

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Волосатовой Анастасии Дмитриевны на тему: «Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул простых нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических превращениях» по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Актуальность темы:

Азотсодержащие органические соединения должны играть важную роль в предбиологической эволюции вещества, берущей свое начало в космическом пространстве. В связи с этим вопрос о механизмах их образования и возможных превращений в условиях действия излучений различной энергии при низких температурах приобретает большое значение для астрохимии и нуждается в проведении целенаправленных экспериментальных и теоретических исследований. Одним из возможных и эффективных как показывает практика подходов к установлению механизма и выявлению элементарных стадий фото- и радиационно-индуцированных реакций является использование для этих целей метода матричной изоляции. В последние годы его использование открыло для исследователей мир слабых молекулярных, ион-молекулярных и радикальных комплексов, образование которых до определенного момента времени опиралось исключительно на результаты квантовохимических расчетов, не имея надежных экспериментальных доказательств. Возникновение этих частиц предшествует образованию более стабильных интермедиатов, играя при этом важную, а в некоторых случаях и определяющую роль в том или ином наборе конечных продуктов превращения.

Использование метода матричной изоляции для определения эффективности и направления превращений первичных ионизированных и возбужденных молекул простых нитрилов, -- систематического экспериментального моделирования процессов синтеза и радиационно-

индуцированной эволюции, определяет актуальность выполненного А.Д.Волосатовой исследования.

Содержание и объем работы:

Диссертационная работа « Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул простых нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических превращениях» состоит из введения, обзора литературы (глава 1), методики эксперимента и квантово-химических расчётов (глава 2), изложения и обсуждения полученных результатов (главы 3 и 4), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 257 наименований, и 3-х приложений. Материалы диссертационной работы изложены на 154 страницах, содержат 39 рисунков и 14 таблиц. Во введении обоснована актуальность работы, выбор методов и объектов исследования, поставлена цель и выделены основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре, состоящем из четырех разделов, изложены основы метода матричной изоляции и принципы его использования для моделирования молекулярной эволюции в космическом пространстве, рассмотрены структура и механизмы фотохимических и радиационно-химических превращений простых нитрилов (HCN , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, ненасыщенные нитрилы) в газовой, жидкой и твёрдой фазах, в смешанных льдах и в матрицах твёрдых благородных газов, возможные механизмы образования сложных азотсодержащих молекул (нитрилов, аминов, амидов, аминокислот, азотистых органических оснований) в космическом пространстве, проведено обобщение результатов литературного обзора и формулировка задач работы.

В главе 2 приведена методика экспериментов и дано описание квантово-химических расчётов. В главе 3 рассматриваются и обсуждаются радиационно-химические превращения молекул ацетонитрила и пропилового нитрила, а также комплекса ацетонитрила с водой в матрицах твёрдых инертных газов. Глава 4 посвящена изучению радиационно-

химических превращений комплексов $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdots \text{HCN}$ и $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$, которые, как было обнаружено, приводят к синтезу различных C_2 и C_3 нитрилов

Достоверность обеспечена применением современного оборудования и квантовохимических расчётов и подтверждается взаимной согласованностью результатов экспериментальных и теоретических методов. Все основные и промежуточные результаты диссертационной работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах и их апробацией на международных и всероссийских научных конференциях.

Новизна исследований и ценность полученных результатов:

Среди новых и наиболее значимых результатов исследования можно выделить следующие:

1. Впервые показано, что радиационно-индуцированные превращения комплексов $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdots \text{HCN}$, $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ в условиях матричной изоляции приводят к образованию молекул простых нитрилов при температурах ниже 10 К, а радиационно-химические превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в подобных условиях приводят к синтезу ацетимидной кислоты и ацетамида.
2. Молекулы ацетонитрила в условиях матричной изоляции претерпевают последовательное радиационно-индуцированное дегидрирование до радикалов $\text{CCN}\cdot$ и $\text{CNC}\cdot$, вступающих в реакцию фотоизомеризации.
3. Впервые охарактеризован межмолекулярный комплекс $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2\cdot$, образующийся при радиолизе комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$ в матрицах и приводящий к образованию соединений со связью $\text{C}-\text{N}$ при глубоких степенях превращения межмолекулярного комплекса.

Теоретическая и практическая значимость работы, определяется тем, что полученная в работе информация об интермедиатах, продуктах и механизмах радиационно-химических превращений изолированных молекул простых

нитрилов и ряда межмолекулярных комплексов создает необходимый ресурс для моделирования холодных астрохимических процессов, а также полезна для развития представлений химии высоких энергий.

По работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Основное замечание относится к рисункам, отображающим изменения в шкале относительных концентраций для возникающих в исследуемых системах интермедиатов от степени конверсии молекулярного субстрата (см. например рис.3.4, 3.14, 4.10). Из рисунков и относящегося к ним текста не ясно насколько воспроизводимы эти данные в разных экспериментах, как «конверсионная» шкала связана с величиной поглощенной дозы. Автор весьма своеобразно соединяет экспериментальные точки, придавая зависимостям причудливую форму, которую он преимущественно и не пытается объяснить. Необходимо было бы дополнить эти зависимости нормальными кинетическими кривыми накопления/расходования для каждого из интермедиатов так как это сделано на рис.4.16, 4.18 и 4.20).
2. Странно выглядит и нуждается в комментариях дозовая кривая накопления одного из продуктов радиолиза CH_3COHNNH в системе $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{H}_2\text{O}$ (рис.3.9).
3. Материал 4 главы перегружен фактическим материалом и его рассмотрением на качественном и вероятностном уровне, хотя наиболее существенный вывод из него о возможности «сборки» молекул простых нитрилов из межмолекулярных комплексов углеводородов с HCN и NH_3 убедителен.
4. Слова о том, что «полученные результаты могут быть использованы для качественного моделирования радиационно-индуцированных процессов, протекающих с участием нитрилов, при криогенных температурах в некоторых космических льдах (в частности, в средах, основными компонентами которых являются N_2 , CO и CO_2)» требуют

пояснения в том, что имеет в виду автор под «качественным моделированием».

5. Вывод диссертационной работы под номером 7 «Продемонстрировано, что модельные исследования с применением матричной изоляции могут быть использованы для обоснования возможных механизмов астрохимического синтеза и разложения азотсодержащих органических молекул» избыточен.

Вместе с тем, указанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полно и точно отражают содержание работы, диссертация является законченным научным исследованием, характеризующимся последовательностью и необходимой ясностью изложения научных результатов.

По материалам диссертационной работы Волосатовой А.Д. опубликованы 5 статей (опубликованы в профильных международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия). Апробация на профильных международных конференциях подтверждает высокий уровень выполненного исследования.

Проведенные исследования по объему выполненной работы, оригинальности, актуальности, достоверности, научной и практической значимости, отвечают 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 оформлено, согласно приложениям № 5, 6 Положения о

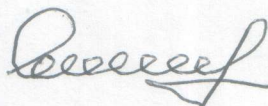
диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Волосатова Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, заведующий кафедрой химической кинетики химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Мельников Михаил Яковлевич



25.11.2022

Контактные данные:

тел.: [REDACTED], e-mail: [REDACTED]

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – кинетика и катализ

Адрес места работы:

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Тел.: 8(495)9391814; e-mail: excite@chem.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ им. М.В. Ломоносова
М.Я. Мельникова удостоверяю:

