

УВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
химической кинетики и горения им. В.В.  
Воеводского Сибирского отделения Российской  
академии наук, доктор химических наук



А.А. Онищук

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

#### **Актуальность темы диссертационного исследования**

Одним из важных классов химических соединений являются галогенированные углеводороды, которые находят широкое применение в различных областях промышленности и человеческой деятельности. Объемы мирового производства этих веществ составляют тысячи тонн в год. Ввиду их достаточно высокой стабильности и инертности они применяются в качестве хладагентов, растворителей, химического сырья в синтезе бром-, хлор- и фторорганических соединений, а также в качестве пожаротушающих средств. Благодаря специфическим физико-химическим свойствам они эффективны не только для объемного или поверхностного тушения небольших пожаров, но и в качестве флегматизаторов взрывоопасных смесей. Поэтому их используют для противопожарной защиты различного электрооборудования, стратегически важных объектов, воздушного и морского транспорта. Однако ввиду озоноразрушающего эффекта многие галогенированные углеводороды с 1994 года запрещено производить развитым странам, подписавшим Монреальский протокол. Поэтому во всем мире ведется поиск новых эффективных и в то же время экологически чистых средств пожаротушения. Среди

наиболее перспективных химически активных ингибиторов горения рассматриваются йодсодержащие углеводороды, такие как  $\text{CF}_3\text{I}$  (Хладон 1311) и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  (Хладон 217I1). На современном уровне для научного обоснования применимости различных пожаротушащих средств необходимо знание термодинамических свойств таких соединений, а также информация о механизме и кинетике химических превращения данного класса ингибиторов в условиях, близких к условиям в очаге пожара. В связи с этим определение констант скорости элементарных химических процессов и кинетически важных реакционных путей с использованием точных современных экспериментальных и расчетных квантово-химических методов является актуальной и значимой научной проблемой и представляет фундаментальный научный и практический интерес.

### **Степень обоснованности научных положений, достоверность результатов и выводов соискателя, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обусловлена использованием современного прецизионного экспериментального метода - атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), позволяющего производить очень точные измерения констант скоростей элементарных реакций, а также грамотного использования современных расчетных методик и программных пакетов, взаимной согласованностью экспериментальных данных и результатов теоретических расчётов, согласием полученных результатов с имеющимися литературными данными. Значимость представленных в диссертационной работе выводов признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и обсуждением полученных результатов на российских и международных конференциях. Можно обратить внимание, что полученные результаты по кинетике диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  включены в базу данных Национального института стандартов и технологий США (NIST), что подтверждает их высокую научную значимость.

### **Научная новизна диссертационного исследования**

Наиболее важными результатами диссертационного исследования П.И. Яценко можно считать следующие:

1. Впервые методами квантовой химии рассчитаны важнейшие термодинамические характеристики молекул  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , а для  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  проведено их уточнение в широком диапазоне температур.

2. Экспериментально измерена константа скорости мономолекулярного распада  $\text{CF}_3\text{I}$  в более широком диапазоне температур и давлений, чем это было известно ранее.
3. Впервые экспериментально измерена константа скорости мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур при различном давлении.
4. Существенно расширен диапазон температур и давлений для константы скорости мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  по сравнению с имевшимися в литературе данными.
5. Для молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  на основе теории РПКМ (Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса) уточнены значения константы скорости мономолекулярной диссоциации в пределе высоких и низких давлений, а также в переходной области.
6. Впервые на основе теории РПКМ рассчитана константа скорости мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур и давлений ( $T = 300\text{--}3000\text{ K}$ ,  $p = 10^{-4}\text{--}10^2\text{ бар}$ ). Определены значения константы скорости в пределе высоких и низких давлений.
7. Впервые на основе теории РПКМ рассчитана константа скорости мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур и давлений ( $T = 300\text{--}3000\text{ K}$ ,  $p = 10^{-4}\text{--}10^2\text{ бар}$ ). Определены значения константы скорости в пределе высоких и низких давлений.
8. На основе анализа поверхности потенциальной энергии и термодинамических данных 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 изомеризации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  при нормальных условиях.
9. На основе анализа полученных автором данных, а также имеющихся литературных сведений по кинетике мономолекулярного превращения молекул гомологических рядов  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$  показаны общие закономерности в энергетике  $\text{C-I}$  связи и зависимости констант скоростей реакций диссоциации в зависимости от давления, структуры молекул, степени замещения атомов водорода фтором и др.

### **Общая характеристика и содержание работы**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 179 наименований, а также приложения. Работа изложена на 135 страницах, содержит 31 рисунок и 23 таблицы.

