тольяттинский государственный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
(ТГУ)

ОКПО 55914968
ОГРН 1036300997567
ИНН 6320013673
КПП 632401001

Белорусская ул., 14, г. Тольятти,
Самарская обл., 445020
Телефоны: (8482) 44-94-44, 44-94-24
Факс (8482) 37-85-89
E-mail: office@tltsu.ru
https://www.tltsu.ru

07. 09. 2023 № 028889
на № _____ от _____

443100, ул. Молодогвардейская, 244.
Главный корпус. Самарский государственный технический университет. Учёному секретарю диссертационного совета 24.2.377.01 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.т.н. Шайкина Александра Петровича
на диссертацию Красноухова Владислава Сергеевича
«Кинетика и механизмы реакций $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$ в экстремальных условиях»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.17.
«Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Актуальность работы

Представленная диссертационная работа Красноухова Владислава Сергеевича посвящена теоретическому исследованию механизмов и кинетики реакций с соединениями углеродной группы таблицы Менделеева $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$ в экстремальных условиях. Бесспорно, что реакции ведущие к образованию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) наиболее важные из рассматриваемых в диссертации, поскольку ПАУ весьма широко распространены как на Земле, так и в космическом пространстве как показывают недавние наблюдения, проводимые с помощью радиотелескопов, а также космическими астероидными миссиями объектов, таких как, например, Рюгу или Стеинс. В земных условиях широкий спектр соединений ПАУ образуется при сжигании углеводородных топлив в различных энергогенерирующих установках, а также природных пожаров. На первом этапе в реакциях образуются простейшие основные одно- и двукольцевые ароматические соединения, такие как бензол, инден и нафталин. На последующих стадиях ПАУ могут расти в размерах в ходе рекомбинационных процессов укрупняясь вплоть до наноразмерных образований. В дальнейшем они коагулируют между собой формируя частицы сажи, которые загрязняют нашу среду обитания и неблагоприятно действуют на живые организмы включая человеческий. Реакции простейших углеводородных радикалов с водородными соединениями кремния и германия позволят больше узнать о реакционных способностях полуметаллов, также позволят продвигать аналогичные исследования механизмов в биохимии. Данные о механизмах и кинетике реакций

представленных гидридов в экстремальных условиях не были полны, а потому изучение таких реакций в экстремальных условиях ведет к лучшему пониманию реакционной способности систем подгруппы углерода.

Экспериментальные исследования углеводородных реакций требуют теоретических обоснований образования тех или иных продуктов, а также описания путей их формирования, что наиболее востребовано в условиях высоких температур и давлений. Теоретическое изучение кинетики поверхностей потенциальной энергии реакций позволяет определять феноменологические константы скорости различных преобразований на пути реакции вплоть до продуктов. С учетом вышеизложенного актуальность темы диссертации Красноухова В.С. не вызывает сомнений.

Общая характеристика и основные результаты

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 194 наименований, изложена на 137 страницах, содержит 27иллюстраций и 6 таблиц.

Изложение диссертационной работы подчинено решению поставленных задач. Каждая из глав посвящена исследованию реакций как с углеводородными соединениями, так и с более тяжелыми водородными соединениями подгруппы углерода с подробным анализом результатов по каждой из реакций. Содержание диссертационной работы логично разделено на главы, соответствующие описанным в теме реакциям, делающее ознакомление удобным.

В работе представлен ряд новых научных результатов, которые были получены автором. Содержание диссертационной работы:

Во введении обосновывается актуальность исследуемой темы и формулируются цели работы и задачи. Отображена научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положение, выносимые на защиту и приводятся сведения об апробации работы, а также о публикациях автора.

В первой главе представлен литературный обзор по теме работы, где описываются теоретические методы квантовой химии, используемые для вычисления энергий и геометрий для построения поверхности потенциальной энергии реакции, а также кинетики, основанной на полученных расчетных данных для составления полной картины механизма реакции.

Во второй главе описаны результаты реакций CH + SiH_4/GeH_4. Была получена подробная схема реакции образования силена (H_2SiCH_2) и метилгермилена ($HGeCH_3$) как основных продуктов на основе вычислительных данных уточненных энергий промежуточных и переходных состояний, а также представлены коэффициенты ветвления для всех продуктов реакции.

В третьей главе описаны результаты исследования реакций радикалов пропаргила C_3H и и бензила C_7H_7 с бензилом. Было показано, что взаимодействие радикалов бензила и пропаргила ведет непосредственно к образованию бициклических продуктов, в том числе к нафталину ($C_{10}H_8$). Результаты кинетических исследований показали, что при низких температурах горения происходит стабилизация реакции в начальных комплексах $C_{10}H_{10}$. При увеличении температуры растет преимущество безбарьерного образования моноциклических продуктов, а также небольшого числа бициклических продуктов. Также

в работе приведен расчет констант скорости образования наиболее вероятных бициклических продуктов – метилениданилов – в условиях низких давлений, что подтвердило ослабление стабилизации реакции в начальных комплексах при уменьшении давления.

Также была рассмотрена реакция саморекомбинации радикалов бензила. Результаты комбинированных экспериментальных и теоретических исследований показали, что предыдущие данные о выходе антрацена являются неточными. Совместное экспериментальное и теоретическое рассмотрение образование антрацена в такой реакции показало, что существует дополнительный путь реакции через образование триплетного интермедиата, который увеличивает относительный выход антрацена.

В четвертой главе описаны механизмы и кинетика реакций метила и инденила с циклопентадиенилом. Реакция C_5H_5 + CH_3 была подвержена серьезной переработке, где было показано, что основные пути реакции сходятся на более выгодном изомере, который в дальнейшем может быть преобразован как в бензол, так и в фульвен. Результатом исследования данной реакции являлось изучения выходов двух продуктов в условиях горения.

Также был впервые получен механизм реакции C_5H_5 + C_9H_7. Результатом данного взаимодействия радикалов являлось образование трициклических продуктов фенантрена, антрацена и бензоазулена, а также трехкольцевого бензофульвалена. Кинетические вычисления реакции показали, что образование фенантрена является наиболее выгодным при малых температурах горения, однако при увеличении температуры реакционная система увеличивает энтропию, что ведет к образованию бензофульвалена.

Научная новизна

Приведенные результаты в диссертационной работе обладают несомненной новизной. Наиболее важные из них:

1. Выявлены механизмы реакции метилидинового радикала с силаном и германом, которые ранее не были изучены. Были построены поверхности потенциальных энергий, включающие в себя основные реакционные пути взаимодействий метилидиновго радикала с силаном и германом. Также были вычислены коэффициенты ветвления для основных первичных продуктов реакции.

2. Построена модель реакции бензила и пропаргила, результатом которой является образование моноциклических и бициклических продуктов. На основе полученных данных описана кинетика образования наиболее выгодных продуктов как в условиях горения, так и в условиях низких давлений, присущих оболочкам звезд АВГ.

3. Получен механизм реакции радикалов циклопентадиенила и метила. Рассчитанные уточненные энергии и геометрии продуктов, промежуточных и переходных состояний позволили построить целостную картину ППЭ реакции, на основе которой описана рассчитаны константы скорости образования основных продуктов реакции – бензола и фульвена. Также впервые был предложен механизм образования трехкольцевых продуктов реакции радикалов инденила и циклопентадиенила. Кинетические исследования реакции позволили определить наиболее вероятные реакционные каналы и продукты при температурах горения.

Достоверность научных результатов и выводов, значимость для науки

Достоверность полученных в работе результатов основана на проведенном Красноуховым В.С. анализе различного числа международных и российских библиографических источников по исследуемой теме, а также использовании современных методов вычислительной квантовой химии для расчета энергий, геометрий, колебательных частот, а также констант скоростей реакций. Теоретические результаты автора были сопоставлены с экспериментальными данными (химический микрореактор, вакуумные камеры со скрещенными молекулярными пучками). Тем самым использование современных методов теоретических расчетов с экспериментальным согласованием позволяет считать результаты достоверными, а выводы обоснованными и состоятельными. Исследуемые реакции $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$ с полученными в ходе исследования данными, такими как энергии и колебательные частоты, а также коэффициенты ветвления реагентов продуктов, промежуточных и переходных состояний будут использоваться для пополнения баз данных кинетических констант реакций в экстремальных условиях.

Материалы диссертации в достаточной степени апробированы на научно-технических конференциях в течении 6 лет, освещены в научных публикациях. По теме диссертации в течении 7 лет опубликовано 27 научных работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 9 статей в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science , 14 - в сборниках материалов различного видов конференций.

Диссертация и автореферат написаны доступным технически грамотным языком. Содержание диссертации достаточно полно, подробно и ясно раскрывает постановку, методы и результаты решения поставленных и рассмотренных задач. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации и соответствуют научной специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

. Оформление диссертации и автореферата в основном соответствует существующим требованиям.

Замечания и недостатки работы

1. Отсутствуют выводы по материалам первой главы. В связи с этим не ясно на основании чего сформулированы основные задачи исследования.
2. Автор приводит в работе сравнение прямых экспериментальных результатов и теоретических расчетов относительно механизмов $CH + SiH_4/GeH_4$ и $C_7H_7 + C_7H_7$. Однако аналогичным подтверждением достоверности могут являться и косвенные сравнения с экспериментами. Интересно было бы увидеть сравнения усложненных теоретических расчетов с аналогичными экспериментами меньших систем в самой работе для лучшего понимания.
3. В диссертационной работе содержится большое количество поверхностей потенциальной энергии систем крупных радикалов, которые подразумевают большое содержание гораздо большего количества возможных изомеров. Ограниченное количество изомеров и путей реакции в основном объясняется выбором наиболее выгодных продуктов и путей к ним, однако в тексте работы не везде пояснено такое ограничение.

4. Текст диссертации содержит небольшое количество синтаксических, грамматических, смысловых ошибок, а также «жаргонизмов», которые затрудняют понимание диссертационной работы. Приведем пример: «…что в пределах полной рандомизации внутримолекулярной энергии в условиях одиночного столкновения потеря атомарного водорода представляет собой почти исключительный канал…» (стр. 47).

5. Встречаются и описки. Например, стр. 13 диссертации «…диссертация состоит из 3 глав.. 13 стр. диссертации

Заключение

Указанные недостатки не снижают общей ценности диссертации Красноухова В.С. Работы выполнена на достаточно высоком уровне, является завершенным научным трудом, оформлена согласно требованиям, содержит новые научные знания, а автореферат полностью отражает содержание диссертации. Считаю, что диссертационная работа Красноухова Владислава Сергеевича на тему «Кинетика и механизмы реакций $CH+SiH_4/GeH_4$, $C_7H_7+C_3H_3/C_7H_7$, $C_5H_5+CH_3/C_9H_7$ в экстремальных условиях» соответствует научной специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» и отвечает критериям п.9-11 и пп. 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а автор Красноухов Владислав Сергеевич заслуживается присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
Советник при ректорате федерального государственного бюджетного образовательного учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет», профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления», доктор технических наук, профессор (2.5.15 (05.07.05) Тепловые, электроракетные двигатели и энергетические установки летательных аппаратов)

_____ Шайкин Александр Петрович

Дата: «06» сентября 2023 г

Федеральное государственное бюджетное образовательного учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет»
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14
Тел.: +79278970328; E-mail: a_shajkin@mail.ru

Сведения и подпись А.П. Шайкина удостоверяю,
Ученый секретарь ТГУ Адаевская Татьяна Ивановна

МП