

О Т З Ы В

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 диссертационной работы

Процессы окисления органических соединений играют важную роль при получении большой гаммы кислородсодержащих продуктов. Оптимизация окислительных превращений, конечно же, связана с необходимостью изучения их механизмов, что, в свою очередь, требует понимания элементарных актов, которые определяют скорость и селективность актуальных реакций. Ситуация осложняется тем, что основные типы элементарных актов (перенос атомов кислорода, водорода и перенос электрона) не являются взаимоисключающими; они могут сосуществовать в реакционной смеси одновременно или конкурировать между собой. Такое взаимодействие элементарных актов предопределяет сложность окислительных систем и требует учета их соотношения при планировании селективных трансформаций, выборе ингибиторов для подавления нежелательных радикально-цепных процессов. В связи с этим для описания окислительных процессов необходим комплексный подход, включающий количественный кинетический анализ, исследование энергетических профилей реакций и моделирование конкурирующих реакционных каналов.

В этой связи диссертационная работа Грабовского С.А., направленная на получение обоснованной комплексной картины окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений при взаимодействии с тремя классами активных форм кислорода (диоксираны, диоксид хлора и пероксильные радикалы) и разработку практических рекомендаций по выбору окислителя и управлению селективностью исследуемого процесса, является безусловно актуальной и важной с учетом перспектив ее дальнейшего применения.

Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа Грабовского С.А. изложена на 300 страницах, содержит 91 рисунок и 60 таблиц. Структура диссертации несколько отличается от традиционной структуры – в ней отсутствует литературный обзор в качестве отдельной главы, предшествующей изложению экспериментальных результатов. В оппонируемой работе литературные данные обсуждаются либо в начале каждой отдельной главы, либо по ходу изложения экспериментальных результатов. Кстати, данный подход представляется весьма удачным.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка литературы, который включает 490 источников, преимущественно иностранных.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, указана степень ее проработки на данный момент времени, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены другие необходимые характеристики диссертационного исследования.

Глава 1 (самая объемная, 134 стр.) посвящена диоксиранам. В этой главе достаточно подробно рассмотрены следующие процессы:

1. Термический распад диоксиранов (на примере двух представителей – метилэтилдиоксирана и циклогексилидендиоксирана).
2. Окисление диоксиранами большой гаммы органических соединений – карбоциклических углеводородов, спиртов, кетонов, соединений с двойными связями, производных урацила, силанов и силоксанов.
3. Эпоксидирование и синтез полиненасыщенных жирных кислот.

Благодаря совмещению экспериментальных и квантово-химических данных, автору удалось предложить механизмы протекания изученных процессов с выявлением особенностей диоксиранов как окислителей.

В **главе 2** исследованы кинетика и механизмы взаимодействия пероксильных радикалов с рядом неароматических ингибиторов цепного окисления, относящихся к различным структурным классам: производные пиримидин-4(3H)-она, гидроксифураноны и пиран-4-оны, а также пиразолоновые соединения (эдаравон и его аминопроводные), рассматриваемые как потенциальные ингибиторы радикально-цепных процессов.

В **главе 3** детально изучена реакционная способность диоксида хлора по отношению к кремнийорганическим соединениям и насыщенным углеводородам с привлечением экспериментальных и квантово-химических методов.

Глава 4 (Экспериментальная часть) посвящена описанию используемых в работе реагентов и продуктов, методик их синтеза, очистки и идентификации, описанию методик кинетических экспериментов и методик проведения квантово-химических расчетов.

Научная новизна диссертационной работы

На основе сочетания кинетических экспериментов, анализа продуктов и квантово-химического моделирования автором:

1. Предложен механизм термического распада диалкилдиоксиранов. Показано, что первичным актом распада является гомолитический разрыв связи О-О с образованием короткоживущего бис-оксильного бирадикального интермедиата, а дальнейшее развитие процесса определяется природой растворителя, концентрацией кислорода и строением исходного кетона.
2. Предложен единый механизм окисления насыщенных углеводородов, спиртов и кетонов диоксиранами, объясняющий наблюдаемую селективность и кинетику процесса (лимитирующая стадия – перенос атома Н от субстрата к окислителю с образованием

бирадикального интермедиата, а последующее превращение – либо через формирование свободнорадикальных интермедиатов, либо по механизму S_N2 -замещения, соответствующему переносу атома О).

