

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 30 сентября 2026 г. № 189

О присуждении Грабовскому Станиславу Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29 апреля 2026 г. (протокол заседания № 169) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Грабовский Станислав Анатольевич, 1975 года рождения, окончил Башкирский государственный университет в 1997 г. по специальности «Химик. Преподаватель по специальности Химия», в 2000 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Соотношение молекулярного и радикального направления окисления органических и кремнийорганических соединений диметилдиоксираном» в диссертационном совете К 002.14.01 при Институте органической химии УНЦ РАН (ИОХ УНЦ РАН, ныне УФИХ УФИЦ РАН) по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия, научные руководители д.х.н., проф. Шерешовец Валерий Владимирович и д.х.н., доц. Хурсан Сергей Леонидович. В 2008 г. ему присвоено звание доцента по специальности «Физическая химия».

В настоящее время Грабовский С.А. работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН).

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного

структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

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

Воронина Светлана Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»;

Зимин Юрий Степанович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Грабовского Станислава Анатольевича на тему «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» представляет собой выдающееся, высококвалифицированное и законченное научное исследование, в котором решена крупная научная проблема физической химии сложных окислительных процессов. Отмечено, что работа обладает строгим внутренним единством, отличается фундаментальной глубиной теоретических обобщений и безупречным экспериментальным исполнением. Оппоненты подчеркивают, что автором впервые сформирована единая физико-химическая концепция, доказывающая конкурентное сосуществование механизмов переноса атома кислорода, водорода и электрона в окислительных процессах. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие теории радикальных и согласованных механизмов окисления, а разработанные подходы имеют важное практическое значение для селективного органического и кремнийорганического синтеза, а также оптимизации технологических процессов. Достоверность и обоснованность выводов обеспечивается комплексным применением строгих кинетических экспериментов, современных высокоинформативных инструментальных методов (ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, газожидкостная хроматография) и прецизионного квантово-химического моделирования. Совокупность представленных результатов можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии. Представленная работа по актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН, г. Москва), в своем положительном отзыве, подписанном Касаикиной Ольгой Тарасовной, доктором химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессором, главным научным сотрудником, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления, отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ ХФ РАН, утвержденном Ивановым Владиславом Сергеевичем, доктором физико-математических наук, профессором, и.о. директора ФИЦ ХФ РАН, указала, что диссертация Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии. Научная новизна диссертационного исследования заключается в установлении механизмов реакций окисления широкого ряда органических и кремнийорганических соединений диоксиранами, диоксидом хлора и пероксильными радикалами с применением комплекса кинетических и квантово-химических методов. Полученные научные результаты имеют важное значение для науки и практики, так как формируют надежную теоретическую и расчетную базу для прогнозирования путей сложных окислительных процессов. В заключении отмечается, что представленная работа «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет **99** работ, в том числе по теме диссертации опубликованы **27** статей в журналах, рекомендованных ВАК, из них **27** статей в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, тезисы **20** докладов на международных и российских научно-практических конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных и теоретических исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Grabovskii, S.A.** Antioxidant Mechanism of Edaravone and Its Amine Analogs: Combined Kinetic and DFT Study / **S.A. Grabovskii**, A.R. Migranov, L.R. Yakupova,

- N.M. Andriyashina, R.L. Safiullin // *Bioorganic Chemistry*. – 2025. – Vol. 167. – P. 109270. – DOI: 10.1016/j.bioorg.2025.109270.
2. **Grabovskii, S.A.** High-Pressure Pathway in the Two-Stage Synthesis of 5-Amino-3-Hydroxy-1-Phenyl-1H-Pyrazole / **S.A. Grabovskii**, N.M. Andriyashina, A.N. Lobov, R.L. Safiullin // *Letters in Organic Chemistry*. – 2025. – Vol. 22. – No. 5. – P. 372-378. – DOI: 10.2174/0115701786331865241120043030
 3. **Грабовский, С.А.** Окисление триорганосиланов и родственных соединений диоксидом хлора / **С.А. Грабовский**, Н.Н. Кабальнова // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91. – № 12. – С. 1874–1886. – DOI: 10.31857/S0044460X21120064
 4. **Грабовский, С.А.** Ингибирующее действие 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она на радикально-цепное окисление стирола / **С.А. Грабовский**, Ю.С. Грабовская, А.В. Антипин, Н.Н. Кабальнова // *Кинетика и катализ*. – 2021. – Т. 62. – № 1. – С. 14–20. – DOI: 10.31857/S0453881121010020
 5. **Grabovskii, S.A.** Reactivity of 5-aminouracil derivatives towards peroxy radicals / **S.A. Grabovskii**, N.M. Andriyashina, Y.S. Grabovskaya, A.V. Antipin, N.N. Kabal'nova // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 33. – No. 8. – P. e4065. – DOI: 10.1002/poc.4065
 6. **Grabovskiy, S.A.** 6-Amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidin-4(3*H*)-one as an efficient inhibitor of free radical oxidation. / **S.A. Grabovskiy**, Y.S. Grabovskaya, A.V. Antipin, N.N. Kabal'nova // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – No. 4. – P. 414-416. – DOI: 10.1016/j.mencom.2019.07.019
 7. **Grabovskiy, S.A.** A new synthesis of 5-hydroxy-6-methyluracil / **S.A. Grabovskiy**, Y.I. Murinov, N.N. Kabal'nova // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Vol. 53. – No. 45. – P. 6025-6028. – DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.08.133
 8. Ferreri, C. Trans fatty acids: Chemical synthesis of eicosapentaenoic acid isomers and detection in rats fed a deodorized fish oil diet / C. Ferreri, **S.A. Grabovskiy**, M. Aoun, M. Melchiorre, N. Kabal'nova, C. Feillet-Coudray, G. Fouret, C. Coudray, C. Chatgililoglu // *Chemical Research in Toxicology*. – 2012. – Vol. 25. – No. 3. – P. 687-694. – DOI: 10.1021/tx200467c
 9. Amorati, R. Base-promoted reaction of 5-hydroxyuracil derivatives with peroxy radicals / R. Amorati, L. Valgimigli, G.F. Pedulli, **S.A. Grabovskiy**, N.N. Kabal'nova, C. Chatgililoglu // *Organic Letters*. – 2010. – Vol. 12. – No. 18. – P. 4130-4133. – DOI: 10.1021/ol1017245
 10. **Grabovskiy, S.A.** Oxidation of some cage hydrocarbons by dioxiranes. Nature of the transition structure for the reaction of C-H bonds with dimethyldioxirane: A comparison of B3PW91 density functional theory with experiment / **S.A. Grabovskiy**, A.V. Antipin, E.V. Ivanova, V.A. Dokichev, Y.V. Tomilov, N.N. Kabal'nova // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2007. – Vol. 5. – No. 14. – P. 2302-2310. – DOI: 10.1039/b707753j
 11. **Grabovskiy, S.A.** Products, kinetic regularities, and mechanism of thermal decomposition of ethyl(methyl)dioxirane / **S.A. Grabovskiy**, E.A. Markov, A.B.

