

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Капустина Ростислава Вячеславовича «Образование газожидкостных структур в тонких слоях некоторых органических систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Сегодня известен целый ряд систем, проявляющих двойственные свойства с точки зрения описания их фазового состава. Одними из таких объектов являются сверхкритические флюиды. Исследования последних десятилетий показали, что в зависимости от условий их характеристики могут быть ближе к жидкости и газу, а поведение определяется формированием молекулярных кластеров. Образование кластеров – это также один из этапов при конденсации пересыщенного пара, и в этом отношении можно ожидать некоторых аналогий в поведении флюидов ниже и выше критической точки. Углубление понимания закономерностей формирования кластеров органических соединений на твёрдых поверхностях может поспособствовать развитию подходов к дизайну гетерогенных катализаторов. Всё это обуславливает **актуальность** темы работы и поставленных задач, а именно: разработки методик генерирования и контроля состояния систем, проявляющих свойства, присущие одновременно газам и жидкостям, и создания модели, объясняющей образование таких систем.

Основным **результатами**, обладающими **научной новизной**, полученными в работе Р.В. Капустина, являются:

- получение т.н. газожидкостных структур, наблюдавшееся при многократном сжатии и расширении насыщенных паров ряда органических растворителей в ячейке переменного давления при комнатной температуре;
- обоснование двойственной газожидкостной природы тонких слоёв органических соединений, полученных вышеуказанным образом, данными ИК-спектроскопии и электронной микроскопии.

Плёнки органических соединений в ячейке переменного давления (т.е. переменной толщины) проявляли полосы поглощения, характерные как для газа, так и для жидкости. При этом толщина ячейки была слишком малой, чтобы наблюдались полосы поглощения газовой фазы, т.е. спектры не могут быть объяснены конденсацией жидкости и суммарным сигналом от конденсата и насыщенного пара. Это приводит автора к выводу о существовании переходного фазового состояния, состоящего из молекулярных кластеров переменного состава. Такое явление неожиданно. Тем не менее, похожие спектральные характеристики в парах молекулярных газов и образование молекулярных кластеров после прохождения через сопло Лаваля наблюдали в работах (*Applied Physics B* 72 (2001) 507-513; *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 5855-5871), которые, к сожалению, не отражены диссертантом. В этом случае образование кластеров происходит вследствие охлаждения при адиабатическом расширении. Аналогичные эффекты могут иметь место и в настоящей работе.

Генерация тонких слоёв органических растворителей, которые, согласно спектральным характеристикам, одновременно проявляют свойства жидкости и газа, – это шаг, который может поспособствовать углублению представлений о двойственном фазовом поведении

флюидов ниже критической температуры, что **обуславливает научную значимость результатов исследования**. Установление особенностей поведения таких слоёв на твёрдых поверхностях может поспособствовать созданию новых подходов к активации реагентов в гетерогенных процессах, что **определяет практическую значимость результатов работы**.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 143 страницах и включает в себя введение, 5 глав, в том числе литературный обзор (глава 1), описание методики экспериментов (глава 2) и расчётов и обсуждение их результатов (главы 3-5), а также выводы и список использованной литературы. В главе 1 проанализировано современное состояние исследований т.н. переходных фазовых состояний, к коим диссертант относит тонкие слои на поверхности катализаторов и сверхкритические флюиды; отражены представления автора о межмолекулярных взаимодействиях в органических жидкостях, использовании квантовохимических расчётов и ИК-спектроскопии для описания флюидов. В главе 2 автор аргументирует выбор объектов исследования (органические растворители) и описывает подходы к генерации тонких плёнок, демонстрирующих свойства т.н. переходных фазовых состояний, и детали их экспериментального изучения методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. В главе 3 приводятся ИК-спектры тонких плёнок и обсуждаются их особенности, позволяющие утверждать, что они проявляют одновременно свойства жидкости и газа, а также обсуждаются соответствующие особенности межмолекулярных взаимодействий. В главе 4 обсуждаются изменения спектров плёнок при вакуумировании и вариации температуры, при которой формировались плёнки. В главе 5 представлены результаты квантовохимических расчётов энергий кластеров, которые, как предполагает диссертант, могут входить в состав плёнок.