**Во введении** дано обоснование актуальности темы исследований диссертационной работы, освещена степень разработанности этой области, сформулированы цели и задачи

исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен всесторонний обзор пожаротушащих характеристик и физических свойств различных галогенированных углеродов, используемых как современные экологически чистые химически активные ингибиторы горения и флегматизаторы. На основании анализа литературы сделано заключение, что в настоящее время нет ни одного универсального пламегасителя, который бы удовлетворял всем современным требованиям по эффективности, экологичности и стоимости его производства. Также проведенный анализ литературы показал, что в настоящее время отсутствуют надежные данные по кинетике мономолекулярного превращения и термодинамическим параметрам для йодсодержащих галогенуглеродов, таких как  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ .

**Во второй главе** описаны приближенные методы неэмпирического решения уравнения Шредингера и уравнения электронной плотности, а также подходы, использующие теорию переходного состояния и теорию РРKM, которые были применены в данной диссертационной работе для расчета констант скоростей элементарных химических реакций.

В этой же главе представлены результаты расчета энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ . Для квантово-химических вычислений исходных молекул, переходных комплексов и первичных продуктов реакций диссоциации и изомеризации использовался Gaussian09. Оптимизация геометрии, расчет полной электронной энергии, вращательных постоянных, колебательных частот и некоторых других параметров проводился на основе теории функционала электронной плотности с B3LYP функционалом в сочетании с корреляционно-согласованным валентным поляризационным базисным набором для атомов йода, включающим псевдопотенциал для учета влияния основных электронов в тяжелых атомах *cc-pVTZ-PP* и валентным базисным набором, дополненным поляризационными функциями *p*-типа для атомов водорода и *d*-типа для атомов углерода и фтора *6-311G\*\**. Проведена оценка точности расчетов энтальпий образования и энтальпий реакций йодсодержащих соединений, составляющая не хуже  $\pm 12-16$  кДж/моль, а также выполнена аппроксимация вычисленных термодинамических параметров исследуемых соединений в стандартном полиномиальном виде. Построены схематические диаграммы поверхностей потенциальной энергии и выполнен анализ возможных путей реакций диссоциации и изомеризации молекул  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , согласно которому наиболее выгодным энергетическим состоянием  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  является разветвленная изомерная форма этих молекул.

**В третьей главе** описана ударно-трубная методика с регистрацией кинетики превращения  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  с помощью атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС). Данная методика является уникальной в плане высокой селективности детектирования продуктов превращения исследуемых соединений, а также точности измерения временной зависимости концентрации продуктов превращения исследуемых веществ от времени в условиях высокотемпературных процессов в ударных трубах. Высока точность кинетических измерений была обеспечена путем проведения тщательных калибровочных экспериментов в смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  (0.063-8 ppm) в Ar за падающей и отраженной ударными волнами в диапазоне температур 1300–2000 К и давлений 0.27-3.2 бар, а также оценке возможных экспериментальных ошибок, составляющих не более 12–15%. Результаты определения константы скорости диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$ , полученные за падающими и отраженными ударными волнами в диапазоне температур 950–1200 К при давлениях 2.0–3.0 бар и относительной концентрации  $\text{CF}_3\text{I}$  в Ar от 1 до 4 ppm показали прекрасное совпадение расчетных значений, как с собственными экспериментальными данными, так и с данными из литературы. Также было подтверждено, что константа скорости диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  лежит в переходной области по давлению во всем исследованном диапазоне температур. Результаты исследования кинетики мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в Ar за падающими и за отраженными ударными волнами при температурах от 800–830 до 1200–1230 К и давлениях от 0.6–2.6 до 4.0–8.3 бар позволили определить константы скорости первого и второго порядка для этих соединений, включая значения констант скоростей в пределах низкого и высокого давления, а также коэффициент центрального уширения.

В конце третьей главы проведено обобщение полученных в диссертационной работе кинетических свойства йодсодержащих веществ с имеющимися литературными данными по константам скорости диссоциации линейных молекул гомологических рядов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$  и  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  в интервале температур 650–1450 К. Это обобщение позволило установить, что константы скорости диссоциации обоих гомологических рядов показывают очень близкие значения скорости их радикального распада, т. е. скорость разрыва С-И связи практически не зависит от наличия атомов фтора в этих молекулах. Также было показано, что с ростом числа атомов в молекуле, константа скорости разрыва С-И связи слабо увеличивается, а энергия активации уменьшается. Увеличение размера молекулы приближает к пределу высоких давлений в обоих гомологических рядах, а нефторированные представители лежат дальше от предела высоких давлений, чем аналогичные фторзамещенные соединения.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Термодинамические и кинетические характеристики молекул йодтрифторметана  $\text{CF}_3\text{I}$ , 1-йодгептофторпропана  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , 2-йодгептофторпропана  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и 1-йодпропана  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , 2-йодпропана  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  являются фундаментальными свойствами данных соединений и необходимы для широкого класса теоретических и прикладных задач. В частности, знание констант скоростей элементарных реакций, вместе со знанием величин энтальпии образования, энтропии и изобарной теплоемкости необходимо для разработки достоверных химико-кинетических моделей, описывающих параметры горения и тушения очагов пожаров с помощью йодсодержащих соединений. Полученные результаты могут быть применены для расширения базы данных по термодинамическим свойствам веществ в Объединённом институте высоких температур (ОИВТ РАН), Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского (ИХКГ СО РАН) и в прочих научно-производственных предприятиях. Результаты диссертационной работы по кинетике диссоциации йодтрифторметана  $\text{CF}_3\text{I}$  в данный момент уже используются Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) в собственной базе данных химической кинетики.

### **Дискуссионные вопросы и замечания по диссертационной работе**

Диссертационная работа П.И. Яценко представляет собой законченное научное исследование, выполненное в рамках важного научного направления. В целом диссертационная работа изложена ясно, хорошо оформлена, но имеется несколько замечаний, связанных в основном с техническим оформлением рисунков и опечатками, а именно:

1. В обзоре литературы отсутствуют некоторые ссылки на статьи, в которых численно и экспериментально изучалось влияние добавок  $\text{CF}_3\text{I}$  на процессы горения метана и диметилового эфира, а именно на работу Бабушка (Babushok V. et al Combust. Flame 107 (1996) 351–367.), а также на работу Князькова (Knyazkov D.A. et al Proceedings of the Combustion Institute 37 (2019) 4267-4275.).
2. На странице 8 в коммерческом названии перфторированного кетона  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})(\text{CF}(\text{CF}_3))_2$  допущена опечатка, корректное название которого - Novac1230.
3. На странице 19 приведена фраза, содержащая текст "...гидрида фтора и брома...", корректно было бы указать "...фтороводорода и бромоводорода...".
4. На ряде рисунков (3.10, 3.13, 3.14, 3.19, 3.23, 3.25, 3.26) подписи данных в легенде и подрисуночном тексте выполнены на английском, в то время как в основном тексте с описанием приведенных на этих рисунках данных - на русском. Следовало бы все

подписи сделать однообразно, на русском языке, как этого требуют правила оформления диссертаций.

5. В диссертации приведены данные экспериментальных исследований кинетики превращения  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , в то время как квантово-химические расчеты термодинамики и кинетики также проводились и для  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ . Из текста диссертации неясно, почему не проводились эксперименты в ударной трубе для  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ .

Отмеченные замечания и мелкие недостатки не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований.

#### **Отражение результатов в публикациях и автореферате**

Публикации и автореферат по теме диссертации отражают основные результаты исследований соискателя. Результаты научной работы соискателя опубликованы в 11 печатных работах, включая 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, из которых 4 индексируются в системах цитирования Scopus и Web of Science. Работа апробирована на 7 всероссийских и международных конференциях. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

#### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

На основании всего вышесказанного можно сделать **заключение** о том, что диссертационная работа Яценко Павла Ивановича является законченным научным трудом, имеющим важное научное и практическое применение, в котором представлены новые экспериментальные и теоретические данные по термодинамике и кинетике мономолекулярной диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ . Основные результаты работы изложены в 5 публикациях в ведущих научных изданиях, индексируемых «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. Соискатель отмечает в диссертации результаты, полученные им лично и в соавторстве, в ссылках на свои публикации, указанные в списке литературы. Материалы диссертации были всесторонне представлены на различных международных и российских научных конференциях.

Таким образом, 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, 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.

Диссертация была обсуждена и одобрена на 20-ом семинаре по горению и аэрозолям ИХКГ СО РАН 16 ноября 2021 г.

Отзыв подготовил:

Кандидат химических наук (01.04.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»), заведующий лабораторией кинетики процессов горения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)



Шмаков Андрей Геннадьевич

Адрес служебный: 630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3;  
тел.: (383)333-33-46, (383)330-45-54; shmakov@kinetics.nsc.ru

Дата: «16» ноября 2021 г.

Подпись Шмакова А.Г. заверяю:  
Ученый секретарь ИХКГ СО РАН  
кандидат физико-математических наук



А. П. Пыррева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3  
(383) 330-91-50; referent@kinetics.nsc.ru  
www.kinetics.nsc.ru