Ryzhkov, N.N. Kabal'nova // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – Vol. 55. No. 10. – P. 1780-1787. – DOI: 10.1007/s11172-006-0487-5

12. **Grabovskii, S.A.** Kinetic and product studies of the reaction of triorganosilanes with dimethyldioxirane. / **S.A. Grabovskii**, N.N. Kabal'nova, V.V. Shereshovets, C. Chatgililoglu // Organometallics. – 2002. – Vol. 21. No. 17. – P. 3506–3510. – DOI: 10.1021/om0200095

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов от:

д-ра хим. наук, заведующего лабораторией магнитных явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского» Сибирского отделения Российской академии наук Полякова Николая Эдуардовича; д-ра хим. наук, профессора, заведующего кафедрой физической химии им. Я. К. Сыркина Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Флида Виталия Рафаиловича; д-ра хим. наук, ведущего научного сотрудника отдела супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко» Карташинской Елены Сергеевны; д-ра хим. наук, профессора кафедры физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Борисова Ивана Михайловича; д-ра хим. наук, доцента, профессора кафедры химической технологии и ресурсосбережения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» Голованова Александра Александровича; д-ра хим. наук, доцента, заведующего кафедрой органической химии и технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Доценко Виктора Викторовича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Вызывает вопросы название Главы 2 и отнесение азотсодержащих гетероциклических соединений к «неароматическим 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 инициированного 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%.

4. 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.
5. Рисунок 8 требует пояснения: что такое синглетный комплекс радикалов? Если это комплекс с переносом заряда в основном состоянии, тогда он должен обозначаться символами δ^+ и δ^- , а не точкой.
6. Рассматривалось ли автором использование альтернативных дальнедействующих или дисперсионно-скорректированных функционалов (например, ω B97XD или M06-2X) для минимизации систематической ошибки переоценки свободной энергии активации методом DFT (B3PW91), которая была отмечена при анализе эпексидирования камфена?
7. Было бы весьма любопытно оценить влияние температуры и других факторов на процесс оценки влияния самоорганизации полиненасыщенных жирных кислот в мицеллах на их региоселективность окисления диметилдиоксираном.
8. Малоосвещенным остается вопрос механизма окисления в неводных средах для обратных мицелл ПАВ.
9. В автореферате было бы полезно более подробно обсудить критерии выбора используемых расчетных методов квантовой химии применительно к отдельным классам исследованных реакций и оценить границы их применимости при моделировании окислительных процессов.
10. Присутствуют мелкие замечания касательно технических опечаток.
11. При обсуждении механизмов эпексидирования алкенов диоксиранами автором приведён ограниченный анализ влияния специфической сольватации на структуру переходных состояний и стереоселективность процесса.
12. В автореферате нет расшифровки сокращений ДМД и ТФД.
13. Чем обусловлен выбор 1,1,1-трифторпропанона как растворителя для реакций окисления карбоциклических углеводородов (С. 11, Таблица 1)?
14. На рис. 12 структуры различных α -гидроксикарбонильных гетероциклических соединений не обозначены шифрами, а использование в тексте тривиальных названий типа «кленовый лактон» или «клубничный фуранон» затрудняет восприятие.

Соискатель Грабовский Станислав Анатольевич ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласился с замечаниями 1, 2, 10, 12, 14. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 3-9, 11, 13):

Ответ на вопрос 3: В отношении объема данных по диоксиду хлора (глава 3): признаю, что этот массив количественно уступает разделам по диоксиранам и пероксильным радикалам. Тем не менее включение этой главы принципиально для

общей концепции работы – показать взаимосвязь и конкуренцию гомолитического и гетеролитического (ион-радикального) путей окисления. Будучи стабильным радикалом-акцептором, диоксид хлора послужил эталонной моделью. Для него был выполнен квантовохимический анализ методами G3, G4, функционалом M05-2X и сольватационной моделью SMD, показавший превосходную сходимость с экспериментом. Основные результаты раздела опубликованы в ведущих профильных журналах.

Ответ на вопрос 4. В неингибированных радикально-цепных процессах пероксильные радикалы преимущественно участвуют в звеньях продолжения цепи. Однако в тексте речь шла именно о гибели свободной валентности. При продолжении цепи радикал «регенерируется», тогда как истинная гибель радикалов в отсутствие антиоксидантов обеспечивается исключительно реакцией квадратичного обрыва.

Ответ на вопрос 5. По вопросу о синглетном комплексе на схеме 8: под этим термином понимается спин-коррелированная радикальная пара в синглетном состоянии, возникающая в клетке растворителя непосредственно после отрыва атома водорода. Точками обозначены неспаренные электроны на фрагментах молекул, это не ион-радикальная структура с переносом заряда.