При ознакомлении с работой у меня возник ряд вопросов и замечаний.

1) К сожалению, литературный обзор недостаточно структурирован; автор делает акцент на проблемах, имеющих косвенное отношение к диссертации (например, процессы личинга и концепция «коктейля» катализаторов), в то время как существующий опыт в исследованиях газофазных кластеров (*Applied Physics B* 72 (2001) 507-513; *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 5855-5871), тонких плёнок (*ChemPhysChem* 8 (2007) 2513-2519), их спектральных характеристиках – а именно это основной предмет работы – отражён не в полной мере.

С рядом рассуждений, приводимых в обзоре, я не могу согласиться. Так, на страницах 17-18 автор подробно анализирует энергетику межмолекулярных взаимодействий, вследствие которой жидкости могут быть устойчивы по отношению к процессу испарения:

«Охлаждённые и сжатые газы становятся жидкими благодаря межмолекулярным взаимодействиям, которые называют взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, или ван-дер-ваальсовыми. Энергию этого взаимодействия можно определить как теплоту испарения жидкости, а точнее – разность между температурой испарения и работой расширения одного моля газа при атмосферном давлении. Величина этого взаимодействия при температуре кипения газов составляет 1–3 кДж/моль».

Во втором предложении фрагмента описывается вычитание величин разных размерностей. В третьем предложении автор не учитывает, что мольная величина энергии ван-дер-Ваальсовых взаимодействий зависит от размера молекулы и может быть заметно больше, чем 1-3 кДж/моль в случае, к примеру, циклогексана. Далее автор утверждает, что основной вклад в энтальпию испарения вносят неклассические специфические взаимодействия, включая неклассическую водородную связь в жидких углеводородах, ссылаясь на модель, предложенную в цитируемой работе [66]. Как утверждает автор, согласно результатам [66], величина энтальпии неклассической водородной связи $\text{CH}\cdots\text{C}$ может достигать 3-10 кДж/моль. Однако этот расчёт в работе [66] напрямую следует из нетрадиционных представлений об участии пятикоординированного атома углерода в межмолекулярных взаимодействиях, отказа от стандартной модели гибридизации и предположения, что энтальпия испарения есть сумма всех энтальпий неклассических водородных/донорно-акцепторных связей (см. положения 1-5 на стр. 31-32 работы [66]). Дальнейшее использование этой модели автором приводит к фактическим ошибкам в интерпретации ИК-спектров, о которых пойдёт речь далее.

2) Не могу согласиться с интерпретацией дублета в области $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$ в жидком и газообразном тетрахлорметане как следствием изменения симметрии молекулы до C_{3v} (стр. 55-56 и 70-72). В частности, диссертантом предлагается образование кластеров $(\text{CCl}_4)_n$ в жидкой и газовой фазах из-за образования дополнительной слабой связи $\text{C}\cdots\text{Cl}$ с пятикоординированным атомом углерода. Аналогичные гипотезы о наличии неклассических водородных и галогеновых связей и искажении тетраэдрической геометрии центрального выдвигаются автором применительно к газообразным и жидким хлорсиланам (стр. 96-99). Структура тетрахлоридов элементов IV группы в различных фазах подробно изучена экспериментально (нейтронная дифракция) и теоретически (см. *The Journal of Chemical Physics* 114 (2001) 8082-8090; *Molecular Physics* 37 (1979) 1297-1304; *The Journal of Chemical Physics* 130 (2009) 064503). Отклонения от тетраэдрической симметрии вследствие изменения координационного числа центрального атома, описываемые диссертантом, неизвестны. Гипотетические экстремально короткоживущие состояния могут проявлять дополнительные характеристические полосы в ИК-спектре, но их ширина, в соответствии с принципом неопределённости, составляла бы сотни и более см^{-1} .

