

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Колчиной Галины Юрьевны**  
**«Закономерности «структура-свойство» для анализа функциональных**  
**свойств S,N,O-гетероорганических систем»,**

представленную на соискание  
ученой степени **доктора технических наук**

по специальности

### **1.4.3. «Органическая химия»**

Диссертационная работа Колчиной Галины Юрьевны посвящена разработке экспериментально-теоретического подхода и расчетных схем, позволяющих спрогнозировать органический синтез S,N,O-гетероорганических систем с заранее заданными свойствами.

**Актуальность темы диссертации.** Перед диссертантом была поставлена актуальная как с научной, так и с практической точек зрения задача: разработка комплексного подхода к выявлению корреляционных зависимостей «структура-свойства» как системы для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем.

На сегодняшний день химия гетероциклических соединений продолжает достаточно успешно развиваться как одно из приоритетных направлений химии, что связано с их практическим значением. Они применяются и как присадки, и перспективные покрытия, и красители, и антиоксиданты к полимерам, и как фунгициды и пестициды. Широкий спектр областей применения S,N,O-гетероорганических систем приводит к их разностороннему изучению как экспериментальными, так и теоретическими методами ввиду того, что далеко не всегда возможно определение физико-химических свойств соединений из-за недостаточного приборного арсенала. Однако, несмотря на многочисленные исследования в данной области, на сегодняшний день остаются мало освещенными вопросы, связанные с влиянием структуры S,N,O-гетероорганических систем на реакционную способность и их функциональные свойства.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе.** Текст диссертационной работы

изложен последовательно, логично и технически грамотно, результаты исследований проанализированы и научно обоснованы, наглядно интерпретированы с помощью графиков, схем, таблиц.

Выводы, сформулированные по результатам диссертационной работы, полностью соответствуют поставленным задачам.

Работа выполнена на высоком уровне, а сама диссертация написана хорошим научным языком и хорошо оформлена.

**Достоверность и основные результаты работы, имеющие научную новизну и практическую значимость для науки и практики.** Использование в работе ГОСТИрованных методик исследований, применение методов математического планирования эксперимента, а также статистической обработки данных позволило получить достоверные результаты. Также достоверность подтверждается широкой апробацией на различного уровня мероприятиях (всероссийских, международных и зарубежных симпозиумах и конференциях).

Полученные в диссертационной работе Колчиной Г.Ю. на основе большого и многопланового экспериментального материала результаты имеют достаточно важное значение для органической химии и химической технологии:

Предложены и научно обоснованы расчетные схемы к интерпретации полученных результатов S,N,O-гетероорганических систем. Предложенные схемы и экспериментально-теоретический подход позволяет спрогнозировать функциональные свойства S,N,O-гетероорганических систем.

Автором осуществлены двухстадийные синтезы S- и Se-содержащих пространственно затрудненных бис-*n*-гидрокси-*m*- $\alpha$ -метилбензилфенолов, производных алкил- и арилсульфидов и дисульфидов, а также замещенных эфиров и показана возможность их применения в качестве многофункциональных присадок.

В работе предложены высокоэффективные S,N,O-гетероорганические системы для практического использования в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям.

Для получения новых S,N,O-функциональных соединений с заранее заданными свойствами соискателем установлены зависимости изменения антиокислительной, биологической, антикоррозионной, антимикробной и противоизносной активностей у синтезированных S,N,O-гетероорганических систем от их структурных особенностей.

Вышеприведенные и другие результаты работы автора являются новыми, получены на современном оборудовании и подтверждаются статистической обработкой данных, поэтому их достоверность не вызывает сомнений.

Обоснованность проведенных исследований подтверждены 5 патентами Российской Федерации и Азербайджанской республики. Представленные в диссертации Колчиной Г.Ю. научные результаты, успешно применяются в Научном центре ООО ПКФ «Полипласт» при прогнозировании функциональных свойств модификаторов и добавок к композиционным полимерным материалам.

В ходе работы диссертант разработала экспериментально-теоретический подход, провела поиск и установила корреляционные зависимости «структура-свойство» для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования свойств S,N,O-гетероорганических систем, что соответствует пункту 6 «Развитие систем описания индивидуальных веществ» и пункту 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 1.4.3. «Органическая химия» ВАК РФ.

**Общая оценка содержания диссертационной работы, степени ее завершенности и качества оформления.** Работа Галины Юрьевны Колчиной изложена на 318 страницах машинописного текста, включает 69 рисунков, 63 таблицы и 5 приложений. Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка использованных источников, включающего 424 наименования, что свидетельствует о достаточной осведомленности и вовлеченности диссертанта в проблематику современных исследований по теме диссертационной работы и места в нем полученных Колчиной Г.Ю. результатов.

