

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»

Первичные радиационно-индуцируемые процессы с участием простейших органических молекул, а также воды, CO и CO₂ вызывают неизменный научный интерес при анализе эволюции органического вещества в космосе. С точки зрения синтеза более сложных соединений особый фундаментальный и прикладной интерес представляют исследования радиационной химии изолированных межмолекулярных комплексов простейших углеводородов с ключевыми компонентами межзвёздных льдов. Исследования таких объектов позволяют получить недостающую, подчас уникальную, информацию о влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий на механизм и интермедиаты радиационно-химических превращений, что важно, как для радиационной химии, так и астрохимии. Более того, эти исследования дают необходимую информацию для совершенствования методов контроля и анализа межзвездных процессов. В связи с этим **актуальность** работы П. В. Засимова, посвященной радиационно-индуцированным процессам при криогенных температурах с участием изолированных молекул ацетилена, этилена, этана, кетена, винилового спирта и ацетальдегида, а также межмолекулярных комплексов ацетилена, **не вызывает сомнений.**

Учитывая текущий уровень исследования в данной тематической области, **закономерной и обоснованной целью** работы явилось установление механизмов и интермедиатов радиационно-химических превращений

выбранных молекул и комплексов, изолированных при криогенных температурах в инертных средах, а также спектроскопическая характеристика ключевых интермедиатов. Задачи поставлены правильно и их решение обеспечило получение важных результатов, обладающих **несомненной новизной**, в том числе детализированные данные об ассортименте, путях конверсии и спектроскопических характеристиках интермедиатов на всех стадиях радиолитических превращений молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и CH_3CHO , комплексов CO и H_2O с ацетиленом, включая впервые обнаруженный и охарактеризованный катион-радикал $E-HCCNCO^+$, чье участие играет ключевую роль в синтезе астрохимически важных органических молекул из комплексов $C_2H_2 \cdots CO$. Полученные данные свидетельствуют о **высокой теоретической и практической значимости** работы в плане понимания радиационно-индуцированной эволюции вещества в межзвёздном пространстве, развития фундаментальной радиационной химии, спектроскопии, строения вещества, химической кинетики, атмосферной химии, совершенствования методик исследования космических сред.

Диссертационная работа основана на выверенном сочетании инструментальных и расчетных методов, включая метод матричной изоляции молекул и комплексов в низкотемпературных средах с различной поляризуемостью и энергией ионизации, формирования возбужденных молекул, ионов и радикалов рентгеновским излучением, фото-химической конверсии захваченных интермедиатов, ИК- и ЭПР- спектроскопической идентификации первичных и вторичных продуктов, а также сбалансированного квантово-химического анализа наблюдаемых явлений. В рамках темы диссертации, такое сочетание абсолютно достаточно и информативно, что является несомненным достоинством работы, обеспечившим **новизну, достоверность и обоснованность** результатов. Полученные данные находятся в согласии с имеющейся литературной информацией и выводами экспертов, рецензировавших опубликованные

материалы по теме диссертации. Это также свидетельствует о **обоснованности результатов и выводов работы.**

Структура и объем работы. Диссертация П. В. Засимова изложена на 209 страницах и включает 14 таблиц и 46 рисунков, а также содержит обширный список цитируемой литературы из 260 наименований (более половины из них опубликованы после 2000 г.). Обстоятельность изложения, полнота цитирования работ различных авторов, а также большое число иллюстраций несомненно заслуживают высокой оценки. По своей структуре работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех тематических приложений.

Во **Введении** (стр. 6-11) автор аргументирует постановку работы, выбор методов и объектов изучения, формулирует цель и задачи исследования, конкретизирует научную новизну и практическую значимость работы, а также излагает основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (стр. 12 – 44) представлен аналитический обзор литературы по основам и применению метода матричной изоляции в радиационно-химических и астрохимических исследованиях, по фотохимии и радиационной химии углеводородов, состоящих из двух атомов углерода (ацетилен, этилен и этан) и их ненасыщенных кислородсодержащих производных (кетен, виниловый спирт и ацетальдегид), включая исследования в многокомпонентных льдах и матрицах твердых благородных газов. На основании большого объема проанализированных публикаций, автор делает взвешенное заключение о существенной нехватке достоверной информации о первичных низкотемпературных превращениях молекул и комплексов в условиях радиолиза, идентифицирует основные научные проблемы, и **четко обосновывает направления диссертационной работы.**

Вторая глава (стр. 45 – 63) содержит описание использованных в работе экспериментальных и расчетно-аналитических методик, а также

оборудования. Детализируются приемы приготовления газовых смесей и их низкотемпературного осаждения. Излагаются методики радиолиза, фотолиза и отжига образцов с последующим анализом методами ИК и ЭПР-спектроскопии. Описаны ключевые аспекты квантово-химических расчётов. Несомненным достоинством работы является выверенное сочетание современных инструментальных и расчетных методов анализа, что предопределило высокую **информативность, новизну и достоверность** полученных результатов.