3. Установлен механизм окисления связей Si-H в силанах и силоксанах диоксиранами, протекающий по механизму переноса атома О с образованием соответствующих силанолов.
4. Впервые установлено влияние самоорганизации полиненасыщенных жирных кислот в мицеллах на их региоселективность окисления диметилдиоксирана. На основе процесса эпоксидирования полиненасыщенных жирных кислот и его дальнейшей трансформации автором предложен сравнительно простой способ получения индивидуальных моно-*транс*-изомеров.
5. Исследованы механизмы ингибирования пероксильных радикалов неароматическими соединениями (производными пиримидин-4(3*H*)-она, фуранонами и пиразолонами). Установлено, что лимитирующей стадией является перенос атома водорода от молекулы ингибитора к пероксильному радикалу. Выявлены структурно-кинетические корреляции между строением ингибиторов и их реакционной способностью. На основании выявленных закономерностей сформулированы принципы целенаправленного конструирования низкотоксичных антиоксидантов.
6. Предложена обобщённая схема окисления силанов и алканов диоксидом хлора, учитывающая конкуренцию двух каналов (радикального и ион-радикального). Установлены факторы, определяющие соотношение этих каналов.

Теоретическая и практическая значимость работы

В теоретическом отношении интерес представляют:

1. Количественно обоснованные критерии оценки реакционной способности связей C-H, Si-H, O-H, N-H в окислительных процессах, реализуемых через перенос электрона, атомов О и Н при воздействии различных окислителей (диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов).
2. Корреляционные соотношения между строением субстрата, термодинамическими характеристиками связей C-H, Si-H, O-H, N-H, параметрами переходных состояний и величинами констант скоростей элементарных актов.
3. Прогностический характер процесса моделирования, базирующийся на согласованности расчётных энергетических барьеров с экспериментально измеренными кинетическими параметрами.

Полученные в диссертации результаты позволяют уточнять роль различных факторов (электронных, стерических, сольватационных) в формировании энергетических профилей элементарных стадий, прогнозировании селективности окислительных процессов и, в

результате, создают теоретическую основу для количественного описания конкурирующих механизмов переноса электрона, атомов О и Н в конденсированных средах.

В **практическом отношении** интерес представляет ряд методик, предложенных в работе:

1. Методика окисления силанов, позволяющая получать силанолы и силоксаны с весьма высокими выходами (> 95%).
2. Методика высокобарического (7–10 катм) синтеза некоторых труднодоступных пиразолов (производных 2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-онов), обеспечивающего суммарные выходы 80–96 %.
3. Методика селективного эпоксидирования полиненасыщенных жирных кислот с последующей трансформацией в индивидуальные моно-*транс*-изомеры.
4. Методика синтеза 5-гидроксипроизводных урацила, представляющих особый интерес и ценность, в водной среде.

Все перечисленные методики характеризуются высокой регио- и стереоселективностью, что определяет перспективность их промышленного применения.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Достоверность полученных в работе Грабовского С.А. результатов базируется на широком использовании современных физико-химических [^1H , ^{13}C и ^{15}N ЯМР-, УФ-, ИК-, масс-спектрологии, разные виды хроматографии (ГХ, ГЖХ, ВЭЖХ, ТСХ, флэш-), элементный анализ и др.] и теоретических [гибридных функционалов плотности B3LYP и B3PW91, в сочетании с базисными наборами 6-311+G(d,p), 6-31+G(d) и 6-31G(d) в программном пакете Gaussian 03 and 16] методов исследования, органично дополняющих друг друга. Достоверность полученных результатов подтверждается также согласованностью экспериментальных и расчетных данных и их широкой апробацией путем представления результатов на 11 Международных и 10 Всероссийских конференциях, а также путем их публикации в высокорейтинговых научных журналах.

Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, находит подтверждение и в хорошем их соответствии известным экспериментальным (литературным) данным.

