

ОТЗЫВ

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

Окислительные превращения являются ключевым элементом многих химических и технологических процессов. Разнообразие механизмов окисления, таких как перенос атома кислорода, перенос атома водорода и перенос электрона предопределяет необходимость комплексного подхода к выбору окислителей и к изучению их поведения в сложных процессах. Эти обстоятельства обуславливают **актуальность** настоящей работы. В диссертации рассматриваются три класса окислителей, это диоксираны, диоксид хлора и пероксильные радикалы, представляющие большой **практический интерес**. Таким образом, **целью диссертационной работы** являлось сформировать количественно-обоснованную физико-химическую картину механизмов, кинетики и закономерностей окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений под действием указанных окислителей, и на этой основе разработать подходы к прогнозированию селективности и оптимизации условий окисления и ингибирования нежелательных радикально-цепных процессов.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в формировании количественно обоснованных критериев оценки реакционной способности X–Н связей (X= C, Si, O, N) в окислительных процессах, при действии диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов, а также в возможности их использования при разработке селективных методов окисления, ингибиторов радикально-цепного окисления, а также при оптимизации процессов в химической технологии и материаловедении. Полученные результаты **являются новыми**, вносят весомый вклад в развитие теории радикальных и согласованных механизмов окисления и создают основу для количественного описания конкурирующих механизмов переноса атома кислорода, атома водорода и электрона в конденсированных средах.

Особый интерес представляют результаты, связанные с установлением детальных радикальных механизмов реакций окисления субстратов и роли переноса электрона в этих процессах. В частности, определена роль среды и природы заместителей в субстратах. Установлено, что ключевым фактором реакционной способности диоксиранов является их склонность к гомолитическому разрыву связи O–O с образованием бирадикальных интермедиатов, дальнейшая эволюция которых также определяется условиями среды и природой субстрата.

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена комплексным подходом к работе, сочетающем экспериментальные кинетические исследования, анализ продуктов реакции и квантово-химическое моделирование, и направленным на выявление механизмов окислительных процессов на уровне элементарных актов. Методология работы заключалась в последовательной проверке теоретических моделей на массиве экспериментальных данных полученных с использованием современных аналитических методов (ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и хроматографии).

В качестве замечаний можно отметить:

- 1) Страница 11: Фраза о том, что основным каналом гибели пероксильных радикалов является рекомбинация, вероятно относится к какому-то конкретному случаю? В цепных реакциях перекисного окисления эти радикалы в основном гибнут в реакции продолжения цепи.

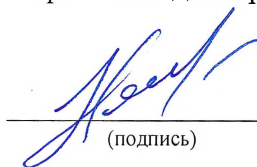
- 2) Рисунок 8: хотелось бы услышать пояснение, что такое синглетный комплекс радикалов. Если это комплекс с переносом заряда в основном состоянии, тогда он должен обозначаться символами δ^+ и δ^- , а не $\delta^\cdot$.

Однако указанные небольшие замечания не снижают общей высокой научной ценности выполненной работы.

Диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» является завершённым научно-квалификационным исследованием, соответствующим требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Поляков Николай Эдуардович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

Поляков Николай Эдуардович,



22.06.2026

(подпись)

(дата)

доктор химических наук, специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, зав. лабораторией магнитных явлений, Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН).

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3

Телефон: +7 (383) 333-29-47

E-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН).

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3

Телефон: +7 (383) 333-23-83

Сайт организации: <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Подпись Полякова Н. Э. заверяю:

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН, к. ф.-м. н.



/ Пыряева А. П./

июня 2026 г.