



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН
доктор физ.-мат. наук, проф.

В.С. Иванов

«18» июня 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) на диссертацию 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

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений», в соответствии с п. 8 и 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее:

Актуальность темы диссертационной работы

Окислительные процессы занимают особое место в современной физической химии, органическом синтезе, химической технологии, материаловедении и биохимии. Исследование механизмов реакций с переносом атома кислорода, атома водорода и электрона представляет фундаментальный интерес как для понимания природы элементарных стадий химических превращений, так и для разработки новых селективных методов синтеза, управления реакционной способностью органических и кремнийорганических соединений, ингибирования радикально-цепных процессов.

Особый интерес в настоящее время вызывают реакции с участием пероксильных радикалов, диоксиранов и диоксида хлора, представляющие собой окислительные системы различной природы, в которых могут реализовываться как согласованные, так и радикальные и ион-радикальные

механизмы. Несмотря на значительное количество работ в данной области, многие вопросы, касающиеся взаимосвязи строения субстрата, природы реагентов, энергетики переходных состояний и селективности процессов, до настоящего времени остаются дискуссионными. В частности, недостаточно изучены закономерности термического распада диоксиранов, механизмы окисления C–H и Si–H связей, особенности взаимодействия диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими субстратами, а также механизмы ингибирования радикально-цепных процессов антиоксидантами разных классов.

В этой связи диссертационная работа Станислава Анатольевича Грабовского, посвященная экспериментальному исследованию механизмов и реакционной способности диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов и обобщающая физико-химическое поведение этих соединений в процессах окисления органических и кремнийорганических соединений в сочетании с глубоким квантово-химическим анализом динамики реакций и структуры переходных состояний, является актуальной, имеет существенное научное и практическое значение и является фундаментальным современным направлением развития физической химии и химической кинетики.

Основные результаты работы, оценка их новизны и практической значимости

Диссертационная работа С.А. Грабовского написана в классическом стиле и состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 60 таблиц. Список цитируемой литературы включает 490 источников, в том числе значительное количество современных зарубежных публикаций.

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 диоксиранов, их реакционной способности в реакциях окисления насыщенных углеводородов, спиртов, кетонов, олефинов, а также кремнийорганических соединений. Разработка механизмов реакций основывалась на сопоставлении и согласовании экспериментальных кинетических данных с результатами квантово-химического моделирования. Особое внимание уделено

дискуссионному вопросу о соотношении согласованных и радикальных путей превращения, а также роли бирадикальных интермедиатов при гомолизе связи O–O. На основании экспериментальных и теоретических данных рассмотрены закономерности распада диметилдиоксирана и метилэтилдиоксирана, влияние температуры, кислорода и природы растворителя на кинетику процессов и состав продуктов превращения. Автором подробно исследованы реакции окисления насыщенных углеводородов, спиртов, кетонов, силанов и силоксанов, предложены механизмические схемы процессов, учитывающие особенности переноса атома кислорода и атома водорода. Важным результатом является установление взаимосвязи между реакционной способностью субстратов и прочностью соответствующих C–H и Si–H связей. Существенным достоинством работы является систематическое сопоставление экспериментальных данных с результатами DFT-расчетов, что позволило получить дополнительные сведения о строении переходных состояний и энергетических параметрах исследуемых реакций.

Во второй главе представлены результаты исследования взаимодействия пероксильных радикалов с производными пиримидин-4(3H)-она, фуранонов, пиразолонов и другими азотсодержащими гетероциклическими соединениями, потенциальными ингибиторами радикально-цепного окисления органических соединений. Значительное внимание уделено исследованию лекарственного препарата эдаравона и его аминопроводных как эффективных ингибиторов радикально-цепного окисления стирола и тетрагидрофурана. Автором проведен детальный анализ кинетических закономерностей взаимодействия потенциальных антиоксидантов с пероксильными радикалами, определены константы скоростей и предложены механизмические интерпретации процессов переноса атома водорода и электрона. Показано влияние строения соединений, электронной природы заместителей и устойчивости образующихся радикалов на эффективность ингибирования. Важным результатом является установление количественных корреляций между антирадикальной активностью и термодинамическими параметрами разрыва связей X–H (X= N или O). Полученные результаты представляют значительный интерес как для физической химии радикальных процессов, так и для разработки новых антиоксидантных систем медицинского и технологического назначения.

