

ОТЗЫВ

официального оппонента Мисочко Евгения Яковлевича
на диссертационную работу Сосулина Ильи Сергеевича

«Радиационно-химические превращения изолированных молекул и комплексов фтороформа и дифторметана в низкотемпературных матрицах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.09 - химия высоких энергий

Актуальность темы диссертации

Радиационно-индуцированные превращения фторпроизводных метана давно привлекают исследователей из различных областей химической физики ввиду не только практической значимости таких объектов в атмосферной химии, но и из-за многообразия реакционных каналов и множества промежуточных частиц, играющих важную роль в формировании конечных продуктов. Между тем, механизмы радиационно-химических и фотохимических превращений этих молекул изучены недостаточно. Особый интерес в рамках таких исследований представляет изучение радиационно-химического поведения комплексов фторметанов с распространенными в атмосфере молекулами. Актуальность таких исследований несомненна, и важность данной работы заключается в решении ряда фундаментальных задач, связанных со спектроскопической идентификацией реакционно-способных частиц и установлении их роли в химических превращениях на различных стадиях радиационного облучения.

Содержание и объем работы

Материал диссертации изложен на 207 страницах текста, включает 71 рисунок и 40 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 281 наименования. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы и 1 приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее новизна и оригинальность, обозначены объекты исследования, сформулированы цель и

задачи работы. Представлена методология исследования, заключающаяся в использовании метода низкотемпературной матричной изоляции с ИК-спектроскопической регистрацией в комбинации с квантово-химическими расчетами высокого уровня, используемых для идентификации регистрируемых частиц, определения возможных путей реакций и установления структурных конформеров молекулярных комплексов.

В первой главе представлен *литературный обзор*, где рассмотрены имеющиеся данные об особенностях фото- и радиационно-химических превращениях простейших фторалканов в газовой и конденсированной фазах. Представлены систематические данные об изучении фрагментации фторметанов в различных экспериментальных условиях под воздействием ультрафиолетового и радиационного излучений. Особое внимание уделено процессам ионизации молекул под воздействием высокоэнергетичного излучения, приводящим к образованию различных катионных и анионных частиц. Имеющиеся в литературе данные о таких частицах, порой противоречивые или неоднозначные, подвергнуты критическому анализу, поскольку в твердых матрицах благородных газов сами атомы матрицы способны аккумулировать значительную энергию под воздействием излучения, и тем самым, могут способствовать различным реакциям с переносом зарядов. Обзор литературы сделан достаточно подробный с представлением большого числа литературных источников.

Во *второй главе* диссертации представлены достаточно подробно методики экспериментов, включая приготовление и осаждение газовых смесей, условия фотолиза и радиолиза образцов, а также и методология ИК-спектроскопической регистрации. Приведено описание и обоснование использованных методов квантово-химических расчетов.

В *третьей главе* представлены результаты экспериментальных исследований радиационно-индуцированных превращений фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов. Показано, что при радиолизе изучаемых молекул в матрицах благородных газов образуются

различные ионные и радикальные частицы. Отнесение спектральных линий выполнено на основании литературных данных и сопоставления с результатами измерений и квантово-химических расчетов. Следует особо отметить успешное решение вопроса, связанного с отнесением серии интенсивных ИК-полос, ранее приписанных в работе Лестера Эндрюса к анионному комплексу $\text{HF}\dots\text{CF}_2^-$. Тщательный анализ с использованием результатов квантово-химических расчетов приводит к достаточно убедительному выводу, что эта серия полос принадлежит нейтральному комплексу $\text{CF}_2\dots\text{HF}$. Можно также отметить регистрацию ряда химических соединений атомов благородных газов, таких как XeF_2 , HKrF и HArF . Лаборатория проф. Фельдмана В.И., наряду с финской группой проф. М. Рассанена, являются первооткрывателями соединений такого типа. Только ранее такие молекулы наблюдали при фотолизе (или радиоллизе) молекул HF в соответствующих матрицах.

В четвёртой главе рассмотрены термические реакции в облученных системах фтороформ/благородный газ и дифторметан/благородный газ. Выполнен тщательный анализ изменений в ИК-спектрах в ходе термического отжига образцов, предварительно облученных при самых низких температурах. Показано, что образующиеся продукты термических реакций связаны с появлением подвижности атомов фтора и водорода при высоких температурах. Типичные реакции имеют вид: $\text{CF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_2$ и $\text{CF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{CF}_3$

Эти эффекты вполне ожидаемые, исходя из имеющихся в литературе данных о подвижности атомов F и H в матрицах благородных газов. Установлены температурные режимы наиболее благоприятные для таких реакций в условиях “локальной” или “глобальной” термической подвижности атомов. Экспериментально обнаружены новые химические соединения атомов Kr и Xe: FKrCF и FXeCF , образующиеся в реакциях диффундирующих атомов фтора. Идентифицированы ИК-полосы этих молекул и изучены условия их распада под воздействием излучения видимым светом. Условия стабильности таких молекул анализируются исходя из результатов квантово-химических

расчетов, выполненных на различных уровнях теории.

