

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Засимова Павла Валерьевича
на тему: «Экспериментальное моделирование радиационно-химических
превращений некоторых астрохимически важных молекул C₂ и их
комплексов при криогенных температурах»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Актуальность темы диссертации

Исследование физико-химической эволюции межзвёздного вещества под действием ионизирующего излучения является одним из ключевых направлений современной астрохимии. Особый интерес вызывают ледяные мантии (физически адсорбированные вещества) на поверхности космической пыли, которые считаются сейчас основным источником синтеза и хранения сложных органических молекул в космосе, в частности, молекул важных с точки зрения предбиологической эволюции белковой материи. При этом стоит отметить, что астрохимические исследования, проводимые в настоящее время, по большей части сфокусированы на анализе превращений, протекающих во льдах чистых веществ или смешанных льдах на основе наиболее распространённых в межзвёздной среде неорганических молекул (H₂O, CO, CO₂ и пр.). Результаты этих исследований, как правило, дают информацию о продуктах радиационно-химических превращений, в то время как их механизм остаётся не до конца понятным. Важным дополнением могут в данном случае стать модельные эксперименты с применением метода матричной изоляции, которые позволяют получить детальную спектроскопическую информацию об интермедиатах последовательных радиационно-химических превращений и в ряде случаев дают подробную информацию об их механизме. Кроме того, в условиях матричной изоляции удаётся определить детальные спектроскопические характеристики исследуемых молекул и интермедиатов, что трудно осуществимо в

молекулярных льдах. Этот факт имеет важное значение для корректного сопоставления с астрохимическими данными.

В рассматриваемой диссертационной работе метод матричной изоляции был впервые применён для систематического исследования радиационной химии ряда астрохимически важных органических молекул содержащих два атома углерода, а именно, ацетилена, этилена, этана, а также кетена, винилового спирта и ацетальдегида. Такие молекулы можно рассматривать в качестве «промежуточных звеньев» на пути формирования сложных органических соединений из достаточно простых, но распространённых в космосе молекул (H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH и пр.). Изучение радиационно-индуцированной эволюции данных молекул в условиях матричной изоляции позволяет лучше понять возможные пути их образования в межзвёздной среде, в то время как для анализа возможных путей превращения C_2 молекул в более сложные органические соединения при криогенных температурах весьма важно исследовать радиационную химию межмолекулярных комплексов. В данной работе матричная изоляция была использована для исследования радиационно-химических превращений комплексов $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$. Результаты этих исследований показали разнообразие радиационной химии ацетилена и, кроме того, открыли дополнительные возможности для анализа радиационно-химических превращений в смешанных льдах сложного состава. Таким образом, тема данной диссертационной работы является актуальной для астрохимии, а её результаты могут быть также весьма полезны для радиационной химии, физической химии и молекулярной спектроскопии.

Содержание работы

Диссертационная работа хорошо организована и состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 260 наименований, и трёх приложений. Материалы диссертационной работы изложены на 209 страницах, содержат 46 рисунков и 14 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, её оригинальность и новизна, обозначены объект и предмет исследования, сформулированы цель и задачи работы. Первая глава содержит литературный обзор, в котором изложены основы метода матричной изоляции и основные аспекты его применения в радиационно-химических и астрохимических исследованиях. Далее в литературном обзоре обсуждаются фотохимические превращения ацетилена, этилена, этана, а также кетена, винилового спирта и ацетальдегида в газовой, жидкой и твёрдой фазах, а также как компонентов смешанных льдов и в низкотемпературных инертных матрицах. На основе анализа литературных данных выделены существенные пробелы в имеющихся результатах исследований и предложены пути их восполнения. Во второй главе обсуждается методика проведённых экспериментов и кратко изложены особенности расчётных подходов. В работе для исследования образцов применён метод матричной изоляции в комбинации с ИК и ЭПР спектроскопией, что позволяет детально охарактеризовать возникающие интермедиаты и продукты радиолиза, а помощь в их идентификации оказывают проведённые квантово-химические расчёты высокого уровня. В главе 3 рассматривается радиационная химия ацетилена, этилена и этана, сравнивается их радиационно-химическая чувствительность в различных матрицах твёрдых благородных газов, обсуждается влияние среды на протекающие радиационно-химические процессы. На основе полученных данных проводится сравнение радиационной химии молекул C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 в условиях матричной изоляции с радиационной химией льдов чистых углеводородов. В главе 4 представлены результаты исследования спектроскопических характеристик межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, а также состава основных продуктов их радиолиза. В частности, показано, что радиационная химия комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в итоге может приводить к разрыву достаточно прочной $C \equiv C$ связи, в то время как в случае комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ эта связь сохраняется и, более того,