Ответ на вопрос 6. Квантово-химические методы действительно дают систематическую погрешность. Однако в работе систематическая ошибка эффективно компенсировалась за счет сопоставления серий расчетных величин с экспериментальными корреляционными зависимостями. Применение относительно простых методов моделирования позволило надежно описать закономерности без избыточного усложнения вычислений.

Ответ на вопрос 7. Изучение влияния температуры на мицеллярные системы представляет теоретический интерес, но эксперимент был жестко лимитирован условиями генерации реагента. Диоксиран получался *in situ*, и нагрев приводит к его непродуктивному распаду. Кроме того, сами полиненасыщенные жирные кислоты термически нестабильны и окисляются кислородом, неизбежно выделяющимся при разложении пероксомоносульфата калия в этой системе.

Ответ на вопрос 8. Относительно обратных мицелл: в неполярном растворителе (четырёххлористом углероде) полярные карбоксильные группы молекулы обращены внутрь гидрофильного ядра, а углеводородные цепи экспонированы наружу. Диоксиран диффундирует из объема фазы и быстро атакует наиболее доступные кратные связи, вследствие чего региоселективность окисления смещается к удаленным положениям 14,15 и 11,12.

Ответ на вопрос 9. Критерии выбора расчетных схем определялись спецификой систем. Для диоксиранов критически важно корректно передать бирадикалоидный характер переходного состояния, с чем хорошо справился функционал B3LYP. Для реакций с участием пероксильных радикалов ключевым фактором выступала точность термодинамических параметров и учет сольватации, поэтому применялся функционал M05 в сочетании с моделью SMD. Для диоксида хлора расчеты выполнялись

композитными методами G3, G4 и валидированными методами теории функционала плотности.

Ответ на вопрос 11. Эпоксидирование алкенов проводилось в неполярных и малополярных средах (CCl_4 , хлористый метилен), где эффект специфической сольватации пренебрежимо мал, поэтому учет среды континуальной моделью РСМ оказался вполне достаточным. Специфическая сольватация подробно исследовалась во второй главе для систем с ингибиторами.

Ответ на вопрос 13. Использование 1,1,1-трифторпропанона обусловлено тем, что ТФД синтезируется непосредственно из этого фторкетона. Раствор реагента в исходном субстрате использовался напрямую во избежание потерь летучего диоксирана при межфазном выделении, тем более что кетон химически стоек к окислению.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна и практическая значимость выполненной работы, а также то, что она отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Грабовский Станислав Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, профессор (02.00.03 – Органическая химия), академик РАН, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук **Терентьев Александр Олегович** является ведущим специалистом в области химии органических пероксидов, свободнорадикальных процессов и окислительных реакций, внес значительный научный вклад в изучение механизмов окислительных превращений и имеет соответствующие научные публикации по тематике, связанной с диссертационной работой. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор по кафедре технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» **Воронина Светлана Геннадьевна** является ведущим специалистом в области кинетики и механизмов окислительных и свободнорадикальных процессов, имеет научные публикации по вопросам кинетики и механизма радикальных реакций, соответствующим тематике диссертационной работы. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор по кафедре физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» **Зимин Юрий Степанович**

является ведущим специалистом в области кинетики и механизмов окислительных процессов, химии свободных радикалов и антиоксидантов, имеет научные публикации, непосредственно связанные с изучением кинетических закономерностей окисления и ингибирования радикально-цепных процессов.

Выбор ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН, г. Москва) – обусловлен высоким научным авторитетом Центра и соответствием профиля его исследований тематике представленной диссертационной работы. ФИЦ ХФ РАН является одним из ведущих научных центров в области химической кинетики, теории элементарных химических процессов и химической физики окислительных реакций. Значительный научный вклад сотрудников Центра в исследование механизмов элементарных химических реакций, свойств свободных радикалов и процессов с участием активных форм кислорода создает необходимую научную основу для проведения квалифицированной и всесторонней оценки представленной работы по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

выявлены закономерности термического распада симметричных и несимметричных диоксиранов в растворах и показано, что их разложение протекает по мономолекулярному механизму через образование короткоживущих *бис*-оксильных бирадикальных интермедиатов, а устойчивость диоксиранов определяется строением цикла и природой заместителей;

установлены корреляционные зависимости между структурой органических субстратов, прочностью связей C–H, Si–H, O–H и N–H, характеристиками переходных состояний и кинетическими параметрами окислительных процессов, протекающих с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов;

обоснована общая схема окисления насыщенных органических соединений диоксиранами, согласно которой определяющей стадией процесса является отрыв атома водорода с последующими превращениями радикальной пары по механизму S_N2-типа, что позволило объяснить наблюдаемую селективность реакций окисления углеводородов, спиртов и кетонов;

обоснован согласованный характер внедрения атома кислорода в связь Si–H при окислении кремнийорганических соединений диоксиранами на основании совокупности экспериментальных кинетических данных и результатов квантово-химического моделирования, и определены факторы, контролирующие реакционную способность и селективность процессов окисления силанов и силоксанов;

выявлена определяющая роль супрамолекулярной организации полиненасыщенных жирных кислот в формировании селективности их окисления диоксиранами в мицеллярных системах, заключающаяся в преимущественном эпоксидировании двойных связей, расположенных ближе к поверхности раздела фаз (в водных мицеллах – связей, близких к карбоксильной группе, например 5,6- и 8,9- для арахидоновой

кислоты; в обратных мицеллах – связей 14,15-, расположенных в неполярной части молекулы);

установлены закономерности взаимодействия пероксильных радикалов с производными пиримидин-4(3*H*)-она, пиразолонов и гидроксифуранонов, выявлены структурные и энергетические факторы, определяющие эффективность ингибирования радикально-цепного окисления, к которым относятся степень делокализации неспаренного электрона в переходном состоянии, таутомерные и кислотно-основные равновесия, способствующие образованию высокоактивных форм ингибитора;

