-органической химии, поскольку в них сформирован системный подход к исследованию механизмов окислительных процессов с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов.

В опубликованных работах получены новые экспериментальные и теоретические данные о кинетике и механизмах окисления органических и кремнийорганических соединений, установлены количественные закономерности, связывающие строение субстратов с их реакционной способностью, а также предложены обобщённые механистические схемы, учитывающие конкуренцию радикальных, ион-радикальных и согласованных процессов.

Ценность научных работ определяется также тем, что представленные результаты обладают не только фундаментальным, но и прикладным значением: разработанные подходы к селективному окислению и ингибированию радикально-цепных процессов могут быть использованы при решении задач органического синтеза, химической технологии и материаловедения.

Результаты исследований соискателя опубликованы в рецензируемых научных

журналах, индексируемых в международных базах данных, что подтверждает их соответствие современному мировому уровню и востребованность научным сообществом.

Совокупность научных работ соискателя вносит существенный вклад в развитие представлений о механизмах окислительных процессов и формирует основу для дальнейших исследований в данной области.

9. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности работы по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 95.19%, включая корректное самоцитирование 0.93% (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Грабовского Станислава Анатольевича на тему «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Терентьева Александра Олеговича – доктора химических наук, профессора, академика РАН, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН); 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47; тел.: +7 (499) 137-29-44; сайт: <https://zioc.ru>; e-mail: terentev@ioc.ac.ru.

Воронину Светлану Геннадьевну – доктора химических наук, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ); 650000, Кемеровская область, г. Кемерово, Весенняя ул., д. 28; тел.: +7 (3842) 39-63-35; сайт: <https://kuzstu.ru>; e-mail: vsgtoos@mail.ru; ректор КузГТУ: доктор технических наук, доцент Яковлев Алексей Николаевич.

Зими́на Юрия Степановича - доктора химических наук, профессора кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ); 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, улица Заки Валиди, дом 3; тел.: +7 (347) 229-96-94; сайт: <https://uust.ru>; e-mail: ZiminYuS@mail.ru; ректор УУНиТ: доктор химических наук, профессор Захаров Вадим Петрович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН); 119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; тел.: +7 499 137-29-51, +7 495 939-72-03; сайт: <https://www.chph.ras.ru/>; e-mail: icr@chph.ras.ru; и.о. директора ФИЦ ХФ РАН: доктор физико-математических наук, профессор Иванов Владислав Сергеевич.

Председатель комиссии:

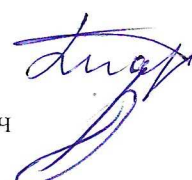
д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович



Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович

д-р хим. наук, проф. Гуськов Владимир Юрьевич



«24» апреля 2026 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Грабовского Станислава Анатольевича, выполненной на тему «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений», представленной на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Экспертная комиссия в составе д-ра хим. наук, проф. Мустафина А. Г., д-ра хим. наук, проф. Шарипова Г. Л., д-ра хим. наук, проф. Гуськова В. Ю. рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 3,88% текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них.

Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 3,88% допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Грабовского Станислава Анатольевича, выполненная на тему «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений».

представленной на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 01, 02, 03, 14 — ссылки на статьи автора.
2. Источники № 04, 06-13, 16-22, 24, 26, 28, 29 — содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович

д-р хим. наук, проф. Гуськов Владимир Юрьевич

Председатель диссертационного совета 24.1.2.18.02

д-р хим. наук, проф. Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.2.18.02

д-р хим. наук, доц. Травкина О.С.



«24» сентября 2026 г.