

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Яценко Павла Ивановича

«Исследование термодинамических и кинетических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Рассматриваемая диссертационная работа Яценко П.И. посвящена изучению термодинамических и кинетических свойствах молекул йодтрифторметана CF_3I , изомеров йодгептафторпропана $n-C_3F_7I$, $i-C_3F_7I$ и изомеров йодпропана $n-C_3H_7I$, $i-C_3H_7I$. Йодсодержащие галогенированные хладоны CF_3I (Хладон 1311) и C_3F_7I (Хладон 21711) давно рассматриваются промышленностью как одни из наиболее перспективных химически активных ингибиторов горения. Эти соединения характеризуются подходящими физическими свойствами, они инертны, просты в производстве и хранении. Вместе с тем, в отличие от бром- и хлорсодержащих хладонов, большинство из которых запрещены к производству Монреальским протоколом, рассматриваемые соединения полностью безопасны для озонового слоя и обладают нулевым потенциалом глобального потепления. Однако в том числе из-за отсутствия необходимых знаний по термодинамике и кинетике этих веществ, детальный механизм ингибирования горения данными галогенированными углеродами все еще не до конца понятен. В связи с этим примененный автором комплексный подход, включающий использование как прецизионного экспериментального метода атомно резонансной абсорбционной спектроскопии, так и сочетания теоретико-расчетных методик, основанных на квантово-химических вычислениях, позволяет на высоком уровне решить поставленные задачи, которые, несомненно, актуальны и представляют фундаментальный научный и практический интерес.

Структура диссертационной работы является традиционной. Диссертация включает введение, три главы, заключение, а также список литературы из 179 наименований и приложение. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 23 таблицы с учетом приложения.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** выполнен всесторонний обзор пожаротушающих характеристик и физических свойств различных галогенированных углеродов, используемых как современные экологически чистые химически активные средства ингибирования горения и аварийного взрывоподавления. Сделан вывод, что, несмотря на долгие поиски новых пожаротушающих агентов, невозможно выделить одно вещество, полностью удовлетворяющее всем современным требованиям по безопасности, эффективности, экологичности и экономичности. Показано, что как для исходных соединений CF_3I , C_3F_7I и C_3H_7I , так и для их первичных продуктов диссоциации наблюдается явно выраженный

дефицит литературных данных по кинетическим и термодинамическим свойствам, что требует их уточнения.

Вторая глава посвящена исследованию термодинамических параметров галогенированных углеродов методами квантовой химии. В главе приводится описание приближенных методов неэмпирического решения уравнения Шредингера и уравнения электронной плотности. Представлено описание подходов, основанных на моделях теории переходного состояния и теории РРKM, используемой в данной диссертационной работе для расчета констант скоростей элементарных химических реакций.

Также в данной главе для молекул C_3F_7I и C_3H_7I представлены результаты расчета термодинамических функций, таких как энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость в диапазоне температур 200–5000 К. Все расчеты были проведены на основе предварительно выполненных квантово-химических вычислений в программе «Gaussian09», которая является общепринятым коммерческим пакетом для расчета оптимизированной геометрии молекул, полной электронной энергии, вращательных постоянных, колебательных частот и многих других характеристик молекул. В данной работе использовался B3LYP DFT функционал в сочетании с корреляционно-согласованным базисным набором Даннинга для атомов йода, включающим псевдопотенциал для учета влияния остовных электронов в тяжелых атомах *cc-pVTZ-PP* и валентным базисным набором Попла, дополненным поляризационными функциями *p*-типа для атомов водорода и *d*-типа для атомов углерода и фтора *6-311G***. В главе был выполнен анализ точности полученных расчетов, по результатам которого максимальную величину погрешности в энергиях решено оценивать как не превышающую ± 12 - 16 кДж/моль, и проведено сопоставление результатов расчета с экспериментальными литературными данными.

