

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАО ВО

“Уральский федеральный университет

имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина”, доктор физико-

математических наук

А. В. Германенко

14 ДЕК 2022

2022 г.



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук 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 работы

Астрохимия является активно развивающейся дисциплиной. По данным McGuire et al. (2018) по состоянию на 2018 год в различных регионах за пределами Солнечной системы было обнаружено уже более 200 химических соединений (включая изотопы). А каждый год детектировалось в среднем около четырёх новых химических соединений. В последние годы, благодаря работам Dr. Brett McGuire (Massachusetts Institute of Technology) и Prof. Dr. Jose Cernicharo (Spanish National Research Council) наблюдается бум обнаружения молекул в межзвездном пространстве и ежегодно сообщается о наличии 10-30 новых химических соединений в различных регионах космоса.

Особенно стоит отметить, что значительная доля данных молекул обнаружена в регионах звёздообразования: тёмных молекулярных облаках и

протозвёздах, окружённых протопланетными дисками. Данные регионы эволюционно предшествуют образованию звёздных систем подобных солнечной. А потому молекулы, присутствующие в регионах образования звезд и планет, будут либо напрямую унаследованы различными небесными телами, формирующихся на следующих стадиях звёздообразования, таких как планеты, кометы и спутники планет, либо предоставят начальные ингредиенты для их химической эволюции. Это представляет особый интерес с точки зрения возможного абиогенного формирования жизни.

На данный момент за пределами Солнечной системы в газовой фазе обнаружено около 18-и нитрилов и (изо)цианидов. Следует отметить, что все азотсодержащие молекулы, использованные в качестве начальных реагентов в данной диссертационной работе, входят в их число. Более того, CH_3CN , наряду с другим органической азотсодержащим соединением CH_3NN_2 , является одним из нескольких кандидатов для обнаружения в твёрдой фазе, вымороженным на поверхности космической пыли в регионах звёздообразования, с помощью введённой в строй космического инфракрасной обсерватории “Джеймс Вебб” (James Webb Space Telescope), Rachid et al. 2021, 2022. Таким образом, данные о наличии CH_3CN в твёрдой фазе в составе межзвёздных льдов, возможно, получают свои первые прямые астрономические подтверждения.

Таким образом, изучение новых каналов преобразование азотсодержащих химических соединений в экстремальных условиях космоса, в том числе под действием таких экзотических методов как радиолиз посредством рентгеновского излучения, проведённое в данной работе **представляет актуальный интерес для международного астрономического сообщества, а вынесенные положения и выводы, сделанные в диссертационной работе, соответствуют нуждам, необходимым для решения задач современной астрономии.** Особенно следует отметить главу 4 данной работы. Химия цианидов является сложной, не до конца изученной областью знания в современной лабораторной

астрохимии, и представленные результаты по путям их возможного химического преобразования являются, несомненно, востребованными для астрономического сообщества.

Диссертация А. Д. Волосатовой “Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул простых нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических превращениях”, выполненная в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, сосредоточена на экспериментальном изучении каналов химического преобразования цианистого водорода и простейших (изо)нитрилов изолированных в матрицах благородных газов при температурах от 7 до 30 К под воздействием рентгеновского излучения с “эффективной энергией” порядка 20 эВ. Основным способом определения реагентов и продуктов радиолиза являлась идентификация характерных полос поглощения химических соединений в матрицах благородных газов с помощью абсорбционной спектроскопии в инфракрасном диапазоне до и после воздействия рентгеновского излучения. Вспомогательным средством для интерпретации данных, полученных методом спектроскопии в инфракрасном диапазоне, служат квантово-химические расчёты, проведённые методами CCSD(T) и MP2. Полученные данные о характере протекания реакции предложено использовать для интерпретации механизмов образования и преобразования различных (изо)нитрилов в космических средах характеризующиеся такими экстремальными физико-химическими условиями как наличие ионизирующего излучения и криогенных температур.

Несомненным достоинством работы является использование изотопных меток и квантово-химических расчётов при интерпретации экспериментальных данных, которое предопределяет **высокую степень обоснованности**, а также **информативность, достоверность и новизну** полученных экспериментальных результатов по радиолизу нитрилов рентгеновскими лучами и соответствующих выводов этой диссертационной работы.

Структура работы

В главе 1 представлен литературный обзор, сосредоточенный как на описании самой техники матричной изоляции с описанием основных типов химических процессов протекающих в матрице благородного газа под воздействием рентгеновского излучения, так и на описании некоторых из обширных литературных данных по синтезу азотсодержащих молекул в различных космических средах полученных ранее.

Во второй главе представлено описание установки и методики проводимых лабораторных экспериментов и квантово-химических расчётов. Далее следует последовательное представление и обсуждение полученных экспериментальных данных.

