

### ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Пономарева Александра Владимировича на  
диссертацию Сосулина Ильи Сергеевича

«Радиационно-химические превращения изолированных молекул и комплексов фтороформа и дифторметана в низкотемпературных матрицах», представленной в Диссертационный совет МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, фторсодержащие органические соединения различных классов все чаще применяются в современных конструкционных материалах, рабочих технологических средах и хладагентах, а также в качестве реагентов в органическом синтезе. Вследствие роста производства и диверсификации применений фторированных соединений, возрастает эмиссия легких фторуглеродов и их производных в атмосферу, включая области воздействия жесткого высокоэнергетического излучения. Эта тенденция придает особую **актуальность** изучению стойкости таких соединений в процессах химии высоких энергий. Также важным дополнительным стимулом служит возрастание роли радиационного модифицирования фторопластов и композитов на их основе, а также появление перспективных фторсодержащих экстрагентов и разбавителей для разделения радиоизотопов в переработке выгоревшего ядерного топлива.

Диссертационная работа И.С. Сосулина направлена на выяснение важных, но малоизученных или ранее не изучавшихся, аспектов радиационной химии фтороформа и дифторметана и охватывает исследования механизма радиолитических превращений молекул и межмолекулярных комплексов, определение спектроскопических характеристик и строения промежуточных продуктов, а также ключевых



особенностей химической и физической защиты компонентов условиях низкотемпературной матричной изоляции. Столь детальное исследование радиационно-индуцированных превращений легких фторметанов и их комплексов, предпринятое в диссертационной работе, является, несомненно, **актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.**

В методологическую основу диссертационной работы положено выверенное сочетание матричной изоляции варьируемых молекулярных объектов в низкотемпературных Ne, Ar, Kr и Xe пленках с разными потенциалами ионизации, поляризуемостью и клеточной мобильностью, формирования возбужденных молекул, ионов и радикалов рентгеновским излучением, термического и фотолитического активирования пост-радиационных реакций между интермедиатами и матрицей, спектроскопической идентификации первичных и вторичных продуктов, а также сбалансированного квантово-химического анализа наблюдаемых особенностей. Данная **методология является несомненным достоинством работы**, позволившим автору обнаружить ранее неизвестные радикал-молекулярные и карбен-молекулярные комплексы, неизвестные соединения инертных газов, уточнить, а также впервые получить и обосновать строение и спектроскопические характеристики ряда интермедиатов. Убедительно показана пути образования, а также роль ионов, радикалов, возбужденных состояний и комплексов в радиолитических превращениях исследуемых систем. Благодаря выверенному методологическому обеспечению и добротному анализу результатов, **полученные в работе данные характеризуются как новизной, так и достоверностью.** Они, несомненно, вносят заметный вклад в фундаментальную химию высоких энергий, а также в сопряженные разделы физической химии.

**Диссертационная работа является емкой как по сути рассматриваемых вопросов, так и по объему текста.** Она содержит 207 страниц, включая 71 рисунок, 40 таблиц, список литературы (281 наименований, из них 131 ссылка на работы, опубликованные не ранее 2000



года) и Приложение из 6 тематических разделов. Основной текст выстроен в правильной логической последовательности и разумно подразделяется на Введение, 5 тематических глав, Заключение и Выводы. Во Введении (стр. 5-9) автор обосновывает актуальность темы, степень ее разработанности, выбор методов и объектов исследования, формулирует цель, основные задачи, научную новизну и практическую значимость работы.

**Глава 1** (стр. 10-53) содержит критический ретроспективный обзор публикаций по ключевым процессам химии высоких энергий фторалканов, основополагающие сведения о радиационно-индуцируемых превращениях, строении и свойствах основных интермедиатов, а также об особенностях комплексообразования фторметанов с различными молекулами. Проведенный анализ литературных источников весьма **полно** отражает состояние исследований в избранной тематической области. На основе анализа литературных данных охарактеризованы существующие пробелы и конкретизированы задачи диссертационной работы