Публикации и автореферат

По теме диссертации Грабовского С.А. опубликовано 27 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки Российской Федерации (из которых 6 статей – в ведущих международных журналах), а также 3 главы в монографиях. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссер-

тационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

Замечания по работе

1. Неудачная формулировка положений, выносимых на защиту. В диссертационной работе они, по сути, повторяют выводы, просто изложенные другими словами.
2. Ряд вопросов касается предложенного автором метода синтеза некоторых труднодоступных пиразолов с применением высокого давления. В табл. 2.13 (стр. 192 диссертации) приведены выходы продуктов реакции между этиловым эфиром цианоуксусной кислоты и фенилгидразином при различных экспериментальных условиях (разные давления, времена реакции; приведены результаты опытов с использованием разных растворителей и без растворителя). Анализ данной таблицы вызвал следующие вопросы:
 - 1) Чем обусловлен выбор температуры 35 °С? Почему не использована более удобная комнатная температура?
 - 2) С какой целью в качестве растворителя использован метанол? Этот вопрос связан с замечанием автора (стр. 189-190 диссертации), что существующие к настоящему времени «методы синтеза 5-амино-3-гидрокси-1-фенил-1*H*-пиразола характеризуются низкими выходами, ограниченной селективностью, использованием кислотных хлоридов, жёстких условий и экологическими проблемами, что противоречит современным тенденциям развития зелёной химии [360]». А тут метанол?
 - 3) Существует ли возможность тиражирования данного высокобарического метода на другие реакции (не только нуклеофильные)?
3. В табл. 3.3 (стр. 223 диссертации) и табл. 6 (стр. 38 автореферата) представлены энтальпии взаимодействия диоксида хлора с некоторыми алканами, рассчитанные на различных уровнях теории. Автор, комментируя результаты, пишет: «Полученные разными методами результаты хорошо согласуются между собой». Действительно, для реакции I наблюдается весьма неплохое согласие, но для реакции II последний из 4-х использованных методов расчета (SMD(MeCN)-M05-2X) дает заниженные значения энтальпий примерно в 2.5-4.1 раза, что вряд ли можно назвать хорошим согласием.
4. В качестве одного из перспективных направлений дальнейших исследований автору представляется «количественная оценка устойчивости и безопасности окислительных систем, включая анализ условий перехода к неконтролируемым радикально-цепным режимам» (стр. 254 диссертации, стр. 44 автореферата). Возникает вопрос: О каких окислительных системах здесь может идти речь?
5. В диссертации исследованы окислительные превращения органических соединений при воздействии трех известных окислителей (диоксираны, пероксильные радикалы и диоксид хлора), демонстрирующих способность к трем основным типам переноса (О-

переносу, Н-переносу и переносу электрона). Хотелось бы узнать: Насколько предложенная в работе физико-химическая концепция может быть использована для количественного описания конкурирующих механизмов переноса в других окислительных системах? Например, озон-кислородная смесь, играющая важную роль в процессах водоочистки, или такие бинарные смеси как «персульфат аммония + металлофталогидраты» и «персульфат аммония + пероксид водорода», показавшие хорошие результаты при окислении азотсодержащих соединений (анилина, производных пиридина и пиримидина) с получением соответствующих целевых продуктов (последние работы сотрудников УФИХ УФИЦ РАН Хазимуллиной Ю.З., Гимадиевой А.Р. и Мустафина А.Г.).

6. В тексте диссертации встречаются отдельные недочеты и опечатки. Так, например, в методике проведения реакции смесь фенилгидразина и этилцианоацетата «выдерживали под давлением при 40 °C в течение 8 ч.» (стр. 249 диссертации), в то время как в табл. 2.13 (стр. 192 диссертации) при проведении этой же реакции указана температура 35 °C. В Списке литературы обнаружены 2 одинаковые ссылки (35 и 57) на один и тот же учебник (Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика / Москва: "Химия", 2000), причем почему-то с разным количеством общего числа страниц.

Однако указанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» представляет собой завершённое фундаментальное исследование, в котором решена научная задача по формированию физико-химической концепции взаимосвязи элементарных актов (О-переноса, Н-переноса и переноса электрона) на примере трех известных классов окислителей (диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов), имеющая существенное значение для развития химической кинетики сложных реакционных систем и физической органической химии. Предложенные в работе механизмы окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений открывают практические возможности для прогноза селективности и оптимизации условий окисления и ингибирования нежелательных радикально-цепных процессов.

Представленная работа по своей актуальности и важности полученных научных результатов отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней,

утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ). E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 9177319344.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»; 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70, факс: (347) 273-67-78, e-mail: rector@uust.ru, сайт: <https://uust.ru/>

Я, Зимин Юрий Степанович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«04» 09 2026 г.

 Зимин Ю.С.

Подпись Зимина Ю.С. заверяю:

Проректор по научной работе



 Шарафуллин И.Ф.

«04» 09 2026 г.