Ошибка в интерпретации спектра CCl_4 в области $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$ обусловлена неучётом наличия комбинационного поглощения из-за деформационных и валентных колебаний ($\nu_1+\nu_4$) вдобавок к пику валентных колебаний $\text{C}\cdots\text{Cl}$ (ν_3). Положения и интенсивности пиков дополнительно изменены вследствие резонанса Ферми (*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002) 1013-1023). Усложнение спектральной картины также может быть следствием концентрационной зависимости эффектов, обусловленных резонансом Ферми (*The Journal of Chemical Physics* 73 (1980) 3600-3606), нарушения симметрии из-за наличия нескольких изотопов хлора, ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между молекулами, которые диссертантом не обсуждаются. Аналогичное замечание касается интерпретации ИК-спектров плёнок ацетонитрила, в случае которого, как известно, дополнительная полоса к валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{N}$ в области $2260\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ также обусловлена комбинационным поглощением (*ChemPhysChem* 8 (2007) 2513-2519).

Учёт этих фактов необходим для однозначной интерпретации спектров поглощения, полученных диссертантом.

3) Обсуждая особенности межмолекулярных взаимодействий в жидком дихлорметане на стр. 74, диссертант утверждает:

«Наблюдаемые различия в изменениях спектральной картины тонкого слоя ЧХУ и ДХМ могут быть объяснены особенностями межмолекулярных взаимодействий в структуре тонкого слоя этих систем. Как уже упоминалось выше, невалентное связывание в тонком слое ДХМ существенно ослабленно из-за того, что разделение зарядов на атомах в молекуле уменьшается. Это приводит к ослаблению галогеновой связи, которая по своей природе имеет π -характер и существенно прочнее межмолекулярных σ -связей».

Большинство галогеновых связей имеет σ -характер (*Chemical Reviews* 116 (2016) 5072-5104). Межмолекулярные σ -связи, например водородные связи в димерах карбоновых кислот, зачастую прочнее, чем межмолекулярные π -связи, образующиеся, к примеру, при взаимодействии небольших ароматических систем. Поэтому непонятна ссылка автора на характер связей. Также хотелось бы отметить, что галогеновая связь в традиционном понимании между одинаковыми частицами (например, хлоралкан-хлоралкан) весьма незначительна по величине (см. данные о паре FCl – ClF ($E_{\text{св}} \approx 2$ кДж·моль⁻¹) в работе *ChemistrySelect* 5 (2020) 554-563); электронное окружение донора и акцептора прочной галогеновой связи должны сильно отличаться.

4) В главе 4 обсуждается влияние температуры, при которой происходит генерирование плёнок, и вакуумирования на спектры плёнок при комнатной температуре. Однозначной интерпретации наблюдаемых результатов поспособствовали бы а) измерение давления внутри ячейки и б) измерения ИК-спектров тонких плёнок при различных температурах. Монотонное изменение характеристик флюида с вариацией давления и температуры позволило бы исключить влияние артефактов, рассеяния на микрокаплях, неравновесности процесса формирования плёнок; увеличение температуры должно усиливать проявление газоподобных свойств системы. Отсутствие таких экспериментов является недостатком работы.

5) При вакуумировании, которое должно вести к уменьшению концентрации вещества в ячейке, напротив, уменьшается пропускание в плёнках CCl₄ в области 720-840 см⁻¹ (стр. 89-90, рис. 4.2). Автор делает единственный вывод:

«Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в тонком слое ЧХУ приводят к существенному снижению летучести вещества при обычных условиях за счёт образования кластерного слоя в системе».

Этот вывод затем повторяется в вышеуказанном п. 4. Заключение применительно к вопросу о летучести. Строго говоря, термин «летучесть» синонимичен термину «фугитивность». Фугитивность паров не изучалась в работе. По всей видимости, термин «летучесть» используется диссертантом в другом, к сожалению, нерасшифрованном значении, что затрудняет понимание вывода из работы. Уменьшение летучести в «жителейском» понимании не объясняет уменьшения пропускания в плёнках CCl₄ в области 720-840 см⁻¹ при вакуумировании системы.