определены количественные характеристики реакционной способности изученных неароматических ингибиторов и показано, что высокая реакционная способность соединений обусловлена сочетанием низких энергий разрыва связей X–H (X = O, N) (менее 86 ккал/моль) с ранними переходными состояниями и эффектами сольватации;

установлены основные закономерности взаимодействия диоксида хлора с кремнийорганическими соединениями, определен состав продуктов, кинетические параметры и механизмы протекающих процессов;

обоснован радикально-цепной механизм окисления насыщенных углеводородов диоксидом хлора и показана ключевая роль радикалов ClO• в продолжении цепного процесса;

получены новые количественные данные о механизмах переноса атома кислорода, атома водорода и электрона в окислительных процессах и сформулирована физико-химическая концепция, связывающая строение реагентов, характеристики элементарных актов и селективность реакций окисления органических и кремнийорганических соединений;

разработаны селективные методы синтеза 5-гидроксипроизводных урацила, эпоксидов полиненасыщенных жирных кислот, моно-транс-изомеров полиненасыщенных жирных кислот, а также методы окисления гидридсиланов с получением силанолов и силоксанов с высокими выходами целевых продуктов;

предложены новые подходы к прогнозированию реакционной способности и выбору условий селективного окисления органических и кремнийорганических соединений на основе комплексного использования кинетических данных и результатов квантово-химического моделирования.

Теоретическая значимость исследования заключается в создании количественно обоснованной физико-химической концепции реакционной способности органических и кремнийорганических соединений в окислительных процессах, реализуемых через перенос атома кислорода, атома водорода и электрона в реакциях с диоксиранами, диоксидом хлора и пероксильными радикалами. В работе выявлены строгие корреляции между строением субстрата, прочностью связей X–H (X = C, Si, O, N), параметрами переходных состояний и кинетическими характеристиками элементарных актов, что позволило описать вклад радикальных, ион-радикальных и согласованных механизмов в формирование общей кинетики и селективности окислительных превращений.

Полученные результаты развивают теорию радикальных и согласованных механизмов окисления, уточняют роль электронных, стерических и сольватационных факторов в формировании энергетических профилей реакций и создают теоретическую основу для количественного описания конкурирующих путей переноса О-атома, Н-атома и электрона в конденсированных средах. Показана высокая прогностическая ценность современных методов квантово-химического моделирования для идентификации ключевых интермедиатов, построения поверхностей потенциальной и свободной энергии и предсказания направлений окисления в многофункциональных молекулах. Согласование расчетных энергетических барьеров с экспериментально измеренными кинетическими параметрами подтверждает корректность предложенных механизмических схем и придает моделированию прогностический характер.

Диссертация вносит вклад в развитие физической химии и химической кинетики сложных реакционных систем, расширяя фундаментальные представления о механизмах радикально-цепных, ион-радикальных и согласованных окислительных процессов и формируя основу для дальнейшего теоретического и макрокинетического моделирования окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что:

разработаны научно обоснованные подходы к выбору окислителей и прогнозированию направленности окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений на основе количественных кинетических и квантово-химических характеристик элементарных стадий реакций;

предложены эффективные методы селективного окисления насыщенных карбоциклических углеводородов (с выходом соответствующих спиртов 68-99%), спиртов (с выходом карбонильных соединений 81-98%), кетонов (с выходом α -гидроксикетонов до 96%), полиненасыщенных жирных кислот (с выходом целевых моноэпоксидов до 47–50% при ограничении конверсии субстрата до 50% для обеспечения высокой селективности) и кремнийорганических соединений (с количественным выходом силанолов >95%);

разработаны методы получения эпоксидов полиненасыщенных жирных кислот и отдельных моно-*транс*-изомеров полиненасыщенных жирных кислот с суммарным выходом целевых продуктов 25-28% и высокой регио- и стереоселективностью, которые могут быть использованы при исследовании механизмов свободнорадикального окисления липидов и биохимических процессов, связанных с воспалением и окислительным стрессом;

предложены селективные способы получения 5-гидроксипроизводных урацила с выходами 95-98%, представляющих интерес в качестве перспективных интермедиатов для медицинской химии и синтеза биологически активных соединений;

получены количественные закономерности взаимодействия пероксильных радикалов с неароматическими ингибиторами окисления (константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами достигают значений $3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), позволяющие

осуществлять рациональный поиск и направленный дизайн новых ингибиторов радикально-цепного окисления для применения в химической технологии, материаловедении и медико-биологических исследованиях;

создана экспериментально и теоретически обоснованная база данных по кинетическим и энергетическим параметрам окислительных процессов с участием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов, которая может быть использована при разработке новых технологических процессов селективного окисления и при построении макрокинетических моделей сложных реакционных систем;

результаты работы используются при выполнении научно-исследовательских работ в области физической химии, химической кинетики, органической и кремнийорганической химии, а также могут быть использованы в образовательном процессе при подготовке специалистов и аспирантов химического профиля.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальной части работы достоверность результатов обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования, включающих кинетические измерения, ЯМР- и ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, газовую и жидкостную хроматографию, а также применением апробированных методик синтеза, выделения и идентификации продуктов реакций. Исследования выполнены на наборе органических и кремнийорганических соединений, что позволило установить общие закономерности протекания окислительных процессов;

для теоретической части работы достоверность результатов подтверждается использованием современных методов квантово-химического моделирования, позволяющих рассчитывать структуры интермедиатов и переходных состояний, энергетические характеристики элементарных стадий и кинетические параметры исследуемых процессов. Корректность выбранных расчетных подходов подтверждается хорошим соответствием расчетных и экспериментальных данных;

обоснованность предложенных механизмов подтверждается согласованностью результатов кинетических исследований, анализа состава продуктов реакций и данных квантово-химических расчетов. Предложенные механизмические схемы позволяют объяснить наблюдаемые закономерности изменения реакционной способности, селективности и состава продуктов в широком ряду органических и кремнийорганических соединений;

достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается использованием взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов исследования, а также сопоставлением полученных результатов с современными литературными данными по химической кинетике, физической органической химии и химии активных форм кислорода;

основные результаты диссертационной работы опубликованы в 27 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных, а также апробированы на российских и международных научных конференциях, что подтверждает их научную обоснованность и признание научным сообществом.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по кинетике и механизмам окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений, химии активных форм кислорода (диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов), ингибированию радикально-цепных процессов, а также по применению методов квантово-химического моделирования для изучения элементарных актов сложных химических реакций;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics), SciFinder (The Chemical Abstracts Service)).