Третья глава посвящена исследованию взаимодействия диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими соединениями. Автором изучены

кинетические закономерности реакций диоксида хлора с силанами, силоксанами и насыщенными углеводородами, определены основные продукты превращений и предложены возможные механизмы процессов. Особое внимание уделено конкуренции радикальных, ион-радикальных и молекулярных путей взаимодействия. На основании квантово-химических расчетов выполнен анализ энергетических профилей реакций и природы промежуточных интермедиатов. Показано, что реакционная способность диоксида хлора определяется как энергетическими характеристиками разрываемых связей, так и полярными эффектами. Полученные результаты существенно расширяют современные представления о механизмах реакций диоксида хлора и имеют значение для понимания процессов жидкофазного окисления.

Четвертая глава представляет собой экспериментальную часть, оформленную на высоком методическом уровне. В работе использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования, включая ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию, хроматографические методы анализа, методы химической кинетики и квантово-химические расчеты. Следует отметить грамотное сочетание экспериментальных и теоретических подходов, обеспечивающее достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов.

В целом диссертационная работа Станислава Анатольевича Грабовского представляет собой завершенное фундаментальное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в развитие представлений о механизмах окислительных процессов с участием диоксиранов, пероксильных радикалов и диоксида хлора.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы С.А. Грабовского определяется комплексным исследованием механизмов окислительных процессов с участием диоксиранов, пероксильных радикалов и диоксида хлора, а также установлением закономерностей взаимосвязи строения реагентов и их реакционной способности.

Автором впервые систематически исследованы кинетические закономерности термического распада ряда диоксиранов в различных условиях и предложены механизмистические схемы процессов, учитывающие возможность гомолитического разрыва связи O—O с образованием бирадикальных интермедиатов. Получены новые данные о влиянии

кислорода, температуры и природы растворителя на скорость расходования диоксиранов и состав образующихся продуктов.

Установлены особенности реакционной способности диоксиранов в реакциях окисления органических и кремнийорганических соединений, включая насыщенные углеводороды, спирты, кетоны, силаны и силоксаны. Показано существование корреляции между скоростью окисления и прочностью соответствующих C–H и Si–H связей. Предложены механистические интерпретации процессов переноса атома кислорода и атома водорода с учетом результатов квантово-химического моделирования.

Впервые подробно исследованы антирадикальные свойства ряда азотсодержащих гетероциклических соединений, включая производные пиримидин-4(3H)-она, фуранонов, пиразолонов, а также эдаравона и его аминопроводных. Получены новые количественные данные по константам скоростей взаимодействия исследованных соединений с пероксильными радикалами и установлены взаимосвязи между строением молекул, энергиями разрыва связей X–H и ингибирующей активностью.

Существенный научный интерес представляют результаты исследования реакций диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими соединениями. Автором предложены механистические схемы процессов, учитывающие конкуренцию радикальных, ион-радикальных и молекулярных путей превращений. На основании экспериментальных и расчетных данных установлены факторы, определяющие реакционную способность диоксида хлора в реакциях жидкофазного окисления.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в развитии современных представлений о механизмах жидкофазного окисления органических и кремнийорганических соединений с участием диоксиранов, пероксильных радикалов и диоксида хлора. Полученные автором результаты позволяют существенно углубить понимание элементарных стадий процессов переноса атома кислорода, атома водорода и электрона, а также факторов, определяющих реакционную способность исследованных окислительных систем.

Проведенное комплексное сопоставление и согласование экспериментальных кинетических данных с результатами квантово-химических расчетов позволило установить взаимосвязь между строением реагентов, энергетическими характеристиками связей и параметрами

реакционной способности. Полученные закономерности представляют интерес для дальнейшего развития теории радикальных и окислительных процессов, а также для прогнозирования механизмов реакций с участием активных кислородсодержащих интермедиатов.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов при разработке новых методов селективного окисления органических и кремнийорганических соединений, а также при создании эффективных ингибиторов радикально-цепных процессов. Полученные данные о реакционной способности диоксиранов могут быть использованы для оптимизации процессов эпоксидирования, гидроксирования и окисления Si–H связей в органическом и кремнийорганическом синтезе.

Результаты исследования антирадикальной активности производных пиразолонов и эдаравона представляют практический интерес для медицинской химии, фармакологии и разработки новых соединений, способных эффективно ингибировать свободно-радикальные процессы.

Полученные закономерности взаимодействия диоксида хлора с органическими и кремнийорганическими соединениями могут быть использованы при разработке процессов окисления, дезинфекции и химической модификации различных субстратов.