6) В главе 5 с помощью методов квантовой химии рассчитаны энергии образования кластеров исследуемых молекул в газовой фазе. Автор подводит её итог следующим образом:

«Таким образом, квантовохимические расчёты... предсказывают возможность образования элементов кластерных форм с одной, двумя, тремя и большим числом связанных молекул... При этом их ИК-спектры, полученные в расчёте, соответствуют полученным экспериментально, с небольшими смещениями полос по частоте. Следует отметить, что при увеличении связанных молекул в кластере происходит рост энергии межмолекулярного взаимодействия. Это может означать, что в реальной системе, содержащей большое число молекул, может происходить существенная стабилизация основного состояния. Кроме того, одновременно с ростом энергии связывания, расчёт представляет спектральные характеристики кластеров такими же, как и для изолированных молекул».

Увеличение количества взаимодействующих молекул априори приводит к увеличению энергии межмолекулярных взаимодействий. В расчёте на одну молекулу энергия зачастую составляет менее 2 кДж/моль. В таком случае доля таких кластеров в газовой фазе должна быть слишком мала, чтобы каким-то образом отразиться на ИК-спектрах. Для подтверждения или опровержения гипотезы о существовании кластеров рассматриваемых соединений заданной структуры в экспериментальных условиях и соотнесения расчётов с ИК-спектроскопии было бы разумно оценить не только энергии связей, но и энтропии ассоциации, константы газофазного равновесия, доли кластеров и их вклад в спектральные характеристики.

Для части рассмотренных систем имеются также литературные данные о термодинамике димеризации в газовой фазе – как расчётные, так и экспериментальные (метанол, ацетон, ацетонитрил, пиридин). Диссертант мог провести анализ соответствия между собственными и литературными данными. Так, согласно литературным данным о равновесии ассоциации метанола (*The Journal of Physical Chemistry A*, 669 (2024) 6382-6391), объёмная доля димеров при давлении насыщенных паров метанола при 298.15 К составляет 0.6 %, тримеров – 0.005 %, тетрамеров – 0.002 %. Для других систем, рассматриваемых диссертантом, энергии межмолекулярных взаимодействий и доли кластеров ниже, а соответствующие сигналы в ИК-спектрах гораздо менее выражены, что ставит под вопрос применимость предложенной кластерной модели, упомянутой в положении 6, выносимом на защиту:

«Кластерная модель формирования ПФС, предложенная на основании квантовохимических расчётов в рамках методов ТФП и МП2».

7) Текст диссертации содержит много опечаток, часто встречаются нарушения согласования в числе и падеже, не всегда аккуратно оформлены рисунки. Начиная с рис. 3.10, расшифровки буквенных обозначений полос и цифровых обозначений спектров поглощения присутствуют лишь в тексте, но не в легенде рисунка, что затрудняет анализ результатов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы и отражает основные положения, выносимые на защиту. Результаты работы изложены в 8 статьях в российских и международных научных журналах (Russian Journal of Physical Chemistry A; Journal of the Serbian Chemical Society; Journal of Structural Chemistry; Structural Chemistry; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis), рекомендованных ВАК РФ, и главе книги, а также апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

Тема исследования соответствует пунктам 1 и 4 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

Заключение

Несмотря на ряд недостатков и замечаний, указанных выше, особенно в части уровня интерпретации результатов, положения, выносимые на защиту, в целом адекватны, и в этом отношении диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, в которой экспериментально продемонстрировано существование тонких слоёв, проявляющих свойства как жидкости, так и газа, состоящих из органических растворителей.

Таким образом, диссертационная работа Капустина Ростислава Вячеславовича «Образование газо-жидкостных структур в тонких слоях некоторых органических систем» по своему объёму, актуальности поставленных задач и новизне результатов **соответствует требованиям пунктов 9, 11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в ред. от 16.10.2024), а соискателю, Капустину Ростиславу Вячеславовичу, может быть присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.**

Официальный оппонент

доцент кафедры физической химии

Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанского (Приволжского) федерального университета,

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия),

(420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18)

e-mail: MilYagofarov@kpfu.ru

тел.: +7 (843) 233-74-16



Михаил Искандерович Ягофаров