Личный вклад соискателя является определяющим и заключается в постановке научной проблемы, разработке методологии исследования, непосредственном выполнении значительной части экспериментальных и теоретических исследований, анализе и обобщении результатов, формулировке научных положений, выносимых на защиту, и подготовке публикаций по теме диссертации.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

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, B3PW91) из-за проблемы RHF $\rightarrow$ UHF нестабильности 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?
5. Соискатель, основываясь на квантово-химических расчётах и наличии радикальных интермедиатов, предполагает, что изомеризация диоксиранов в сложный эфир протекает через *гем*-бисоксильный бирадикал. В недавней работе (Перкель А. Л., Воронина С. Г. Сульфиды и сульфоксиды в методах исследования реакций образования и превращения пероксикислот и диоксиранов в процессах окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксикислотами. – Изв. АН. Сер. хим., 2026, том 75, № 4, с. 986-1018.) было отмечено, что для реализации перегруппировки такого бирадикала в сложный эфир или лактон помимо термодинамической допустимости процесса необходимым условием является наличие подходящего канала (маршрута) реакции. Таким маршрутом теоретически мог быть 1,2-сдвиг углеводородного радикала к радикальному центру на атоме кислорода. Однако, соответствующее переходное состояние или интермедиат значительно выгоднее в случае нуклеофильной перегруппировки через ионное переходное состояние.
6. В диссертации излишне лаконично изложены количественные методы исследования. В методах ГЖХ не указано, какие использовались хроматографические колонки (насадочные?, капиллярные?) и какие неподвижные фазы? Каким образом при этом предотвращались (или учитывались) превращения высокореакционноспособных интермедиатов в процессе определения? Не приведены метрологические характеристики количественных методов.
7. При описании метода ТСХ не всегда указан сорбент. Использовались стандартные пластинки? Недостаточно ясно, что подразумевает диссертант в выражении «на силикагеле с ионами серебра (Ag-ТСХ [198])» на стр.109 диссертации. Ag⁺ - входит в сорбент или в проявитель?
8. В подписи к рис. 4.2 не указан элюент. Вид хроматографических зон ТСХ указывает на частичное разложение компонентов под действием сорбента.
9. Неудачная формулировка положений, выносимых на защиту. В диссертационной работе они, по сути, повторяют выводы, просто изложенные другими словами.
10. 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:

- а) Чем обусловлен выбор температуры 35 °С? Почему не использована более удобная комнатная температура?
 - б) 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?
 - в) Существует ли возможность тиражирования данного высокобарического метода на другие реакции (не только нуклеофильные)?
11. 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.
 12. 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?
 13. 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 + металлофталоцианины» 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.).
 14. В тексте диссертации встречаются отдельные недочеты и опечатки. Так, например, в методике проведения реакции смесь фенилгидразина и этилцианоацетата

«выдерживали под давлением при 40 °С 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 °С. 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.

15. Откройте один из первых слайдов, где показан гомолиз связи O—O и мономолекулярный распад с образованием сложных эфиров. Как именно вы представляете себе механизм образования этих сложных эфиров?
16. В клетке возникает коррелированная радикальная пара, а затем идет рекомбинация алкильного и кислородцентрированного радикалов после β -элиминирования?
17. Если это коррелированная радикальная пара, не возникало ли идеи изучить внутри нее химическую поляризацию ядер (ХПЯ)?
18. Вопрос касается региоселективности эпоксидирования полиненасыщенных жирных кислот (арахидоновой, эйкозапентаеновой). Как устроена мицелла и солюбилизированная фаза? В автореферате указано, что *транс*-изомеры образуются в различных положениях. О какой конкретно региоселективности идет речь?
19. Реакция идет непосредственно в дисперсной фазе или же на первой доступной двойной связи, которой достигает диоксиран?
20. На одном из начальных слайдов вы привели типичные схемы реакций для диоксиранов, пероксильных радикалов и диоксида хлора. Насколько изученные вами системы согласуются с этими теоретическими представлениями и какие нюансы следует учитывать исследователям-практикам?
21. А какое соотношение этих путей наблюдается на ваших объектах? Какой процесс доминирует?
22. Какой вывод можно сделать с позиций препаративной органической химии? Где изученные окислители могут найти реальное прикладное применение?
23. Вы проводили препаративное окисление N,N-диметилаурацила? Что образуется в качестве продукта?
24. Это классический механизм эпоксидирования урацилов?
25. В формуле продукта на слайде присутствуют два хиральных центра. Почему вы не обозначаете стереохимию?
26. Образование 5-гидроксипроизводного возможно, только если заместитель R1 - водород? Что произойдет, если в этом положении находится метил?
27. Вы употребили формулировку «оптимизация технологических процессов». Оптимизация каких конкретно процессов была вами выполнена?
28. В работе заявлена физико-химическая концепция, объединяющая структуру реагентов и элементарные акты. Сформулируйте, пожалуйста, ее основную суть.
29. Можно ли использовать рассчитанные константы и выявленные закономерности для направленного синтеза новых антиоксидантов?