Глава 3 посвящена результатам облучения различных твёрдых матриц с изолированными молекулами H_3CCN и $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CN}$ рентгеновскими лучами и сравнению полученных данных. Обнаружено, что:

- радиолиз матриц благородных газов с изолированными молекулами CH_3CN приводит к последовательному дегидрогенированию молекул CH_3CN и образованию H_2CCN , HCCN и CCN . Данный процесс дегидрогенирования сопровождается параллельной изомеризацией с образованием изонитрильных производных H_2CNC , HCNC и CNC . Отмечается, что продукты диссоциации С-С связи ацетонитрила обнаружены лишь в незначительных количествах. Также указывается на наличие фотостационарного состояния CNC/CCN в условиях проведённого эксперимента.
- основным отличием радиолиза матриц благородных газов с изолированными молекулами $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CN}$ в сравнение с радиолизом матриц содержащих H_3CCN является наличие эффективного канала диссоциации С-С связи $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CN}$ сопровождаемого образованием (изо)цианистого водорода и различных простейших углеводородов.
- С другой стороны радиолиз матриц благородных газов с изолированными межмолекулярными комплексами $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$

приводит к результатам отличным от радиолиза матриц чистого изолированного CH_3CN и образованию кислородсодержащих CH_3CONH_2 , CN_3COHNNH , CH_3CNO , HOCH_2CN . Следует отметить, что данный результат представляет прямой интерес для астрохимии, так как водяной лёд является наиболее распространённым компонентом как межзвездных льдов, присутствующих на космической пыли в регионах звёздообразования, так и льдов присутствующих в Солнечной системе на поверхности комет, транс-нептуновых объектов и спутников газовых гигантов.

Результаты представленные в Главе 4 сфокусированы на решении обратной задачи, а именно изучении путей образования различных (изо)нитрилов посредством облучения матриц благородных газов, содержащих межмолекулярные комплексы HCN с углеводородами CH_4 , HCCN , H_2CCN_2 , H_3CCN_3 , и комплекса NH_3 с молекулами HCCN , что систематически дополняет результаты представленные в главе 3.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

- Действительно, большая доля химических процессов, как в регионах звёздообразования, так и в Солнечной системе протекает на границе раздела фаз газ - твёрдое тело, а также в твёрдой фазе. В регионах звёздообразования компоненты газовой фазы вымораживаются на поверхности охлажденной до 10-20 К субмикрометровой космической пыли. Ключевую роль здесь играют процессы рекомбинация между адсорбируемыми свободными радикалами и радикал-молекулярные взаимодействия. Компоненты образующейся таким образом ледяной мантии подвергается дальнейшему химическому преобразованию. Здесь основную роль играет фотолиз ультрафиолетом в широком диапазоне энергий фотонов с максимумом, приходящимися на эмиссию возбуждённых атомов водорода и молекул водорода от 120 до 170 нм. Также значительную роль играет облучение

низкоэнергетическими (мегаэлектронвольты) галактическими космическими лучами, основная доля которых приходится на протоны. Схожему воздействию подвергаются льды в солнечной системе, к которым мы можем отнести кометарные льды и льды на поверхности спутников планет и транс-нептуновых объектов. Здесь к процессам, отвечающим за химическое преобразование молекул, следуют добавить солнечный ветер. Из содержания диссертационной работы неочевидно, к какому именно региону межзвёздного или околосолнечного пространства приложимы результаты, полученные для радиолиза льдов рентгеновскими лучами.

- Так же неочевидно, в какой степени элементарные химические акты, происходящие под воздействием рентгеновского излучения для молекул, изолированных в матрицах благородных газов, могут быть приложимы к результатам радиолиза и фотолиза межзвёздных и околозвездных льдов. Геометрия и энергия как начальных вандерваальсовых комплексов, так и переходных комплексов, изолированных в матрице благородных газов, будут отличаться от геометрии и энергии комплексов, изолированных в астрономически значимых молекулах, прежде всего H_2O . Наличие сильных водородных связей может оказывать значительный эффект на пути протекания реакций, примером могут служить недавние работы Ishibashi et al. 2021 (APJL), Molpeceres et al. 2021 (JPCL). Несмотря на очевидный вклад данной диссертационной работы в химию высоких энергий и химию низких температур, а также в развитие теоретических методов (здесь особо следует отметить использование методов CCSD(T) и MP2 в отличие от более распространённых и менее точных DFT методов, сильно зависящих от выбранного потенциала), прямое приложение результатов данной работы для нужд астрохимии может оказаться нетривиальным. Описание способов включения полученных результатов в существующие методы численного астрохимического

моделирования улучшили бы и без того высокое качество данной диссертационной работы.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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 Волосатова Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник научной лаборатории астрохимических
исследований Уральского федерального университета им. первого
президента России Б.Н. Ельцина
Федосеев Глеб Сергеевич



«14» декабря 2022 г.

Контактные данные:

тел.: – , e-mail: g.s.fedoseev@urfu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 — Физическая химия (1.4.4. — Физическая химия)

Адрес места работы:

620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48,
Уральский федеральный университет им. первого президента России
Б.Н. Ельцина, научная лаборатория астрохимических исследований
Тел.: +7 (343) 375-44-44; e-mail: contact@urfu.ru

Подпись сотрудника Уральского федерального университета им. первого
президента России Б.Н. Ельцина

Г.С. Федосеева удостоверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.



«14» декабря 2022 г.

