

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

Одним из важнейших направлений современной физической химии является создание количественных представлений о механизмах химических реакций, позволяющих прогнозировать их скорость, селективность и направление. Особенно сложными в этом отношении являются процессы окисления, в которых одновременно могут реализовываться согласованные, радикальные и ион-радикальные механизмы. Поэтому исследования, направленные на выявление общих закономерностей реакционной способности различных классов окислителей, имеют не только фундаментальную научную ценность, но и создают основу для рационального конструирования новых окислительных процессов.

Представленная диссертационная работа отличается широтой охвата рассматриваемых объектов и высоким уровнем научного анализа. Автору удалось объединить исследования трех принципиально различных классов активных окислителей – диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов – в рамках единой физико-химической концепции, основанной на сопоставлении процессов переноса атома кислорода, атома водорода и электрона. Такой подход позволяет рассматривать отдельные реакции не изолированно, а как взаимосвязанные проявления общих закономерностей реакционной способности.

К наиболее значимым научным результатам следует отнести установление закономерностей термического распада диалкилдиоксиранов, определение природы переходных состояний при окислении C–H- и Si–H-связей, выявление факторов, определяющих конкуренцию радикальных и согласованных механизмов, а также разработку количественных корреляций между экспериментальными кинетическими параметрами и результатами квантово-химических расчетов. Следует особо отметить, что автор не ограничивается качественным обсуждением механизмов, а предлагает методы количественного прогнозирования реакционной способности исследованных систем.

Несомненный интерес представляют результаты, посвященные влиянию самоорганизации полиненасыщенных жирных кислот на направление эпексидирования. Показано, что супрамолекулярная организация реакционной среды способна существенно

изменять региоселективность процесса, что расширяет существующие представления о роли среды в жидкофазных окислительных реакциях.

Значительным вкладом в развитие химии свободнорадикальных процессов являются исследования взаимодействия пероксильных радикалов с производными пиримидин-4(3*H*)-она, пиразолонов и другими гетероциклическими соединениями. Полученные зависимости между строением молекул и их антиоксидантной активностью могут служить основой для направленного поиска новых ингибиторов радикально-цепных процессов.

Практическая значимость работы определяется тем, что предложенные автором механизмические представления позволяют обоснованно выбирать условия проведения селективных процессов окисления, получать ценные кислородсодержащие соединения, силанолы и силоксаны с высокими выходами, а также разрабатывать новые соединения с выраженной антиоксидантной активностью. Полученные результаты могут найти применение в органическом синтезе, химии кремнийорганических соединений, материаловедении и химической технологии.

Автореферат отражает содержание выполненной работы, написан хорошим научным языком, содержит достаточный объем экспериментального материала и убедительное теоретическое обоснование сделанных выводов. Основные результаты исследования опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах и получили широкую апробацию на международных и всероссийских научных конференциях.

В качестве замечания можно отметить, что автором выполнен большой объем квантово-химических исследований с использованием различных вычислительных подходов. Вместе с тем в автореферате было бы полезно более подробно обсудить критерии выбора используемых расчетных методов применительно к отдельным классам исследованных реакций и оценить границы их применимости при моделировании окислительных процессов. Однако данное замечание носит дискуссионный характер и не влияет на общую высокую оценку выполненного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича является крупным научно-квалификационным исследованием, в котором изложены теоретические и экспериментальные основы нового этапа развития физической химии окислительных процессов. Работа полностью удовлетворяет критериям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к диссертационным работам, а ее