В **Главе 2** (стр. 54-61) представлены методики подготовки образцов, инструментальных измерений и квантово-химических расчетов. Описаны использованный вариант метода низкотемпературной матричной изоляции, особенности применения рентгеновского излучения и фотолиза в широком спектральном диапазоне, а также использования гелиевого криостата оригинальной конструкции на базе рефрижератора замкнутого цикла. Важным средством расширения информативности экспериментов являлось варьирование благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), т.е. возможность изучать процессы в зависимости от потенциала ионизации, поляризуемости и локальной клеточной стабильности матрицы. Описаны особенности и возможности оценки структурных, энергетических и спектроскопических параметров исследуемых молекулярных систем квантово-химическими методами. Материалы методического раздела свидетельствуют о **применении современных и информативных средств и методов.**



**Глава 3** (стр. 62-101) посвящена особенностям радиационно-химических превращений фтороформа и дифторметана в варьируемых матрицах твердых благородных газов, включая ассортимент, структуру и устойчивость радиолитических продуктов, зависимость наблюдаемых выходов от поглощенной дозы, разграничение роли ионных процессов и процессов перераспределения энергии возбуждения.

В **главе 4** (стр. 102-116) анализируются пост-радиационные процессы, обусловленные повышением температуры образцов в диапазоне 6-40 К. Сопоставление экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов позволили указать на образование необычного соединения  $\text{HArF}$ , стабилизацию новых необычных молекул  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ , возможность образования  $\text{HKrF}$  и  $\text{HArF}$  из сложных молекул, а также на другие важные особенности радиолитических и пост-радиационных процессов.

**Глава 5** (стр. 117-163) посвящена спектроскопии комплексов фтороформа и дифторметана с  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также влиянию межмолекулярных взаимодействий на радиационную устойчивость фторметанов. Из сравнения теоретических и экспериментальных данных обоснованы наиболее термодинамически устойчивые изомеры. Аргументированы наблюдаемые корреляции между составом комплексов и радиационной стойкостью входящих в них фторметанов. Приводится подробный анализ аргументов за или против существования ожидаемых межмолекулярных комплексов.

Каждая из Глав 3-5 содержит адекватный анализ наблюдаемых превращений и обобщение ключевых результатов. Делаются **взвешенные выводы** по каждой из рассматриваемых систем.

В заключительной части (**Раздел 6**, стр. 164-171) суммируются и развиваются положения о закономерностях и особенностях радиолитических и пост-радиационных превращений изолированных молекул фтороформа и дифторметана в матрицах твердых инертных газов, а также о влиянии и



комплексов на исследуемые превращения. На основе представленных обобщений формулируются выводы, основные проблемы и перспективные направления развития будущих исследований.

Основные результаты работы, имеющие важное научное и практическое значение, можно сформулировать в обобщенном виде следующим образом:

- Надежно детализирован и обоснован ассортимент короткоживущих и стабильных продуктов радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул фтороформа и дифторметана. Весомо аргументированы ключевые пути образования и исчезновения радиолитических интермедиатов в условиях матричной изоляции, в том числе, причины более низкой радиационной стойкости дифторметана по сравнению с фтороформом.

- Обнаружены и охарактеризованы новые комплексы фторированных карбенов ( $\text{CHF}\dots\text{HF}$ ,  $\text{CF}_2\dots\text{HF}$ ,  $\text{CF}_2\dots\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHF}\text{CO}\dots\text{HF}$ ), радикал-молекулярные комплексы ( $\text{CF}_3\dots\text{CO}$ ), и необычные соединения благородных газов  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ .

- Доказано существенное влияние комплексообразования фторметанов с молекулами  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на состав продуктов и радиационно-химические выходы превращений фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов.

Представленные в диссертации **основные выводы и положения** согласуются с сутью поставленных задач, результатами анализа литературных данных, емким набором экспериментальных и расчетных данных и, несомненно, **являются обоснованными и взвешенными.**

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне и не вызывает принципиальных **замечаний.** Однако ряд аспектов стоит отметить:

1. С точки зрения развития радиационной химии галоген-содержащих органических соединений и выявления корреляций между типом галогена и радиационно-химической стойкостью соединений, представляется



интересным сравнить ключевые радиолитические превращения фторалканов и хлорсодержащих гомологов - хлороформа и дихлорметана, для которых информация более известна. К сожалению, в работе такие сопоставления практически отсутствуют.