В конце главы была проведена процедура аппроксимации полученных термодинамических функций в виде стандартного семи-параметрического полинома NASA и представлен расчет энтальпии реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I и C_3H_7I . Заключение, что энергетически наиболее выгодными являются состояния обоих веществ в виде изомеров *i*- C_3F_7I и *i*- C_3H_7I . Также отмечено, что реакция радикальной диссоциации является безбарьерной, но в молекуле *n*- C_3H_7I присутствует дополнительный канал диссоциации, протекающий через переходный комплекс с образованием продуктов HI и C_3H_6 . Этот канал не наблюдается во фторсодержащих соединениях.

В **Третьей главе** изложена методика проведения ударно-трубного эксперимента и теоретические основы метода атомно резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), подробно описаны результаты экспериментальных измерений на установке «НЕФРИТ» ОИВТ РАН. Были рассмотрены и проанализированы все возможные экспериментальные неопределенности, которые могли возникнуть как в ходе подготовки проведения экспериментов, так и в ходе непосредственных измерений абсорбционных профилей атомарного йода и последующего их пересчета в соответствующие концентрационные профили. Можно отметить, что метод АРАС, основанный на регистрации проходящего через исследуемое вещество излучения, является уникальным по точности и чувствительности и позволяет регистрировать концентрацию атомов йода порядка 10^{12} молекул/см³.

После выполнения необходимых калибровочных процедур, которые также подробно описаны в данной главе, были представлены данные по кинетике мономолекулярной

диссоциации йодсодержащих хладонов CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Экспериментальное определение константы скорости диссоциации CF_3I было выполнено за падающими и отраженными ударными волнами в диапазоне температур 950–1200 К, давлений 2.0–3.0 бар. Константа скорости диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ измерена при температуре от 800 до 1200 К и давлении от 0.6 до 8.3 бар, а константа скорости диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ – при температуре от 830 до 1230 К, давлении 2.6–4.0 бар. По результатам всех измерений представлены Аррениусовские зависимости констант скоростей в предположении первого и второго порядка по давлению, а также указана энергия активации.

Далее в главе для тех же соединений выполнен теоретический РРKM расчет констант скоростей в широком диапазоне термодинамических параметров и проведено кинетическое моделирование. Переходная область по давлению была оценена по модели Трое. Результаты расчетов сопоставлялись как с полученными экспериментальными результатами, так и с имеющимися литературными данными. Была продемонстрирована хорошая согласованность рассмотренных величин. Как итог было определено, что константа скорости диссоциации CF_3I в экспериментальном диапазоне температур и давлений находится в переходной области по давлению, а константы $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ лежат близко к пределу высоких давлений, но все же зависимость от него все еще остается значимой.

В конце главы проведено обобщение полученных в диссертационной работе кинетических свойства всех йодсодержащих хладонов гомологических рядов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ и $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$. На основе представленного анализа показаны общие закономерности в энергетике С-I связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов водорода или фтора.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Научная новизна диссертационного исследования не вызывает вопросов. Большая часть представленных результатов получена впервые или значительно расширяет и улучшает имеющиеся литературные представления. Среди наиболее важных результатов можно отметить:

1. Впервые рассчитанные в широком диапазоне температур термодинамические характеристики молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ такие как энтальпия образования, энтропия, изобарная теплоемкость. Для молекул $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ термодинамические характеристики были уточнены при помощи квантово-химического расчета на более высоком, чем ранее, уровне теории.

2. Определена термохимия реакций диссоциации и изомеризации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, а также впервые рассчитана константа равновесия в реакциях их изомеризации.

3. Расширен диапазон температур и давлений, в котором константа скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I определена посредством прямых экспериментальных измерений. Впервые посредством прямых измерений определены константы скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в широком диапазоне температур при различном давлении.

4. Для молекулы CF_3I на основе теории РРKM уточнены значения константы скорости диссоциации в пределе высоких и низких давлений, а также в переходной области. Для молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ расчеты констант скоростей диссоциации на основе теории РРKM проведены впервые в широком диапазоне термодинамических параметров.

