

Отзыв на автореферат диссертации И. С. Сосулина

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

Диссертационное исследование Ильи Сергеевича Сосулина посвящено изучению радиационно-химических превращений молекул CHF_3 и CH_2F_2 (а также, их межмолекулярных комплексов с CO и H_2O) в условиях матричной изоляции. В качестве метода детектирования исходных молекул и комплексов, а также продуктов их радиолиза и пост-радиационных превращений использована Фурье ИК-спектроскопия, причем для корректного отнесения многих наблюдаемых спектральных полос конкретным химическим соединениям в работе экстенсивно проводились квантово-химические расчеты высокого уровня. Актуальность темы обусловлена, с одной стороны – относительно малой изученностью радиационно-индуцированных превращений фторалканов и их роли в химии верхних слоев атмосферы, потенциально касающейся значимых экологических аспектов; с другой стороны – важностью развития фундаментальных научных представлений о влиянии среды и межмолекулярных взаимодействий на каналы превращений высокореакционных интермедиатов фото- и радиационно-химических превращений.

Диссертационная работа И.С. Сосулина отличается четким структурированным планом и достаточно глубокой проработанностью по каждому из заявленных ее разделов. Впечатляет объем полученных результатов – содержательная часть диссертационного исследования опубликована в 9 статьях в авторитетных профильных международных рецензируемых научных журналах.

Среди всего объема полученных новых научных результатов (касающихся, прежде всего, установления состава продуктов и механизмов радиолиза молекул CHF_3 и CH_2F_2 в низкотемпературных матрицах благородных газов; а также – влиянию комплексообразования исследуемых молекул с молекулами CO и H_2O на изучаемые радиационно-химические превращения) хотелось бы особо выделить обнаружение ранее неизвестных химических соединений ксенона и криптона – FKrCF и FXeCF , подтвержденное совокупностью экспериментальных доводов (включающими анализ изменений спектрального отклика образца при термических и фотохимических манипуляциях) и квантово-химическими расчетами.

По содержанию автореферата и полного текста диссертации хотелось бы высказать следующие замечания:
(по существу)

1. Сопоставляя полученные результаты по радиолизу молекул CHF_3 и CH_2F_2 в низкотемпературной матрице ксенона, автор констатирует: «*Основное отличие дифторметана от фтороформа заключается в полном отсутствии комплекса карбен-фтороводород среди продуктов распада в ксеноне.*», однако не приводит никаких соображений, касающихся возможной интерпретации данного наблюдения. В соответствующих разделах (3.2 и 3.3) полного текста диссертации также не удалось обнаружить явного обсуждения возможных причин отсутствия комплекса $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ среди продуктов радиолиза в системе $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$.
2. Отсутствие комплексов $\text{CHF}\cdots\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CF}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ среди наблюдаемых продуктов при радиолизе систем $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$ и $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$ (Ng = благородный газ) автор объясняет их меньшей термодинамической стабильностью по сравнению с комплексами $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ и $\text{CF}_2\cdots\text{HF}$, соответственно. Такая интерпретация радиационно-индуцированных превращений комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CHF}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$, по сути, подразумевает либо выход молекулы воды из реакционной «клетки», либо ее существенное удаление (более чем на 2.5 \AA) в пределах той же «клетки». Первый сценарий представляется совершенно неправдоподобным, а образование тернарных комплексов $\text{CFX}\cdot\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{H},\text{F}$) кажется более вероятной альтернативой по отношению ко второму сценарию (особенно с учетом того, что вероятное образование тернарных комплексов обсуждается в контексте

радиолиза комплекса $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$). Теоретическое исследование изомеров для тернарных комплексов состава $\text{CFX} \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$) и сопоставление их предсказанных спектральных характеристик с наблюдаемыми экспериментальными данными позволило бы пролить свет на обозначенную неоднозначность в предложенной автором интерпретации. С другой стороны, хотелось бы также отметить, что отсутствие комплексов $\text{CHF} \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ среди наблюдаемых продуктов радиолиза комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ может означать эффективное протекание химических превращений первых комплексов (которые, как очевидно, образуются в возбужденных состояниях и потому легко могут превратиться в другие продукты прежде стабилизации). Осмелюсь даже предположить, что значительный выход CO , наблюдаемый в описанных экспериментах по радиолизу $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$ уже при небольших дозах (рис. 69 в диссертации), может происходить через промежуточное образование молекул HCOF (не упомянуты среди наблюдаемых продуктов радиационно-химических превращений, однако спектральный диапазон представленных на рис. 68 данных исключает возможность убедиться в их отсутствии), которые как раз логично было бы ожидать в качестве продукта превращения комплекса $\text{CHF} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Аналогично, $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ может превращаться в COF_2 и данный продукт прямо наблюдался автором при радиолизе комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$.

(технические)

3. Среди характеристик используемых для фотохимических экспериментов осветителей упоминается значение мощности в 1 Вт. Не вполне ясно – идет ли речь об оптической мощности излучения (которую принято выражать в нормированных на площадь единицах) либо же о потребляемой светодиодом электрической мощности (что в этом случае не является характеристикой светодиода, а определяется источником его питания, причем одна и та же потребляемая мощность для разных светодиодов, отличающихся длиной волны испускаемого излучения должна соответствовать разным токам питания ввиду различных величин падения напряжения на p-n переходе).
4. Рисунок 3 в диссертации является заимствованием без указания источника.

Обозначенные замечания являются частными не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научной и практической значимости проведенных исследований. Работа выполнена на высоком экспериментальном и расчетном уровне и является законченным научным исследованием. Полученные в ходе работы обширные массивы спектроскопических данных и данных квантово-химических расчетов были тщательно проанализированы, достоверность полученных результатов, предложенных интерпретаций и сделанных выводов выглядит, в целом, весьма убедительной. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа И.С. Сосулина соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», и ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – «Химия высоких энергий».

Научный сотрудник
центра энергетических технологий
автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования
«Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех)
Кандидат химических наук
Рязанцев Сергей Викторович

13 декабря 2021 г.

121205, г. Москва,
территория инновационного центра «Сколково»,
Большой бульвар, д. 30 стр.1
E-mail: s.ryazantsev@skoltech.ru
Тел.: +7 (495) 280-14-81 (доб. 3154)



Подпись Рязанцева С.В. подтверждена
РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВАНИЯ
С. В. Рязанцев