

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Актуальность темы диссертации

Изучение механизмов окислительных процессов с целью повышения их селективности является актуальным вопросом, так как позволяет найти оптимальные условия проведения технологических процессов, повысить рентабельность соответствующих производств, а также качество выпускаемой продукции. В настоящее время в промышленности в качестве окислителей, широко используются диоксираны, диоксид хлора и пероксильные радикалы. Механизмы их действия на сложные окислительные процессы недостаточно изучен. В связи с этим, диссертационная работа Грабовского С.А., посвященная изучению механизмов, кинетики и закономерностей окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений под действием этих окислителей для разработки подходов к прогнозированию селективности и оптимизации условий окисления является важной и актуальной задачей, имеющей как научное, так и практическое значение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа С.А. Грабовского представляет собой завершенное научное исследование, логично построенное и хорошо структурированное. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 60 таблиц. Список цитируемой литературы включает 490 наименований отечественных и зарубежных источников.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена исследованию термической стабильности и реакционной способности диоксиранов в реакциях окисления органических и кремнийорганических соединений. Рассмотрены закономерности распада диоксиранов, механизмы окисления насыщенных углеводородов, спиртов, кетонов, силанов и силоксанов, а также результаты

квантово-химического моделирования исследуемых процессов.

Во второй главе представлены результаты исследования взаимодействия пероксильных радикалов с ингибиторами различной природы, включая производные пиримидин-4(3*H*)-она, фуранонов, пиразолонов и эдаравона. Особое внимание уделено изучению кинетических закономерностей антиоксидантного действия и выявлению структурных факторов, определяющих эффективность ингибирования радикально-цепных процессов.

Третья глава посвящена исследованию реакций диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими соединениями. Рассмотрены кинетические особенности процессов, природа промежуточных частиц и возможные механизмы окислительных превращений.

В четвертой главе подробно описаны использованные экспериментальные методики, методы анализа продуктов реакций, а также подходы к проведению квантово-химических расчетов и обработке полученных результатов.

Материал диссертации изложен последовательно и логично. Структура работы полностью соответствует поставленным цели и задачам исследования и обеспечивает целостное восприятие полученных научных результатов.

Научная и практическая значимость работы

Научная новизна работы. Диссертационная работа является крупным комплексным исследованием в области физической химии окислительных процессов. Полученные автором результаты существенно расширяют современные представления о механизмах реакций с участием диоксиранов, пероксильных радикалов и диоксида хлора.

Особую научную ценность представляют установленные закономерности термического распада диалкилдиоксиранов и выявленные механизмические особенности их взаимодействия с органическими и кремнийорганическими соединениями. Проведенные исследования позволили определить вклад согласованных и радикальных стадий в процессы окисления различных классов субстратов и установить взаимосвязь между строением реагентов и их реакционной способностью.

Важное значение имеют результаты изучения кинетики взаимодействия пероксильных радикалов с неароматическими ингибиторами радикально-цепного окисления. Автором выявлены структурные и энергетические факторы, определяющие эффективность ингибирующего действия исследованных соединений, а также предложены подходы к прогнозированию их антиоксидантной активности.

Существенный интерес представляют результаты исследования реакций диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими соединениями, позволившие уточнить механизмы соответствующих процессов и установить роль радикальных и ион-радикальных

интермедиатов в исследуемых превращениях.

Следует отметить, что значительная часть полученных результатов сопровождается квантово-химическим моделированием, что позволило не только подтвердить предлагаемые механизмические схемы, но и получить новые сведения о природе переходных состояний и промежуточных частиц.

Практическая значимость. Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов при разработке новых селективных методов окисления органических и кремнийорганических соединений.

Автором разработаны препаративные методы синтеза ряда практически значимых соединений, включая 5-гидроксипроизводные урацила, эпоксиды полиненасыщенных жирных кислот, силанолы и силоксаны. Полученные соединения представляют интерес для медицинской химии, биохимии и химической технологии.

Предложены новые эффективные ингибиторы радикально-цепного окисления на основе производных пиримидин-4(3*H*)-она и пиразолонового ряда, которые могут рассматриваться в качестве перспективных антиоксидантов для различных технологических и биомедицинских применений.

Полученные кинетические и термодинамические характеристики исследованных процессов могут быть использованы для технологических расчетов, моделирования окислительных процессов и оптимизации условий проведения реакций в лабораторной и промышленной практике.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов в области физической химии, химической кинетики, органического и кремнийорганического синтеза, химической технологии, а также могут быть использованы для технологических расчетов и при проведении дальнейших фундаментальных исследований механизмов окислительных процессов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы, обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования (ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и хроматографии) и методов обработки с применением высокоуровневых квантово-химических расчётов.