2. Из анализа влияния дозы и концентрации компонентов на состав продуктов в облученных системах (например, рисунки 5, 26-32, 49, 50, 64-69), автор делает разумное заключение о конкуренции нескольких параллельных или последовательных химических процессов. Вместе с тем, главным следствием анализа служит оценка выходов разложения фторметанов и подразделение процессов и короткоживущих продуктов на первичные и вторичные. В свою очередь, приведенные совокупности предполагаемых реакций дают мало информации для оценки вклада каждого из предполагаемых каналов в наблюдаемое разложение исходных веществ и в появление интермедиатов. Дефицит информации о реакционной способности интермедиатов просматривается также в литературном обзоре, сосредоточенном на ассортименте и строении продуктов. Было бы целесообразным в Главе 3 или в Заключение свести воедино разрозненные экспериментальные и литературные данные о конкуренции процессов и вычлнить относительный вклад ключевых процессов.

3. Имеются погрешности в изложении материала. В частности, реакции следовало бы пронумеровать. В схеме реакций на стр. 94 возбужденные  $\text{CHF}_3^*$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2^*$  берутся из ниоткуда. Заголовок таблицы 20 не указывает, что перед скобками, а что в скобках. Термины «термическая подвижность» и «радиационно-индуцированная подвижность» следовало бы пояснить в тексте. Термины «термические реакции» и «термическое поведение» неудачны, особенно применительно к диапазону 6-40 К. Ряд рисунков и таблиц довольно далеко (на 2-3 страницы) отстоят от первого упоминания в тексте (например, рис. 38-41 и табл. 21). Рис. 49 и 65 одинаковы, а подписи разные; соответственно, рис. 49, скорее всего, пропущен. Неясно, откуда



взялся комплекс CO-H<sub>2</sub>O на рис. 52 (в ближайшем тексте о нем не упоминается).

Указанные частные замечания ни в коей мере не умаляют и не ставят под сомнение новизну и значимость полученных в диссертации данных об ассортименте продуктов, их свойствах и путях превращения.

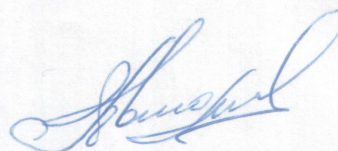
В целом, диссертационная работа Сосулина Ильи Сергеевича производит весьма внушительное и благоприятное впечатление. Она написана грамотным научно-литературным языком, хорошо оформлена, аргументирована и структурирована в соответствии с современными нормативами. **Основные результаты работы опубликованы в 9 статьях в высокорейтинговых международных журналах и в материалах 5 научных конференций. Содержание статей и тезисов полностью согласуется с содержанием диссертации и автореферата.** Диссертация И.С. Сосулина соответствует областям исследования по паспорту научной специальности **02.00.09 – Химия высоких энергий.**

Диссертационная работа И.С. Сосулина выполнена на высоком научном и методическом уровне, является **завершенной научно-квалификационной работой**, в которой содержится ясное и аргументированное решение комплексной фундаментальной задачи по выяснению строения, спектроскопических характеристик и радиационной стойкости простейших фторметанов и их комплексов, изолированных в низкотемпературных матрицах. **Материалы диссертации представляют несомненный научный и практический интерес** и могут быть использованы в организациях, занимающихся проблемами химии высоких энергий (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт проблем химической физики РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт электрофизики УрО РАН и другие).



Диссертационная работа Сосулина Ильи Сергеевича на тему «Радиационно-химические превращения изолированных молекул и комплексов фтороформа и дифторметана в низкотемпературных матрицах» по своей актуальности, обоснованности положений и выводов, их достоверности, научной новизне, научно-практической значимости и уровню апробации соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Её содержание соответствует паспорту специальности 02.00.09 – «Химия высоких энергий». Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Считаю, что **Сосулин Илья Сергеевич**, несомненно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – «Химия высоких энергий».

Официальный оппонент  
доктор химических наук,



ПОНОМАРЕВ  
Александр  
Владимирович

29.11.2021

главный научный сотрудник,  
заведующий лабораторией  
электронно-лучевой конверсии энергоносителей  
ФГБУН Институт физической химии  
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)  
Ленинский проспект 31, корп.4., Москва, 119071  
Тел.: +7 495 3352008  
E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru  
Специальность по докторской диссертации: 02.00.09 – «Химия высоких энергий»

*Подпись д.х.н. Пономарева Александра Владимировича заверяю*

Ученый секретарь  
Учёного совета ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук



Ольга Германовна