В пятой главе изучены радиационно-индуцированные превращения комплексов фтороформа и дифторметана с молекулами H_2O и CO в матрицах благородных газов. На первом этапе исследования были смоделированы наиболее устойчивые конфигурации комплексов различными квантово-химическими методами. Проведен анализ их энергетических, структурных и спектроскопических характеристик. Эти данные служили основой для анализа полученных ИК-спектров комплексов в тройных смесях. Однозначное отнесение регистрируемых линий поглощения к конкретной молекулярной структуре было выполнено на основе анализ теоретических и экспериментальных сдвигов частот колебаний изолированных молекул и в комплексах. Установлено, что комплексообразование с молекулами CO и H_2O существенно влияет на эффективность радиационно-химических превращений. Так, образование комплексов $\text{CHF}_3 \dots \text{CO}$ ведет к повышению радиационной стойкости CH_3F , тогда как в комплексах $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{CO}$ наблюдается увеличение эффективности расходования дифторметана. В случае комплексов с молекулами H_2O , эффективность расходования CHF_3 и CH_2F_2 с добавлением воды в образцы снижается. Следует отметить что радиационно-индуцированный распад изученных комплексов приводит к образованию ранее неизвестных радикал-молекулярных ($\text{CF}_3 \dots \text{CO}$) и карбен-молекулярных комплексов ($\text{CF}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$).

В заключительной части диссертации приведено обобщение основных результатов, анализ основных закономерностей и возможных приложений, а также обозначены основные проблемы и перспективные направления развития будущих исследований.

Новизна исследований и ценность полученных результатов

В целом, данная работа характеризуется эффективным сочетанием новых экспериментальных данных и теоретического материала, основанного на квантово-химических расчетах структурных, энергетических и спектроскопических характеристик. Многообразие спектральных проявлений

в каждой конкретной системе потребовало от автора анализа и интерпретации каждого спектра с присущими им индивидуальными особенностями. Следует отметить тщательность исполнения физико-химических экспериментов и полноту анализа полученных данных. Эффективное сочетание эксперимента и теории обеспечивает **достоверность** и **надежность** основных результатов работы. Несомненно, выполненное отнесение ИК-полос различных стабилизированных нейтральных и заряженных интермедиатов и молекулярных комплексов должно пополнить (или скорректировать) существующие спектроскопические базы данных.

Наиболее важные и интересные результаты работы перечислены ниже:

1. На основе полученных данных предложены механизмы радиационно-химических превращений фтороформа и диформетана в матрицах твердых благородных газов под действием рентгеновского излучения. Впервые достаточно убедительно произведено разделение продуктов реакций, образующихся в “нейтральных” и “ионных” реакционных каналах.
2. Впервые изучено влияние комплексообразования фторметанов с молекулами CO и H₂O на эффективность и направление радиационно-индуцированных превращений.
3. Дана спектроскопическая характеристика ряда новых радикал-молекулярных и карбен-молекулярных комплексов (CHF₃...CO, CF₃...CO, CF₂...H₂O) и ранее неизвестных соединений атомов благородных газов: FKrCF и FXeCF.

Выполненные исследования представляют специальный интерес с точки зрения моделирования атмосферных процессов, и могут оказаться полезными для прогнозирования основных каналов превращений фторированных органических соединений и их комплексов с распространенными атмосферными молекулами под действием высокоэнергетичных излучений. Работа вносит значительный вклад в современную молекулярную ИК-

спектроскопию в низкотемпературных твердых матрицах, демонстрируя новые и информативные подходы к анализу спектров и кинетических особенностей радиационно-химических превращений. С фундаментальной точки зрения, используемая в работе методология представляется весьма эффективной для стабилизации различных интермедиатов, которые трудно или невозможно получить другими способами (прежде всего: это новые радикал-молекулярные и карбен-молекулярных комплексы, а также новые соединения атомов благородных газов).

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертационная работа Сосулина И.С. представляет собой законченное научное исследование, выполненное с ключевым участием автора. Работа соответствует областям исследования по паспорту научной специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий.

Полученные результаты прошли широкую апробацию на научных мероприятиях различных уровней; по материалам работы автором представлено 5 докладов на международных конференциях. Основные результаты исследования приведены в 9-ти статьях, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий.

Проведение исследований, представленных в диссертации, изложение и оформление материалов соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах выполненной работы.

В целом, диссертация оформлена качественно, написана грамотным языком с общепринятыми физическими и химическими терминами. Здесь представлен весьма редкий случай, когда автору удалось избежать

использования специфических и англоязычных терминов. В тексте диссертации и автореферате обнаружены только несколько незначительных опечаток и не совсем удачных расположений некоторых рисунков. Замечаний принципиального характера нет. Здесь можно лишь сделать некоторое дополнение к проделанной работе. Исходя из методологии работы и направленности исследования, представляется весьма интересным изучение превращений в бинарных комплексах реагентов, например, $(\text{CHF}_3 \dots \text{CHF}_3)$. Такие комплексы можно получить в достаточном количестве путем небольшого увеличения концентрации примесных молекул. Под воздействием жесткого излучения и последующего образования возбужденных продуктов распада первой молекулы комплекса, вполне вероятно вовлечение в реакцию второй молекулы комплекса. Таким образом возможна реализация своеобразной “энергетической цепи” в конденсированной фазе. В литературе подобные идеи представлены весьма фрагментарно, и возможно, используемая здесь методология позволит расширить наше понимание этого вопроса.

Заключение

Диссертационная работа Сосулина Ильи Сергеевича является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. По актуальности темы, уровню новизны, объему работы, значимости и достоверности результатов, диссертация Сосулина И. С. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.09 - Химия высоких энергий (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени

М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сосулин Илья Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией кинетической ЭПР и молекулярной спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»

доктор физико-математических наук

Мисочко Евгений Яковлевич



Дата 01.12.2021 г.

Контактные данные:

тел.: +7(49652) 2-12-80, e-mail: misochko@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита докторская диссертация:

01.04.17 - Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Адрес места работы:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук», лаборатория кинетической ЭПР и молекулярной спектроскопии.

Подпись официального оппонента

д. ф.-м.н. Мисочко Е.Я. удостоверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН,

д.х.н.



Психа Б.Л.