Публикации и автореферат

Основные результаты диссертации опубликованы в 27 статьях в журналах, включенных в Перечень диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, а также в трех главах в монографиях. Из них 6 статей опубликованы в ведущих международных журналах; все 27 статей индексируются в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

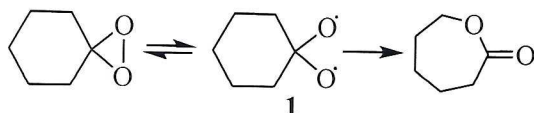
Результаты исследований обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат полностью отражает защищаемые научные положения диссертационной работы.

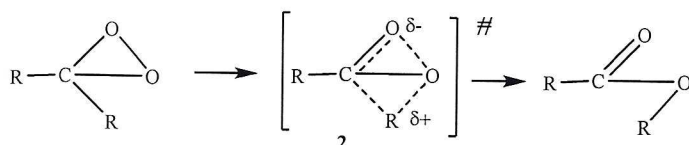
Замечания и вопросы по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Соискатель, основываясь на квантово-химических расчётах и наличии радикальных интермедиатов предполагает, что изомеризация диоксиранов в сложный эфир притекает через бирадикал 1.



В недавней работе [1] было отмечено, что для реализации перегруппировки бирадикала типа 1 в сложный эфир или лактон помимо термодинамической допустимости процесса необходимым условием является наличие подходящего канала (маршрута) реакции. Таким маршрутом теоретически мог быть 1,2-сдвиг углеводородного радикала к радикальному центру на атоме кислорода. Однако, соответствующее переходное состояние или интермедиат значительно выгоднее в случае нуклеофильной перегруппировки с переходным состоянием 2 [1].



[1] Перкель А. Л., Воронина С. Г. Сульфиды и сульфоксиды в методах исследования реакций образования и превращения пероксикислот и диоксиранов в процессах окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксикислотами. – Известия Академии наук. Серия химическая, 2026, том 75, № 4, с. 986-1018.

2. В диссертации излишне лаконично изложены количественные методы исследования. В методах ГЖХ не указано, какие использовались хроматографические колонки (насадочные?, капиллярные?) и какие неподвижные фазы? Каким образом при этом предотвращались (или учитывались) превращения высокореакционноспособных интермедиатов в процессе определения? Не приведены метрологические характеристики количественных методов.

3. При описании метода(ов) ТСХ не всегда указан сорбент. Использовались стандартные пластинки? Недостаточно ясно, что подразумевает диссертант в выражении «на силикагеле с ионами серебра (Ag-ТСХ [198])» на стр.109 диссертации. Ag⁺ - входит в сорбент или в проявитель?

4. В подписи к рис. 4.2 не указан элюент. Вид хроматографических зон ТСХ указывает на частичное разложение компонентов под действием сорбента.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не снижают впечатления о работе, как о высококвалифицированном исследовании, вносящем существенный вклад в теорию и практику химии диоксиранов.

Заключение

Диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича актуальна, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Автореферат содержит все важнейшие результаты работы. Основное содержание работы полностью отражено в опубликованных статьях. Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в развитие теории радикальных и согласованных механизмов окисления. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы характеризует его как компетентного специалиста в области физической химии.

На основании вышеизложенного считаю, что оппонируемая диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизне и практической значимости является высококвалифицированным законченным исследованием и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (с последующими дополнениями), а ее автор, Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Официальный оппонент, доктор химических наук
по специальности 1.4.4 Физическая химия (02.00.04),
профессор, профессор кафедры технологии пластмасс,
органических веществ и нефтехимии института химических
и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного
технического университета имени Т.Ф. Горбачева
Тел. + 7(913) 126-63-67
e-mail: vsctoos@mail.ru

Воронина
Светлана
Геннадьевна



С.В.В.
Подпись С.Т. Ворониной
ЗАВЕРЯЮ
ученый секретарь совета
И.М. Костина
06 2026 г.

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в

документы, связанные с защитой диссертации Грабовского Станислава Анатольевича, и их дальнейшую обработку.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ), 650000, Кемеровская область - Кузбасс, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, тел.: +7(3842)396960, сайт организации: www.kuzstu.ru, e-mail организации: kuzstu@kuzstu.ru