наблюдается удлинение углеродного скелета. Установлено, что важным интермедиатом на пути превращения слабосвязанного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ в устойчивые молекулы с тремя атомами углерода в аргоновой матрице может являться катион-радикал с брутто-формулой $H_2C_3O^+$. Структура и свойства данного катион-радикала изучены с помощью комбинации методов ИК и ЭПР спектроскопии при поддержке квантово-химических расчётов, выполненных в рамках современной теории связанных кластеров. В главе 5 изложены результаты исследования радиационно-химических превращений ацетальдегида, а также фотохимических превращений одного из ключевых продуктов радиолиза CH_3CHO – ацетильного радикала. Представляет интерес экспериментальное обнаружение «темновой» реакции продуктов фотолиза ацетильного радикала: $CH_3^{\bullet}-CO \rightarrow CH_3CO^{\bullet}$, протекающей в ксеноновой матрице при 5 К. В заключении приведено обобщение полученных результатов по исследованию радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул и комплексов C_2H_2 в условиях матричной изоляции, а также возможные следствия полученных результатов для современной астрохимии.

Новизна исследований и ценность полученных результатов

Диссертационная работа характеризуется следующим уровнем новизны. Наиболее важные и интересные научные результаты рассматриваемой работы состоят в следующем:

1. Впервые экспериментально установлено критическое влияние химически инертного окружения на эффективность и направление радиационно-химических превращений ацетилена, этилена, этана и ацетальдегида при криогенных температурах.
2. Продемонстрировано, что образование межмолекулярных комплексов существенно влияет на радиационную химию молекул ацетальдегида. В частности, образование комплекса с водой может приводить к радиационно-индуцированному разрыву $C \equiv C$ связи в ацетилене, в то время как при образовании комплекса с окисью углерода эта связь

сохраняется и, более того, наблюдается удлинение углеродного скелета.

3. Впервые охарактеризованы катион-радикалы $E\text{-HCCNCO}^{+\bullet}$ и $H_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ методами ИК и ЭПР спектроскопии и показана фотохимическая перегруппировка $E\text{-HCCNCO}^{+\bullet}$ в $H_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ в условиях матричной изоляции под действием видимого света.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты и выводы в полной мере обоснованы. Достоверность результатов обеспечивается, прежде всего, общепризнанной профессиональной репутацией руководителя диссертанта, а также в целом научной группы, в которой проводилось исследование. Кроме того, надежность результатов подтверждается квалифицированным применением современных экспериментальных методик и поддержкой высокоуровневых квантово-химических расчётов, в сочетании с их опубликованием в высокорейтинговых профильных научных журналах. Все основные и промежуточные экспериментальные и теоретические результаты находятся в согласии с литературными данными для тех случаев, когда такие данные имеются.

Диссертационная работа Засимова П.В. является законченным научным исследованием, выполненным с ключевым участием автора. Работа соответствует областям исследования по паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (химические науки).

Основные результаты исследования изложено в шести научных статьях, опубликованных в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 — «Физическая химия». Полученные результаты прошли апробацию в виде устных и стендовых докладов на научных мероприятиях различных уровней.

Проведение исследований, представленных в диссертационной работе, изложение и оформление материалов соответствует действующим

стандартам и нормативной документации. Автореферат по своей структуре и содержанию даёт полное представление о результатах выполненной работы.

В процессе знакомства с диссертационной работой у меня возникли следующие замечания:

1. Для определения степени релевантности моделируемых в матрице инертного газа Ar-Kr-Xe радиационно-индуцированных процессов их предполагаемым астрохимическим аналогам требуется, на мой взгляд, систематическое экспериментально-теоретическое подтверждение инвариантности механизма наблюдаемых реакций к структуре используемой матрицы. Особенно остро эта проблема стоит для реакций с участием заряженных частиц (ионов) и возбужденных электронных состояний.
2. Для однозначной идентификации прекурсоров и интермедиатов исследуемых реакций в газовой части межзвездной среды требуется максимально полная спектроскопическая информация об изолированных молекулах этих соединений в максимально широком интервале длин волн.
3. Для астрохимического моделирования процессов в межзвездной среде требуется знание не только механизма реакции, но и ее константа скорости, которую, очевидно, очень трудно измерить, но относительно легко оценить с помощью современных методов теоретической химии (см., например, реакцию на Рис. 5 автореферата).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Засимова П.В.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени

М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Засимов Павел Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой лазерной химии Химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Столяров Андрей Владиславович

подпись

«14» декабря 2022 г.

Контактные данные: тел.: +7 (495) 939-12-93, e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.17 — Математическая и квантовая химия (1.4.5. — Хемоинформатика)

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра лазерной химии

Тел.: +7 (495) 939-12-93; e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ им. М.В. Ломоносова

А.В. Столярова удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

И.О. Фамилия