30. В выводе № 7 приведено давление «7–10 килоатмосфер». Термин нестандартный, правильнее использовать общепринятые бары или паскали.
31. На слайде 21 свободная энергия Гиббса приведена с точностью до сотых долей килокалории. Какова истинная погрешность этих квантовохимических расчетов?
32. Значения ΔG на графике везде положительны?
33. Насколько стабильны синтезированные диолы при комнатной температуре?
34. Что произойдет с дигидроксиурацилом при дегидратации, если рассматривать процесс с классических позиций органической химии через образование карбкатионов из третичного и вторичного гидроксидов?
35. Термическое разложение спиропентановых диоксиранов с расширением цикла дает лактоны, верно?

Соискатель согласился с замечаниями 9, 14, 30, на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-8, 10-13, 15-29, 31-35).

Ответ на вопрос 1. Это исключительно точное замечание. Действительно, при гомолизе связи O–O в диоксиране наблюдается выраженный многоконfigurационный характер, и методы типа CASSCF концептуально наиболее адекватны для его описания. Однако для исследованных нами крупных молекулярных систем применение таких подходов практически невозможно из-за их чрезвычайно высокой ресурсоемкости. Использование методов теории функционала плотности в рамках спин-неограниченного формализма (UDFT) позволило с приемлемыми вычислительными затратами рассчитать профили потенциальной энергии сложных систем и качественно и количественно обосновать наблюдаемую селективность. Тем не менее для ряда объектов локализовать переходные состояния в рамках формализма UDFT не удалось, что ещё раз подчёркивает справедливость замечания оппонента о необходимости привлечения многоконfigurационных методов либо более современных функционалов.

Ответ на вопрос 2. Полностью согласен с трактовкой, предложенной в отзыве. Применение макроскопической модели Нойеса служит лишь первым приближением для оценки клеточного эффекта. В диссертации детально рассмотрена именно лимитирующая стадия процесса — первичный гомолиз, тогда как последующие быстрые превращения спин-коррелированной радикальной пары в растворе требуют отдельного углублённого изучения.

Ответ на вопрос 3. В рамках работы мы сосредоточились на принципиальном доказательстве концепции переключения региоселективности окисления полиеновых цепей за счёт изменения типа самоорганизации субстрата (прямые мицеллы в воде и обратные мицеллы в неполярной среде). Был выбран оптимальный pH, обеспечивающий полное депротонирование карбоксильных групп и устойчивое мицеллообразование жирных кислот. Детальное изучение влияния ионной силы или добавок ко-ПАВ не проводилось, так как это самостоятельная и масштабная коллоидно-химическая задача. Вместе с тем идея Александра Олеговича абсолютно верна: введение ко-ПАВ вызовет дополнительное уплотнение мицеллярной структуры,

что приведёт к ещё более выраженному и контрастному смещению региоселективности в сторону концевых двойных связей.

Ответ на вопрос 4. Традиционно химия высоких давлений воспринималась как трудоёмкая лабораторная экзотика. Однако современное аппаратное оформление шагнуло вперёд: промышленные автоклавы сверхвысокого давления (применяемые, например, в процессах изостатического прессования или стерилизации пищевых продуктов) способны надёжно работать в проточном и полунепрерывном режимах в диапазоне 5–10 килоатмосфер. Отсутствие органических растворителей и катализаторов вкупе с количественными выходами делает наш метод весьма привлекательным с позиций зелёной химии и технологической себестоимости. Для синтеза высокомаржинальных фармацевтических субстанций такие установки полностью рентабельны и масштабируемы от граммовых до килограммовых загрузок.

Ответ на вопрос 5. К сожалению, я не мог включить работу, на которую ссылается оппонент, по объективным причинам. Статья была опубликована в мае текущего года, тогда как диссертация была выложена месяцем ранее, а завершена ещё раньше. Что касается существа замечания: предложенный маршрут нуклеофильной перегруппировки, безусловно, представляет научный интерес. Однако приведу аргументы в пользу обоснованного в диссертации бирадикального механизма, который адекватно и полно описывает полученные нами результаты. Во-первых, в нашей работе был детально исследован распад несимметричных пероксидов на примере метилэтилдиоксирана. Согласно нашей модели, после гомолиза связи O–O с образованием бирадикала возможна конкуренция двух путей: миграции метильной либо этильной группы. Квантовохимические расчеты показывают, что энергетический барьер миграции этильной группы значительно ниже, чем метильной. Это полностью согласуется с экспериментальными данными: преимущественным продуктом распада является этилацетат, тогда как метилпропионат образуется лишь в следовых количествах. Во-вторых, предложенная нами модель универсальна для описания кинетики. Мы построили корреляционную зависимость для серии диоксиранов различного строения. Рассчитанные значения свободной энергии Гиббса переходного состояния, отвечающие именно гомолизу связи O–O, демонстрируют отличную корреляцию с экспериментально наблюдаемыми константами скорости их термического распада в растворе. Таким образом, бирадикальная модель внутренне непротиворечива: она количественно описывает как общую кинетику распада диоксиранов, так и распределение продуктов изомеризации. В то же время я полностью допускаю, что реакционная способность диоксиранов многогранна, и в зависимости от полярности среды или наличия протонов протекание реакции по каналу нуклеофильной перегруппировки вполне возможно. Мы обязательно учтем эту концепцию в дальнейших исследованиях.

Ответ на вопрос 6. В диссертации они (количественные методы исследования) действительно изложены кратко, однако приведены ссылки на оригинальные публикации с подробным описанием. Могу пояснить, что использовались стандартные коммерческие пластинки для ТСХ и неполярные колонки для ГЖХ.

Ответ на вопрос 7. Пластинки ТСХ предварительно пропитывали 1%-м водным раствором нитрата серебра и высушивали, получая силикагель, содержащий ионы серебра. Термин «Ag-ТСХ» (аргентированная ТСХ) относится к методу, при котором катионы серебра на поверхности сорбента присутствуют непосредственно в процессе элюирования. За счет различия в прочности координационных комплексов серебра с двойными связями метод позволяет селективно разделять геометрические *цис*- и *транс*-изомеры полиненасыщенных жирных кислот, что на обычной ТСХ практически неосуществимо.

