

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Засимова Павла Валерьевича

«Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений некоторых астрохимически важных молекул C_2 и их комплексов при криогенных температурах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Представленная работа посвящена экспериментальному изучению радиационно-химических превращений C_2 -углеводородов и ряда их кислородсодержащих производных в условиях низкотемпературной матричной изоляции с детектированием стабилизированных в матрице интермедиатов методами ИК и ЭПР спектроскопии и с привлечением квантовохимических расчетов для интерпретации экспериментальных данных. Такие исследования представляют собой одно из самых интересных современных приложений специализированных методов химии высоких энергий для решения представляющих общий интерес задач, и направлены в том числе на понимание механизмов астрохимического синтеза сложных биологически важных органических молекул из элементарных кирпичиков, позволяя значительно глубже заглянуть в детали молекулярных превращений по сравнению с методами, основанными на анализе только конечных продуктов холодного радиационно-индуцированного синтеза. Своевременность и востребованность предпринятого в диссертации исследования не вызывают никаких сомнений, а огромный опыт и уникальная экспериментальная база коллектива, в котором работает автор, гарантируют корректность выбранных методов и подходов.

В работе проведен значительный объем экспериментальных исследований и предложена убедительная интерпретация их результатов. Считаю, что автор вполне продемонстрировал свою квалификацию во всех ключевых аспектах современного физико-химического исследования. Работа весьма логично поставлена и выполнена, хорошо опубликована и апробирована. Из множества полученных в работе результатов я бы хотел особо выделить наблюдение о том, что в радиационно-индуцированных процессах в холодных матрицах углеродный остов в изолированной молекуле ацетилен преимущественно остается нетронутым, в комплексах с водой – разрывается, а в комплексах с монооксидом углерода – удлиняется до трехуглеродного. Таким образом, в данном случае имеется полный набор хорошо оформленных возможностей для манипуляции с молекулой. Такая определенность в радиационной химии с ее очень сложными многостадийными каскадами процессов появляется весьма нечасто. После изучения автореферата у меня появились следующие вопросы:

- Полученные в работе радиационно-химические выходы расщепления ацетилен, этилен и этан соотносятся примерно как 1:2:3. Можно ли связать это просто с числом присутствующих в молекуле атомов водорода и сказать, что каждый атом водорода – «слабое место», а вероятности реакции на молекулу в Ваших условиях достаточно малы, чтобы такие возможные каналы по C–H связям работали независимо и давали аддитивный эффект, или все сложнее?

- По представленным данным, из этана практически не образуется метильных радикалов, и вообще не образуется продуктов разрыва C–C связей в изолированных C_2 -углеводородах. Это следствие клеточного эффекта жесткой матрицы? Насколько подвижны атомы водорода в таких условиях, и могут ли они уходить от своих материнских молекул?

- Протонные каналы в Ваших схемах появляются только в реакции (28), депротонирование катион-радикала ацетальдегида на матрицу. В остальном все процессы дегидрирования в представленных схемах идут через атомы водорода или молекулярный водород. Это связано со слишком высокими скоростями реакций с участием протонов, которые в результате не попадают во временное окно Ваших экспериментальных методов и могут регистрироваться только в стабилизированном на благородном газе виде, или действительно практически все процессы дегидрирования в изучаемых системах идут через атомарный/молекулярный канал?

Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных международных физико-химических журналах и неоднократно докладывались на конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений некоторых астрохимически важных молекул C_2 и их комплексов при криогенных температурах» соответствует критериям, определенным пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор – Засимов Павел Валерьевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.



Стась Дмитрий Владимирович,
К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Телефон (раб.): +7 (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru

08 декабря 2022 г.

Подпись Стась Д.В. удостоверяю



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
к.ф.-м.н.
Пыряева А.П.