Третья глава (стр. 64 – 79) посвящена радиолизу изолированных молекул C_2 -углеводородов. Анализируются причины и следствия увеличения радиационной стойкости в ряду этан-этилен-ацетилен, а также влияние свойств матрицы на эффективность радиолитической деградации. Обосновывается доминирование дегидрирования в условиях эффекта «клетки» с возможностью образования диуглерода (C_2) при высоких дозах. Аргументируются отличие радиолитических эффектов в условиях матричной изоляции от совокупности процессов конденсации, гидрирования и дегидрирования в условиях, благоприятствующих бимолекулярным реакциям. Материал 3-ей главы представляет самостоятельную ценность, но также служит весомым и необходимым базисом для исследований, описанных в последующих главах.

В четвертой главе (стр. 80 – 136) рассмотрены радиационно-индуцируемые превращения изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$. Аргументируется доминирование окислительных процессов в комплексе $C_2H_2 \cdots H_2O$, предваряющих разрыв прочной межуглеродной связи в ацетилене. Обосновывается сохранение углеродного скелета при радиолизе комплекса $C_2H_2 \cdots CO$, обеспечивающее преобладание процессов удлинения углеродной цепи с образованием C_3 -соединений. Дается вариантный анализ условий и вероятных путей участия воды в образовании винилового спирта, кетена, кетенильного радикала и ацетальдегида, а также детализируются пути

синтеза более длинных молекул при участии метилена. Представлены убедительные доводы по интермедиатам и механизму конверсии изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots CO$ в пропиаль, циклопропенон, пропандиенон и, в конечном итоге, в C_3O , последующие превращения которых могут приводить к различным полимерным формам углерода. В работе впервые всесторонне рассматриваются ионные стадии превращения комплекса $C_2H_2 \cdots CO$. Аргументируется ключевая роль обнаруженного катион-радикала $E-HCCNCO^{+\bullet}$ в образования радиолитических продуктов. Это позволил автору подчеркнуть высокую важность учета ионных каналов, а также матричных эффектов, при анализе радиационно-индуцированных превращений в межзвёздных льдах. Спектроскопическая и кинетическая информация, изложенная в главе 4, несомненно, составляет прочную основу для **развития методик анализа** радиационно-индуцированных превращений, в том числе процессов в космосе.

Пятая глава (стр. 137 – 161) описывает радиационно-химические превращения изолированных молекул ацетальдегида и промежуточных продуктов с детальным учетом влияния матричного окружения. Обосновываются различия радиационной стойкости ацетальдегида и C_2 -углеводородов. С использованием метода конкурирующих акцепторов, анализируются причины дисбаланса выходов метана и CO , являющихся главными продуктами разрыва $C-C$ связи ацетальдегида. Обсуждается механизм конверсии ацетальдегида в кетен со стабилизацией последнего в двух формах. Рассматриваются соответствующие особенности ионной нейтрализации с учетом различной поляризуемости молекул матрицы. Анализируются возможные каналы деградации кетена с разрывом $C-H$ и $C-C$ связей при высокой поглощенной дозе рентгеновского излучения. Следует отметить глубокий и информативный анализ фотолитической стойкости ацетильного радикала – ключевого интермедиата при радиоллизе большинства карбонил-содержащих органических соединений. Детализируется конкуренция между процессами образования стабильных и радиационно-стойких продуктов - метана и

СО - и процессами появления кетена и винилового спирта, характеризующей радиационно-химическую эволюцию ацетальдегида в межзвездных средах.

Заключение (стр. 162 – 165) представляет взвешенные суждения об общности и различиях радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул C_2 и комплексов ацетилена в низкотемпературных матрицах благородных газов, а также перспективные направления в разработке и совершенствовании стратегии исследования первичных интермедиатов и процессов в химии молекул, обладающих избыточной энергией, включая радиационно-индуцируемые процессы в космических льдах. На основе представленных обобщений формулируются выводы, основные проблемы и перспективные направления развития будущих исследований.