5. Выявлены общие закономерности рядов $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$ в энергетике C-I связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов существенна. Определенные свойства молекул йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептофторпропана $n-C_3F_7I$, 2-йодгептофторпропана $i-C_3F_7I$ и 1-йодпропана $n-C_3H_7I$, 2-йодпропана $i-C_3H_7I$ являются фундаментальными характеристиками данных соединений и могут быть использованы для широкого класса теоретических и прикладных задач. Без знаний термодинамических и кинетических свойств хладонов невозможно безопасное применение этих веществ в качестве агентов пожаротушения и взрывоподавления, поскольку детальный вклад теплового и химического механизма ингибирования процессов горения будет оставаться неопределенным. Знания полученных констант скоростей элементарных химических реакций, вместе со знанием определенных величин энтальпии образования, энтропии и изобарной теплоемкости могут быть использованы НИИ противопожарной обороны (ФГБУ ВНИИПО МЧС России), Институтом химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН и другими научно-производственными предприятиями для разработки достоверных химико-кинетических моделей, описывающих параметры горения и тушения очагов пожаров с помощью йодсодержащих соединений.

Диссертация написана грамотным научным языком, с использованием терминологии, используемой в затронутых областях научных исследований. **Достоверность** результатов подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и теоретических данных, а также согласием с имеющимися литературными сведениями, что является неоспоримым достоинством работы. Основные результаты работы изложены в 5 публикациях в ведущих научных изданиях, индексируемых в базах данных «Web of Science», «Scopus» и рекомендованных ВАК. Совокупность публикаций в полной мере отражает все представленные в диссертации материалы. Соискатель в тексте диссертации ссылается на авторов и источники заимствования отдельных результатов в соответствии со списком литературы. Некорректные заимствования в диссертации отсутствуют. **Значимость обсуждений и выводов** в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и достаточным количеством личных выступлений автора диссертации на российских и международных научных конференциях.

Как и в любой оригинальной научной работе, в этой можно отметить несколько **дискуссионных вопросов и замечаний**, по большей части связанных с техническим оформлением и опечатками:

1. Обзор литературы может выглядеть избыточным. В диссертационной работе слишком подробно представлены характеристики различных галогеносодержащих соединений, термодинамика и кинетика которых не рассматривается далее. Эта, безусловно полезная с точки зрения общих знаний информация, могла быть представлена в приложении.
2. Вещество C_3F_7I представлено в диссертации в двух различных наименованиях: йодгептафторпропан и гептафторйодпропан. Следовало придерживаться единой номенклатуры названий.
3. Константы скорости диссоциации всех соединений в переходной области по давлению аппроксимированы по модели Трое с постоянным фактором центрального уширения F_c . Этот коэффициент, несомненно, позволяет описать всю переходную область в широком диапазоне термодинамических параметров. Тем не менее, современные программные

комплексы (н-р «Chemkin», «OpenSMOKE»), выполняющие кинетическое моделирование, используют три коэффициента (T^* , T^{**} , T^{***}) для описания переходной области по давлению. Не лишним было бы дать для справки и эти коэффициенты, или прокомментировать их взаимосвязь, чтобы читателю были проще самостоятельно внедрить полученные данные в современные кинетические механизмы.

4. При расчете стандартной энтальпии образования методом атомизации для всех исследуемых соединений необходимы коэффициенты термокоррекции. В диссертации указано, что эти коэффициенты заимствуются либо из литературных данных, либо определяются самостоятельно на основании квантово-химического расчета. В данном случае использовались литературные значения, но мотивация такого выбора в диссертации не прокомментирована и остается неясной.

5. Оптимизированная геометрия молекул, полученная в ходе квантово-химических вычислений, представлена в диссертации только для исходных соединений $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, хотя очевидно, что она была рассчитана и для продуктов реакций диссоциации и изомеризации. Эти данные также полезно было бы представить в каком-либо виде.

Тем не менее, отмеченные замечания и мелкие недостатки не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований.

На основании всего вышесказанного можно сделать **закключение** о том, диссертация «Исследование термодинамических и кинетических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне результатов и остальным установленным критериям, полностью соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор Яценко Павел Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН)

д.ф.-м.н. Власов Павел Александрович

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, +7 (495) 939 73 96, iz@chph.ras.ru

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН к.ф.м.н.

Ларичев Михаил Николаевич

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корпус 1, Е7 (495) 939 72 09, mlarichev@chph.ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН) 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4. +7 499 137 29 51, icp@chph.ras.ru