

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

Развитие современной физической и органической химии неразрывно связано с поиском и исследованием высокоселективных окислительных систем. Окислительные превращения лежат в основе тонкого органического синтеза, создания новых материалов и понимания сложнейших биохимических процессов. В этой связи направленное управление реакционной способностью и селективностью требует фундаментального понимания элементарных стадий реакций на молекулярном уровне, что делает исключительно эмпирический подход к оптимизации химических процессов архаичным и недостаточным.

Диссертационная работа С.А. Грабовского посвящена всестороннему изучению трех важнейших классов окислительных агентов: циклических пероксидов (диоксиранов), пероксильных радикалов и диоксида хлора. Диоксираны представляют особый интерес как мягкие реагенты, способные к молекулярному переносу атома кислорода, но при этом таящие в себе потенциал радикально-цепных превращений через гомолиз пероксидной связи. В свою очередь, пероксильные радикалы выступают ключевыми интермедиатами процессов автоокисления. Объединение этих объектов в рамках одного масштабного исследования позволяет сформировать единую концептуальную картину, связывающую процессы переноса атома кислорода, водорода и электрона, что определяет безусловную фундаментальную и практическую актуальность представленной диссертации.

Структура, содержание работы и степень обоснованности научных положений

Диссертация изложена на 300 страницах, содержит 91 рисунок, 60 таблиц и опирается на внушительный массив из 490 библиографических источников. Достоверность полученных результатов обеспечивается блестящим сочетанием строгих кинетических экспериментов, современных спектральных и хроматографических методов анализа с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами (методы теории функционала плотности, в частности B3PW91 и M06-2X, а также композитные методы G3 и G4).

Первая глава диссертации является фундаментальным вкладом в химию пероксидов. Автором детально исследована термическая стабильность диоксиранов и предложен глубоко

проработанный механизм их распада. Чрезвычайно важным является доказательство того, что лимитирующей стадией окисления насыщенных углеводородов, спиртов и кетонов диоксиранами выступает отрыв атома водорода с последующей S_N2 реакцией (механизм «отскока кислорода»), а не классическое согласованное «внедрение» кислорода. Автором элегантно продемонстрировано, что согласованный механизм является артефактом, обусловленным нестабильностью волновой функции ($RHF \rightarrow UHF$) в расчетах. Выявленное в этой же главе влияние супрамолекулярной организации полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) на региоселективность их эпоксидирования открывает новые горизонты в селективном синтезе липидов.

Вторая глава фокусируется на кинетике и термодинамике взаимодействия пероксильных радикалов с неароматическими ингибиторами. Исследованы производные пиримидин-4(3*H*)-она, фуранонов и пиразолонов. Показано, что эффективность ингибирования лимитируется переносом атома водорода (НАТ/РСЕТ), при этом для производных пиримидинового ряда критически важную роль играет предварительное кислотнo-основное равновесие и образование анионных форм. Тщательный учет сольватационных эффектов и внутримолекулярных водородных связей при расчете активационных барьеров заслуживает самой высокой оценки.

Третья глава раскрывает особенности окисления диоксидом хлора. Проведен глубокий анализ конкуренции радикального (отрыв атома водорода) и ион-радикального (одноэлектронный перенос) механизмов при окислении силанов и алканов. Выявлено, что введение электронодонорных заместителей в кремнийорганических субстратах смещает баланс в сторону ион-радикальных каналов, в то время как алканы реагируют преимущественно по гомолитическому пути.

Четвертая глава содержит исчерпывающее описание экспериментальных методик синтеза, кинетических измерений и протоколов квантово-химического моделирования.

Научная новизна и теоретическая значимость

Научная новизна исследования бесспорна. Диссертантом впервые сформирована единая физико-химическая концепция, доказывающая, что механизмы переноса атома кислорода, атома водорода и электрона в окислительных процессах с участием диоксиранов и диоксида хлора не являются взаимоисключающими, а конкурентно сосуществуют. Установлены строгие корреляции между термодинамическими характеристиками разрываемых Х-Н связей, параметрами переходных состояний и наблюдаемыми константами скорости. Опровергнута укоренившаяся парадигма исключительно согласованного внедрения атома кислорода в С-Н связи; убедительно доказана роль гомолиза связи О-О с

формированием бирадикальных интермедиатов и скрыто-радикальных пар.

Практическая значимость работы

Фундаментальные кинетические и термодинамические исследования воплотились в ряде ценных препаративных методов. Автором разработаны:

- Высокоэффективные методы селективного синтеза 5-гидроксипроизводных урацила, выступающих мощными антиоксидантами.
- Инновационный препаративный подход к получению индивидуальных моно-*транс*-изомеров ПНЖК через направленное эпоксидирование в мицеллах.
- Методы высокобарического (7-10 катм) синтеза аминопроизводных пиразола с суммарными выходами до 80-96% без использования катализаторов.
- Методология селективного получения силанолов окислением силанов (с выходами >95%).

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертационной работе С.А. Грабовского результатов не вызывает сомнений и обеспечивается применением комплексного, методически безупречного подхода, в котором строгий кинетический эксперимент неразрывно связан с прецизионным теоретическим анализом.