Основные результаты работы, имеющие важное научное и практическое значение, состоят в следующем:

- Доказано существенное влияние матрицы и невалентных межмолекулярных взаимодействий с СО и H_2O на эффективность и соотношение каналов низкотемпературной радиационно-химической конверсии изолированных C_2 -углеводородов.
- Выявлены и детально охарактеризованы продукты на разных стадиях радиационно-химических превращений изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$, включая ранее не наблюдавшийся катион-радикал $H_2C_3O^+$. Доказано различие эффективности процессов деградации и синтеза в этих комплексах. Предложена новая стратегия получения и исследования легких органических катион-радикалов в твёрдых инертных матрицах.
- Доказан ассортимент продуктов косвенного действия излучения на изолированные молекулы ацетальдегида и существенно расширены сведения о свойствах ацетильного радикала, включая его фоточувствительность и последующее восстановление в ксеноне при 5 К.

В целом, диссертационная работа Засимова Павла Валерьевича представляет собой внушительное научное исследование и вызывает весьма благоприятное впечатление. Материал аргументирован и структурирован в соответствии с современными нормативами. По **результатам работы опубликовано 6 статей** в высокорейтинговых международных журналах и доклады на 6 научных конференциях. **Материал статей, тезисов и автореферата полностью согласуется с содержанием диссертации.**

Диссертационная работа изложена **ясно** и весьма **взвешенно**. Она не вызывает принципиальных **замечаний**, однако ряд аспектов стоит отметить:

1. В Главе 1 «Обзор литературы» основное внимание уделяется составу продуктов. Указаны практически все соединения, которые можно спрогнозировать из комбинаторики имеющихся в них атомов и функциональных групп. Вместе с тем, было бы целесообразно привести данные об энергиях ионизации и возбуждений исследуемых молекул, о силе осциллятора электронных переходов, о путях деградации электронных активаций (что частично сделано в разделе 1.3.1). Эта информация была бы полезна для сопоставления вклада ионизации и возбуждения в первичные радиолитические процессы.

2. Эффект «клетки» (механизм Франка-Рабиновича) упоминается во всех главах диссертации. В частности, на стр. 15 справедливо отмечено, что наблюдаемая селективность разрыва С-С и С-Н существенно зависит от эффекта «клетки». Несомненно, этот эффект не дает возможности наблюдать сравнительно тяжелые радикалы, возникающие при гомолитическом разрыве С-С связи в низкотемпературных условиях. Однако, это не отменяет самого факта разрывов С-С связи. В этой связи, было бы правильным дополнять выводы об отсутствии С-С разрывов термином «наблюдаемый». Кроме того, было бы полезным оценить минимальные энергию и габариты частицы, позволяющей ей все-таки выйти из клетки в каждой из матриц. В частности, такая информация повысила бы убедительность объяснений о судьбе молекул

водорода при образовании «невозмущённого» и «возмущённого» кетена (раздел 4.1), наблюдаемых выходах метильных радикалов (раздел 3.4), или судьбе метилена и СО (раздел 4.1.3).

3. В разделах 4.1.3 и 4.2.3 отмечается возможность перегруппировки интермедиатов. Например, перегруппировка возбуждённого катион-радикала комплекса в катион-радикал винилового спирта (стр. 92). Подобные перегруппировки могут потребовать «размораживания» подвижности атомов. В этом контексте было бы полезным: оценить распределение этих интермедиатов по энергиям, получаемым от матрицы; сопоставить скорость диссипации энергии и скорость перегруппировки; сравнить скорость охлаждения и скорость радиационного «нагрева» (особенно при больших дозах).

4. Имеются некоторые погрешности в оформлении. Например, опечатки типа «Цель и задачи заботы» (стр.7), «молы колебаний» (стр. 128). Из текста на стр. 38 следует, что продуктом рекомбинации ацетильных радикалов является 2,3-бутадиенон, хотя речь, по-видимому, идет о 2,3-бутандионе [110]. Есть неудачные термины: край поглощения (стр. 20), слабый «хвост» (стр. 25), планки погрешностей (стр. 55 и 122), цель (стр. 57, вместо «мишень»), профили накопления, и другие. На Рисунках 4.9, 4.13 точки и звездочки слабо различимы. Подписи к рис. 4.22 и 5.6 оказываются разделенными на две страницы.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории электронно-лучевой конверсии
энергоносителей Института физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Пономарёв Александр Владимирович

«5» декабря 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 335-20-08, e-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.09 — Химия высоких энергий (1.4.4 — Физическая химия)

Адрес места работы:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4,

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина

Российской академии наук, лаборатория электронно-лучевой конверсии
энергоносителей

Тел.: +7(495) 955-46-01; e-mail: office@phyche.ac.ru

Подпись главного научного сотрудника Института физической химии и электрохимии
имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук А.В. Пономарёва удостоверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



Фрумкина Наталья Андреевна

«9» декабря 2022 г.