Ответ на вопрос 8. Касательно отсутствия указания состава элюента в подписи к рисунку 4.2 экспериментальной части: замечание абсолютно справедливое, это технический недосмотр. Для разделения использовалась система гексан – диэтиловый эфир – уксусная кислота. Что касается наблюдения о форме хроматографических пятен (хвосты и размытие): визуально это действительно напоминает деградацию соединений на кислотных центрах силикагеля. Однако на данном рисунке показана именно аргентированная ТСХ для конечной смеси моно-*транс*-изомеров эйкозапентаеновой кислоты. Наблюдаемое размытие зон носит сугубо физико-химический характер, типичный для комплексообразования с ионами серебра при перегрузке сорбента субстратом. В липидомике этот артефакт хорошо известен и не связан с разложением вещества. Более того, данную хроматографическую систему мы успешно применяли для препаративного выделения продуктов и никакой их деструкции не фиксировали.

Ответ на вопрос 10. Выбор повышенной температуры обусловлен тем, что под воздействием высокого давления существенно возрастает температура плавления органических соединений. Для поддержания реакционной массы в жидком состоянии необходим нагрев, поскольку при затвердевании смеси выходы целевых продуктов резко снижаются. Использование метанола на начальном этапе также преследовало цель минимизировать вероятность кристаллизации и фазового разделения. При давлениях порядка 10 килоатмосфер прямые визуальные наблюдения невозможны, и введение растворителя позволяло гарантировать гомогенность системы и исключить так называемое «вымораживание». В дальнейшем условия были оптимизированы вплоть до проведения процесса без растворителя, что наиболее перспективно для практического и промышленного применения. О тиражировании метода высоких давлений: Безусловно, возможности высокобарического синтеза не ограничиваются реакциями нуклеофильного присоединения. В нашей лаборатории эта установка активно задействуется для широкого круга превращений, характеризующихся значительным отрицательным активационным объемом. В первую очередь это реакции циклоприсоединения (в частности, реакция Дильса-Альдера) и конденсации соединений со стерически затрудненными объемными заместителями. Высокое давление позволяет инициировать процессы, требующие в обычных условиях жесткого термического воздействия, которое часто сопровождается побочной деструкцией исходных реагентов. В данном контексте давление выступает эффективным мягким аналогом температурного фактора.

Ответ на вопрос 11. Занижение энтальпии активации для реакции 2 в 2–4 раза при использовании связки SMD/M05-2X по сравнению с высокоуровневыми методами G3, G4 и газофазным расчетом связано с известным ограничением континуальной модели SMD. Она склонна переоценивать энергию сольватации ион-радикальных пар с разделенными зарядами в высокополярных средах, таких как ацетонитрил. Фраза о хорошем согласии результатов в тексте работы относилась исключительно к радикальному каналу (реакция 1), и экстраполировать ее на гетеролитический маршрут было методически неверно. Этот нюанс будет принят во внимание при дальнейшей интерпретации расчетов в поляризуемых средах.

Ответ на вопрос 12. В жидкофазных системах с диоксидом хлора процесс развивается по разветвленно-цепному механизму. Увеличение количества активных центров способно придавать реакции лавинообразный, взрывной характер. Кинетические данные диссертации указывают на необходимость строгого контроля теплоотвода и концентрационных пределов при проектировании технологических установок во избежание теплового взрыва. Это также принципиально для корректного подбора ингибиторов, стабилизирующих высокотемпературные технические жидкости.

Ответ на вопрос 13. Сформулированная концепция конкуренции и взаимопереходов механизмов обладает высокой степенью универсальности. Например, в озон-кислородных смесях озон способен реагировать как по согласованному молекулярному пути (внедрение, циклоприсоединение), так и инициировать радикально-цепной распад или перенос электрона. В системах «персульфат — пероксид» генерируется сульфат-анион-радикал, являющийся мощным одноэлектронным окислителем, где баланс между переносом электрона и классическим отрывом водорода определяется природой субстрата. Сочетание кинетического эксперимента и многоуровневого квантово-химического моделирования позволяет надежно прогнозировать селективность окисления сложных органических молекул.

Ответ на вопрос 15. Образование сложных эфиров происходит за счет миграции алкильного фрагмента к атому кислорода.

Ответ на вопрос 16. Реализуется согласованный механизм: синхронно происходят разрыв связи C–C и образование связи C–O.

Ответ на вопрос 17. Такая задумка была, мы пробовали зафиксировать ХПЯ, но обнаружить эффект не удалось. Скорость распада низкая, и для наблюдения систему требуется сильно нагревать, а легколетучие растворители затрудняют эксперимент. Мы проводили измерения при 60 °C и 80 °C, однако сигнала не увидели, по-видимому, либо эффекта нет, либо концентрации оказались слишком малы для регистрации.

Ответ на вопрос 18. При окислении жирной кислоты в неагрегированном состоянии получается практически полный набор изомерных эпоксидов. Если же молекулы агрегированы в мицеллу, картина существенно меняется.

Ответ на вопрос 19. В водной среде полярная группа молекулы обращена наружу, а диоксиран атакует со стороны водной фазы, поэтому реакция преимущественно

смещается в сторону кратных связей, расположенных ближе к карбонильному фрагменту. В неполярных растворителях перекося селективности наблюдается в обратную сторону – к продуктам эпексидирования по неполярному углеводородному хвосту.

Ответ на вопрос 20. Ранее считалось, что диоксираны реагируют исключительно путем переноса кислорода. Мы экспериментально и теоретически обосновали, что для них также возможен отрыв (перенос) атома водорода от субстрата. Перенос электрона тоже имеет место: в частности, диоксираны способны окислять галогенид-ионы, вызывая последующее радикальное галогенирование субстрата, хотя детально в рамках данной диссертации этот маршрут не исследовался.