**Первая глава** представляет обзор литературы, посвященный разбору и систематизации индексов реакционной способности гетероорганических систем. В

нем рассмотрены основные вопросы, касающиеся квантовохимических и корреляционных методов анализа связи структуры с реакционной способностью, а также возможностей современных методов расчетов в определении строения отдельных молекул и их использования. **Во второй главе** проанализированы литературные данные по состоянию разработки наиболее важных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям и предъявляемые к ним современные технические и экологические требования. Рассмотрены действия известных присадок разных типов. **В третьей главе** синтезированы и изучены результаты экспериментальных исследований получения новых S- и Se-содержащих пространственно затрудненных  $\alpha$ -метилбензильными группами фенолов. Выявлено, что структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. В данной главе установлено, что исследуемые соединения проявляют, помимо антимикробной активности, антиокислительную, антикоррозионную, противоизносную активности. Проведенные исследования показывают, что Se-содержащие производные  $\alpha$ -метилбензилфенола проявляют большую антиокислительную эффективность и являются эффективными ингибиторами масел из-за наличия большего числа активных центров в данных молекулах и, следовательно, прерывая большее число цепей окисления, чем молекулы, имеющие дисульфидную мостиковую группу. **Четвертая глава** посвящена изучению смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей и показано, что причиной возникновения колоссальных проблем при транспортировке, хранении и при эксплуатации нефтепродуктов в технике является способность микроскопических грибов и бактерий усваивать углеводороды нефти. В главе проведен анализ и структурированы причины появления биологического поражения смазочных масел бактериями и грибами. **В пятой главе** рассматривается синтез и исследование свойств дисульфидов в качестве антимикробных и противоизносных присадок к смазочным маслам. Составлены уравнения зависимостей нелинейных функций взаимосвязи видов активностей от

рассчитанных индексов реакционной способностей исследуемых дисульфидов. В **шестой главе** синтезированы и изучены нетоксичные замещенные эфиры. Выявлено, что исследуемые соединения значительно снижают потенциальную коррозионность базового масла М-11, а также процентное количество осадкообразования. **Седьмая глава** включает оценку термодинамической стабильности катионов и анионов триазинов. В главе показано, чтобы повысить поиск новых присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям в ряду замещенных триазинов необходимо проводить предварительное прогнозирование синтеза продуктов реакции, учитывая условия, обеспечивающие необходимые эксплуатационные свойства продукта реакции. В **восьмой главе** приведены расчетные и экспериментальные данные по биомаркерам нафталанской нефти, которые имеют четырехъядерную циклопентанопергидрофенантроновую систему и характеризуются трехмерной пространственной конфигурацией. В главе представлен проведенный биоскрининг соединений для определения физиологической, биологической активности биомаркерных молекул.

По тексту диссертационной работы имеются следующие **основные вопросы, замечания и рекомендации:**

1. На стр. 78 диссертации при взаимодействии фенола со стиролом в присутствии фенолята алюминия при соотношении, равном 1:1.5, были получены  $\alpha$ -метилбензилфенолы. В экспериментальной части не говорится об их разделении. Как были вычислены выходы отдельных соединений?
2. Следовало бы привести более подробное описание представленных трехмерных графиков и составленных уравнений зависимостей нелинейных функций взаимосвязи видов активностей на стр. 199, 207 диссертации.
3. Нет сносок к таблице 3.9 (стр. 99 диссертации) с разъяснениями, какие величины приведены. По единицам измерения  $\text{Å}$  можно предположить, что обозначены межъядерные расстояния, но во многих статьях так обозначаются амплитуды колебаний пар атомов, которые тоже измеряются в  $\text{Å}$ .
4. В предложении «Межатомные расстояния  $R_{CS}$  также варьируют в широких пределах 1.819–1.850  $\text{Å}$ » (стр. 203 диссертации) слово «межатомные» необходимо было бы заменить на «межъядерные».

5. В диссертации и ее автореферате имеются опечатки и пунктуационные ошибки, но их крайне мало.

Отмеченные вопросы и замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Колчиной Галины Юрьевны «Закономерности «структура-свойство» для анализа функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем» и носят рекомендательный характер.

**Публикации, отражающие основное содержание работы.** Можно отметить тесную связь и систематическое сопоставление с имеющимися экспериментальными или расчетными работами других авторов. По материалам диссертации опубликовано 85 работ, в том числе 21 статья в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 30 статей в рецензируемых изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК, которые прошли соответствующее рецензирование. Представленная работа и используемые в ней подходы соответствуют современному уровню теоретических расчетов. Результаты диссертации были апробированы и на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

**Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертационной работы.** Автореферат работы как по структуре, так и по содержанию и изложению материала полностью верно отражает содержание диссертационной работы.

**Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.** Оценивая диссертационную работу Колчиной Г.Ю. в целом отмечаю, что она полностью соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.3. «Органическая химия» и является актуальной, целостной, завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и по своей научной новизне, практической значимости и объему проведенных исследований соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции.