Материалы диссертации могут быть рекомендованы для использования в научно-исследовательских организациях и высших учебных заведениях, специализирующихся в области физической химии, химической кинетики, органической химии, нефтехимии и химии высоко реакционноспособных интермедиатов.

Соответствие диссертации специальности 1.4.4. Физическая химия

Представленные в работе исследования направлены на установление закономерностей протекания химических процессов с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов, изучение кинетики и механизмов реакций окисления органических и кремнийорганических соединений, определение взаимосвязи между строением реагентов и их реакционной способностью, а также на выявление природы промежуточных частиц и переходных состояний.

Полученные результаты соответствуют следующим разделам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

– Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, ...(п.7);

– Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц. (п.8);

– Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции. (п.9);

– Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, ... (п.11).

Таким образом, диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» по своему содержанию, научной направленности и совокупности полученных результатов полностью соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, по которой она представлена к защите.

Апробация результатов исследования и публикации

Основные результаты диссертационной работы С.А. Грабовского были представлены и обсуждены на многочисленных международных и всероссийских научных конференциях, и посвященных проблемам физической химии, химической кинетики и органической химии. Результаты исследований получили положительную оценку специалистов в области физической химии и химической кинетики.

Высокий научный уровень и достоверность полученных результатов подтверждаются их широкой публикацией в ведущих отечественных и зарубежных научных изданиях. По материалам диссертации опубликовано 27 научных работ в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также три главы в коллективных монографиях.

Количество, уровень и качество опубликованных работ свидетельствуют о высокой степени апробации результатов исследования, их научной значимости и востребованности в научном сообществе. Основные положения и выводы диссертации прошли всестороннюю экспертную оценку и получили подтверждение в опубликованных работах автора.

Полученные в диссертационной работе результаты можно рекомендовать к использованию в Институте физиологически-активных веществ РАН

(Черноголовка), Институте технической химии УрО РАН (Пермь), Институте химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН (Казань), УФИХ УФИЦ РАН (Уфа), Первом МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Москва), Российском национальном исследовательском медицинском университете имени Н.И. Пирогова (Москва) и других организациях науки и высшего образования.

Поводов для принципиальной критики работа С.А. Грабовского не вызывает. Вместе с тем, по содержанию диссертации и автореферата есть ряд замечаний.

Замечания по работе

1. Вызывает вопросы название Главы 2 и отнесение азотсодержащих гетероциклических соединений к «неароматским антиоксидантам». Большое число неароматических соединений (тиосоединения, нитроксильные радикалы, полиены и др.) известны как антиоксиданты липидов и ПНЖК.
2. В работе определены кинетические характеристики антирадикальной активности азотсодержащих гетероциклических соединений в модельных реакциях иницированного окисления стирола и тетрагидрофурана. Антиокислительная активность соединений более широкое понятие и может включать нерадикальный распад гидропероксидов, дезактивацию соединений переходных металлов и ферментов.
3. В Главе 3 довольно скупо представлены данные по взаимодействию диоксида хлора, известного и применяемого в разных областях дезинфектанта воды и стоков, с углеводородами и силанами; и в публикациях по теме диссертации работы по этой теме составляют только 13%.

Указанные замечания носят редакционный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

В целом диссертация Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» соответствует паспорту по специальности 1.4.4. Физическая химия и является законченным исследованием. По актуальности, новизне и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к

докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Настоящий отзыв обсужден и утвержден в очном режиме на заседании отдела динамики химических и биологических процессов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (протокол № 2 от 18 июня 2026 г.), присутствовало 15 человек (категории научный персонал).

Касаикина Ольга Тарасовна,



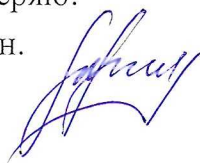
д-р хим. наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессор, главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления, отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ ХФ РАН.

Адрес электронной почты: kasaikina@chph.ras.ru;

тел.: +7 495 939-74-04.

Подпись д.х.н., Касаикиной О.Т. удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН к.ф.-м.н.



Михалева М.Г.

Я, Касаикина Ольга Тарасовна,

согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02 УФИЦ РАН, и их дальнейшую обработку.

«18» 06 2026 г.

О. Т. Касаикина О.Т.

ФИЦ ХФ РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

Почтовый адрес:

119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

Телефон: +7 495 939-72-03

Адрес электронной почты: icp@chph.ras.ru

Сайт: www.chph.ras.ru

Подпись д.х.н., Касаикиной О.Т. удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.

Михалева М.Г.

« » 2026 г.