Ответ на вопрос 21. Для алканов практически нацело доминирует перенос атома водорода. Для силанов главным образом преобладает перенос атома кислорода, хотя перенос водорода также вносит вклад в зависимости от строения субстрата. Для пероксильных радикалов в системах с неароматическими ингибиторами доминирует отрыв атома водорода; перенос электрона подтверждения не нашел. Диоксид хлора в неполярных органических средах реагирует путем переноса водорода (перенос электрона в таких условиях для него нехарактерен), тогда как в водных средах перенос электрона, напротив, выступает ведущим каналом реакции. Смена растворителя способна принципиально изменить реакционную способность реагента, что необходимо учитывать при интерпретации кинетических данных.

Ответ на вопрос 22. Диоксираны – дорогие реагенты, однако их себестоимость компенсируется высокой регио- и стереоселективностью. Их целесообразно генерировать *in situ*, что удешевляет процесс. Для быстро окисляющихся субстратов вариант *in situ* предпочтителен, так как при индивидуальном выделении диоксирана его препаративный выход составляет всего около 5%. Выделенный индивидуальный реагент требуется лишь в тех случаях, когда необходима строго безводная среда (например, для соединений, эпоксиды которых легко гидролизуются). В препаративном плане растворы диоксирана в ацетоне крайне удобны: конверсия и выходы достигают 98–99%, побочные продукты не образуются, а после испарения ацетона остается готовый чистый продукт. В лаборатории эти процессы легко масштабируются до граммовых количеств, а при переходе к килограммам возможна только схема *in situ*.

Ответ на вопрос 23. Да, проводили. В абсолютно безводной среде фиксируется эпоксид, а при наличии малейших следов влаги он быстро гидролизуется с количественным выходом соответствующего диола.

Ответ на вопрос 24. Да, диметилдиоксиран эпоксидирует двойную связь урацильного ядра аналогично кратным связям олефинов или терпенов, после чего цикл раскрывается молекулой воды в гликоль. Сами образующиеся диолы представляют интерес для медицинской химии, так как некоторые их аналоги обладают противовирусным действием.

Ответ на вопрос 25. Диастереомеры отчетливо видны в спектрах ЯМР, но формула показана планарно, поскольку образуется диастереомерная смесь. Кроме того, в

водном растворе урацильные диолы проявляют динамический характер и способны к медленной взаимной изомеризации.

Ответ на вопрос 26. Если R1 – метил, реакция останавливается на образовании диола. Если же в положении R1 находится аминогруппа (NH_2), происходит ее элиминирование с формированием карбонильной группы в 5-м положении.

Ответ на вопрос 27. Прямой оптимизации технологических линий мы не проводили, это была оговорка. Имелось в виду, что полученные кинетические константы и параметры активации служат фундаментом для расчета и оптимизации условий селективного окисления алканов и кетонов диоксиранами.

Ответ на вопрос 28. Обобщение дифференцировано по классам. Для диоксиранов определяющими выступают электрофильные свойства: донорные заместители закономерно увеличивают скорость окисления и подавляют нецелевой радикально-цепной распад. Для неселективного диоксида хлора раскрыт радикальный характер механизма, что дает возможность интенсифицировать окисление трудноокисляемых соединений путем фото- или термоинициирования.

Ответ на вопрос 29. Да, полученные корреляции позволяют прогнозировать константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами расчетным путем. В ряду производных урацила ключевым условием проявления антиоксидантного действия является наличие группы OH или NH именно в положении 5 гетероцикла. Введение метильного заместителя повышает константу скорости на порядок, а коэффициент ингибирования увеличивается до 2 (гибель двух пероксильных радикалов на одну молекулу ингибитора). При введении аминогруппы активность приближается к показателям α -токоферола (витамина E). Однако чрезмерный рост константы скорости активирует нежелательный перенос электрона, в результате чего ингибитор начинает напрямую расходоваться в реакции с растворенным кислородом, что снижает ресурс его защитного действия.

Ответ на вопрос 31. Указание двух знаков после запятой – техническая опечатка при оформлении слайда. Абсолютная погрешность расчетов методом теории функционала плотности (DFT) составляет 0.5-1 ккал/моль, поэтому физически оправдано приводить лишь один десятичный знак. При этом относительные величины и энергетические разности между изомерами рассчитываются точнее благодаря компенсации систематических ошибок.

Ответ на вопрос 32. Да, поскольку это энергии Гиббса переходных состояний.

Ответ на вопрос 33. В сухом кристаллическом состоянии они стабильны и плавятся без признаков разложения. В водных растворах со временем происходит постепенный гидролиз с деструкцией гетероцикла.

Ответ на вопрос 34. Реакция элиминирования воды идет по согласованному механизму с гидридным сдвигом, минуя дискретные карбокатионы. Термодинамически наиболее выгодно формирование енольной формы с ее последующей таутомеризацией.

Ответ на вопрос 35. Да, из диоксиранов образуются лактоны. В литературе описаны шестичленные и пятичленные циклы, а четырехчленные (циклобутановые) не описаны. Мы также пытались их зафиксировать, но безуспешно. Расчет кинетических

параметров показал, что константа скорости изомеризации составляет порядка 10^{-2} с^{-1} . Вследствие столь высокой скорости они буквально за несколько минут самопроизвольно превращаются в лактоны даже при относительно низких температурах.

Диссертационная работа Грабовского Станислава Анатольевича «Механизмы и реакционная способность диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов в окислении органических и кремнийорганических соединений» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции.

На заседании 30 сентября 2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за разработку новых теоретических положений и экспериментальных методик исследования реакционной способности, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в формировании количественно обоснованной физико-химической картины механизмов, кинетики и закономерностей окислительных превращений органических и кремнийорганических соединений под действием диоксиранов, диоксида хлора и пероксильных радикалов, присудить Грабовскому Станиславу Анатольевичу ученую степень доктора химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования члены диссертационного совета в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

30 сентября 2026 г.