

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Капустина Ростислава Вячеславовича
«Образование газо-жидкостных структур
в тонких слоях некоторых органических систем»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Кандидатская диссертация Капустина Р.В. посвящена одному из актуальных направлений химии – разработке новых подходов в гетерогенном катализе, который играет важнейшую роль в современном промышленном синтезе. Несмотря на значительные достижения в области каталитической химии, остается целый ряд нерешенных проблем, к которым, в частности, относится вопрос исследования механизма образования в тонких слоях вблизи твердой поверхности кластеров, совмещающих в себе физико-химические свойства жидкости и газа. Такое состояние вещества формируется при определенных условиях за счёт структурных изменений в пространственном распределении молекул; оно может быть рассмотрено как переходное фазовое состояние (ПФС) с газо-жидкостными свойствами. Наиболее изученным примером образования подобных ПФС является сверхкритический флюид, возникающий при высоких давлении и температуре. В то же время остаются малоизученными переходные фазовые состояния, возникающие при более мягких условиях. Решение данной задачи важно не только с фундаментальной точки зрения, но имеет также практическое значение, поскольку образование переходных фазовых состояний реализуется в процессах, сопровождающих промышленный органический синтез. Для подтверждения существования ПФС в данной работе в качестве экспериментального метода выбрана инфракрасная спектроскопия, что выглядит обосновано и логично.

Цель работы заключалась в экспериментальном подтверждении на примере четырех групп органических жидкостей существования переходного фазового состояния с газо-жидкостными свойствами в тонких слоях вблизи твердой поверхности при обычных условиях, в выявлении влияния условий генерирования и особенностей межмолекулярных взаимодействий в системе на формирование и свойства переходного фазового состояния, а также в обосновании модели образования таких систем с использованием результатов инфракрасных спектральных экспериментов и квантовохимических расчётов.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 215 наименований.

Во введении обоснованы актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, обоснованы выбор объектов исследования, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В главе I проведен анализ современной литературы и рассмотрены основные предпосылки для изучения тонких слоёв как физико-химического феномена применительно к органическим системам, определены группы органических соединений, которые образуют супрамолекулярную структуру в результате межмолекулярных взаимодействий, приведены результаты использования инфракрасной спектроскопии и квантовой химии для исследования переходных фазовых равновесий.

Глава II посвящена обоснованию выбора объектов исследования, представлены спектральные характеристики, установленные для изученных систем в газообразной и жидкой фазах, описаны разработанные методики генерирования переходного фазового состояния, а также дано обоснование использованных в работе квантовохимических методов.

В главах III и IV обобщены основные результаты проведенных спектроскопических исследований тонких слоёв органических соединений вблизи твёрдой поверхности с различным характером межмолекулярных взаимодействий, сопоставлены механизмы образования переходного фазового состояния для молекулярных структур в достаточно широком диапазоне изменений их свойств и обоснована общая модель превращений в таких системах.

Глава V посвящена обсуждению результатов квантовохимических расчётов кластеров органических молекул. Расчёты с применением методов теории функционала плотности и теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка дают близкие результаты для молекулярных систем, образующихся в тонких слоях переходного фазового состояния органических соединений.

В целом, диссертация Капустина Р.В. выполнена на хорошем экспериментально-теоретическом уровне, что обеспечивает надёжность и достоверность результатов. Благодаря полученному комплексу новых экспериментальных и теоретических результатов удалось впервые установить существование переходного фазового состояния с газо-жидкостными свойствами в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности при нормальных условиях систем. Результаты работы опубликованы в 8 статьях в реферируемых научных журналах по специальности, в главе англоязычной книги рецензируемого издательства и в материалах 13 всероссийских и международных конференций.

Наиболее важными результатами диссертационной работы Капустина Р.В. являются следующие:

- разработан ряд методик генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности для нескольких классов органических соединений различной природы;
- с помощью метода инфракрасной спектроскопии показана определяющая роль межмолекулярных взаимодействий при формировании переходного фазового состояния с газожидкостными свойствами вблизи твёрдой поверхности;
- с помощью методов квантовой химии (теория функционала плотности и теория возмущений Мёллера–Плессета второго порядка) показана возможность образования кластеров при формировании переходного фазового состояния в тонких слоях органических жидкостей вблизи твердой поверхности.

В то же время по диссертации имеются следующие замечания:

1. В тексте диссертации встречаются терминологические неточности, например, «характеристические газовые и жидкостные спектральные полосы...» (стр. 38, 40, 47).
2. В экспериментальной части на стр. 48 при описании разработанной методики диссертант пишет: «По окончании эксперимента ЯПТ (ячейка переменной толщины) оставлялась с открытыми отверстиями на 1–48 часов до полного исчезновения следов вещества из ячейки, что также контролировалось при помощи высокочувствительных ИК-спектральных методов». Необходимо отметить, что инфракрасная спектроскопия является менее чувствительной по сравнению с другими спектроскопическими методами, например, спектроскопией в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Обнаружение следовых количеств вещества представляет собой сложную задачу. Проводилась ли дополнительная очистка поверхности оптических окон ячейки между экспериментами?
3. В экспериментальной части для всех методик генерирования тонких слоёв указаны времена формирования этих слоёв, определенные благодаря ИК-спектральному количественному анализу для исследуемых веществ. К сожалению, в экспериментальной части не указаны характеристики полос поглощения, которые были использованы в качестве критерия сформированного тонкого слоя в каждом эксперименте.
4. Обсуждение результатов: подпись к рисунку 3.3, стр. 71: исходный спектр 1 – не указано расстояние между оптическими окнами в ячейке переменной толщины, для спектра 3 указано ошибочное расстояние между оптическими окнами - 3 мм (возможно 1 мм?). Поэтому обсуждение результатов на стр. 71 – 72 трудно сопоставить со спектрами на рисунке.
5. В качестве оптических окон в ячейке переменной толщины были использованы окна из бромида калия (преимущественно), иодида цезия и селенида цинка. Первые два материала имеют высокую гигроскопичность. Были ли попытки оценить влияние адсорбированной на поверхности оптических окон воды на процессы формирования переходного фазового состояния? В целом на механизм межмолекулярного связывания при формировании ПФС

влияет атмосферная влага? Большинство экспериментов проводилось в течении многих часов в негерметичных кюветах в неинертной атмосфере.

6. На стр. 47-48 диссертант делает вывод об относительной стабильности формирующихся ПФС, не зависящей от внутреннего давления в газо-жидкостной системе органических соединений. На сколько сильно изменяется внутреннее давление при последовательном сжатии-расширении внутреннего пространства кюветы?

Однако вышеприведенные замечания носят частный характер и не затрагивает основных выводов работы. Экспериментальные результаты достоверны и оригинальны, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Капустина Ростислава Вячеславовича на тему «Образование газо-жидкостных структур в тонких слоях некоторых органических систем» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов является завершенным исследованием, отвечающим всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пп. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №824 (в текущей ред.), а ее автор Капустин Ростислав Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(1.4.4. – Физическая химия),
Ведущий научный сотрудник
Зав. лабораторией физико-химических исследований
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук,

Кузнецова Ольга Владимировна

603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
телефон.: +7(831) 462 77 09
e-mail: olga@iomc.ras.ru

Подпись Кузнецовой О.В. заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



К.Г. Шальнова