Высокий уровень надежности сформулированных научных положений и выводов базируется на следующих фундаментальных аспектах:

- Структурная идентификация продуктов окислительных превращений выполнена с использованием широкого арсенала современных, высокоинформативных инструментальных методов, включая ЯМР и инфракрасную спектроскопию, газожидкостную хроматографию и масс-спектрометрию.
- Обоснованность предложенных механизмов реакций (в том числе конкуренции согласованных, радикальных и ион-радикальных каналов) опирается на строгий кинетический эксперимент и подтверждается глубокой количественной согласованностью экспериментально наблюдаемых кинетических параметров с результатами квантово-химического моделирования.
- Автором корректно и на высоком современном уровне применен вычислительный аппарат: для расчета поверхностей потенциальной энергии, локализации переходных состояний и учета сольватационных эффектов использованы надежные методы теории функционала плотности (в частности, функционалы B3PW91, B3LYP, M06-2X, M05/MG3S), а также высокоточные композитные методы G3 и G4 в сочетании с континуальными моделями сольватации C-PCM и SMD.

Публикации и автореферат

Основные научные результаты, составляющие концептуальную и экспериментальную базу диссертационного исследования, исчерпывающе полно отражены в открытой печати. По материалам диссертации опубликовано 27 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Важно подчеркнуть высокий качественный уровень публикационной активности диссертанта: все 27 статей индексируются в авторитетных международных базах данных научного цитирования Web of Science, Scopus и РИНЦ, при этом 6 из них изданы в престижных международных профильных журналах. Кроме того, результаты масштабного исследования фундаментально обобщены в трех главах коллективных научных монографий.

Автореферат диссертации оформлен в строгом соответствии с действующими нормативными требованиями. Он полностью, адекватно и логично отражает основное содержание работы, ключевые защищаемые научные положения, а также убедительно раскрывает теоретическую и практическую значимость полученных соискателем результатов.

Замечания и дискуссионные вопросы

Несмотря на блестящее исполнение и фундаментальность работы, как оппонент считаю необходимым высказать ряд замечаний и вопросов для научной дискуссии:

1. В первой главе при обсуждении природы переходных состояний при эпоксидировании олефинов и функционализации C-H связей диоксиранами автор справедливо указывает на ограничения методов теории функционала плотности (в частности, V3PW91) из-за проблемы $RHF \rightarrow UHF$ неустойчивости волновой функции. Оправданно ли полное исключение из основного расчетного аппарата многоконфигурационных методов (например, CASSCF/CASPT2) для всего пула изученных молекул, несмотря на их вычислительную ресурсоемкость, учитывая существенный бирадикальный характер исследуемых переходных состояний?

2. При анализе влияния растворителя на выход радикалов в объем (на примере распада диоксиранов в кетонах) активно привлекается модель клеточного эффекта Нойеса, связывающая этот параметр с вязкостью среды. Однако диоксираны обладают значительным дипольным моментом. В какой мере специфика полярности растворителя (а не только его макроскопическая вязкость) и способность к специфической сольватации бирадикальной пары определяют время ее жизни до момента схлопывания или диссоциации?

3. В работе предложен элегантный метод направленного изменения региоселективности эпоксидирования ПНЖК за счет их мицеллообразования в водных и неводных средах. Оценивалось ли влияние ионной силы раствора, pH (в диапазонах, отличных от оптимального pH=9.5) или добавления ко-ПАВ на плотность упаковки мицеллы и, как

следствие, на изменение соотношения образующихся моноэпоксидов?

4. В разделе, посвященном синтезу биологически активных производных эдаравона, описывается метод их получения при сверхвысоком давлении (7-10 катм). Насколько данный подход, несмотря на его высокую эффективность и экологичность (отсутствие растворителей и катализаторов), масштабируем для задач практического органического синтеза и потенциального промышленного применения антиоксидантов?

Приведенные вопросы и замечания носят сугубо дискуссионный характер, направлены на дальнейшее развитие предложенных концепций и ни в коей мере не умаляют высокой научной значимости и фундаментальности проведенного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» представляет собой выдающееся, самостоятельно выполненное научное исследование высшей квалификации, в котором решена крупная научная проблема физической химии сложных окислительных процессов. Работа обладает строгим внутренним единством, отличается фундаментальной глубиной теоретических обобщений и безупречным экспериментальным исполнением.

На основании вышеизложенного считаю, что 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, безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, академик РАН Терентьев Александр Олегович

Тел. +7 (499) 137-29-44

e-mail: terentev@ioc.ac.ru



Терентьев Александр Олегович

04 сентября 2026 г.

Я, официальный оппонент, Терентьев Александр Олегович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

Адрес организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

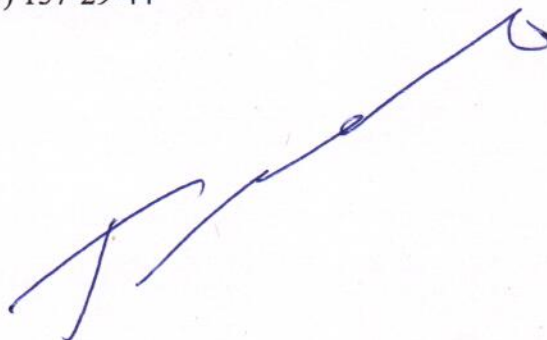
Сайт организации: <https://zioc.ru>

Адрес электронной почты организации: secretary@ioc.ac.ru

Тел. организации: +7 (499) 137-29-44

Терентьев А.О.

04.09. 2026



Юрмисс Г.Х.Н., академика РАН
Терентьева А.О. заверяю

Учхозом секретарь
Учхоз РАН, к.х.н.



Удуч. (Юрмисс Г.Х.Н.)