

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Капустина Ростислава Вячеславовича «Образование газо-жидкостных 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. газо-жидкостных структур, наблюдавшееся при многократном сжатии и расширении насыщенных паров ряда органических растворителей в ячейке переменного давления при комнатной температуре;

- обоснование двойственной газо-жидкостной природы тонких слоёв органических соединений, полученных вышеуказанным образом, данными ИК-спектроскопии и электронной микроскопии.

Плётки 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 Лавалья 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 СН-С 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 $760-800\text{ см}^{-1}$ в жидком и газообразном тетрахлометане как следствием изменения симметрии молекулы до C_{3v} (стр. 55-56 и 70-72). В частности, диссертантом предлагается образование кластеров $(CCl_4)_n$ в жидкой и газовой фазах из-за образования дополнительной слабой связи С-Сl 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 $760-800\text{ см}^{-1}$ обусловлена неучётом наличия комбинационного поглощения из-за деформационных и валентных колебаний ($\nu_1+\nu_4$) вдобавок к пику валентных колебаний С-Сl (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 $C\equiv N$ в области $2260-2300\text{ см}^{-1}$ 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 ослаблено 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 ($E_{св} \approx 2$ 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 «житейском» 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 бóльшим 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: MiIYagofarov@kpfu.ru
тел.: +7 (843) 233-74-16

Михаил Искандерович Ягофаров
03.02.2026

