

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Каменевой Светланы Владимировны «Радиационно-индуцированные превращения молекул и комплексов HCN и молекул ацетонитрила в низкотемпературных матрицах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

1. Актуальность темы.

Установление механизмов первичных радиационно-индуцированных превращений молекул в конденсированных средах, происходящих в условиях относительно слабых межмолекулярных взаимодействий, имеет фундаментальное значение, но пока остается мало исследованной областью химии высоких энергий. Конечно, можно связывать актуальность темы исследований и с тем, что слабые межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в различных областях химии, химической физики и биофизики. При этом условия, в которых выполнено диссертационное исследование (матричная изоляция), во многом отличаются от условий, которые реализуются в ряде из перечисленных автором областей. Однако при этом техника матричной изоляции открывает уникальные возможности в выявлении природы активных интермедиатов, установлении с помощью спектроскопических методов и методов квантовой химии их структуры, анализе потенциальных маршрутов их дальнейшего превращения. Дополнительный интерес к такого рода исследованиям вызывают запросы современной астрохимии (выбранные для исследования простейшие молекулы нитрилов HCN и CH_3CN обнаружены в различных областях космического пространства в газовой и в конденсированной фазах) к превращениям малых молекул и их комплексов в условиях действия излучений при криогенных температурах, к проблеме эволюции вещества в космическом пространстве. В связи с вышеперечисленным считаю постановку диссертационного исследования С.В. Каменевой актуальной, а его ожидаемые результаты востребованными.

2. Достоверность и новизна результатов и выводов.

Обоснованность выводов и заключений диссертанта подтверждена результатами экспериментальных исследований, в которых использовалось

сочетание метода матричной изоляции и таких спектроскопических методов как ИК- и ЭПР-спектроскопия. Квантово-химические расчеты структуры, ИК-спектроскопических и магнитно-резонансных параметров интермедиатов превращений проводили современными квантово-химическими методами на уровне CCSD(T). Такой подход обеспечил автору взаимодополняющую идентификацию промежуточных активных интермедиатов и последующий анализ их взаимных превращений.

Новизна выполненной работы заключается в том, что в ней удалось получить спектроскопические характеристики ранее неизвестных комплексов в исследованных системах, обнаружить влияние комплексообразования с CO на выход радиационно-индуцированной изомеризации цианистого водорода, обнаружить влияние природы инертной матрицы на направление радиационно-химических превращений ацетонитрила.

3. Степень обоснованности научных положений и выводов

Экспериментальная часть работы выполнена на высоком научном уровне с применением современных методов исследования и использованием оригинальных гелиевых криостатов, предназначенных для проведения спектроскопических исследований. Объем и разнообразие экспериментального материала, взаимная согласованность результатов, их надежная обработка позволяют заключить, что полученные Каменевой С.В. данные являются достоверными. Результаты, составляющие научную новизну диссертационной работы С.В.Каменевой, апробированы на многочисленных Международных и Всероссийских конференциях.

4. Значимость полученных результатов для науки.

К наиболее значимым и важным можно отнести следующие результаты, полученные в работе:

а) впервые охарактеризованы методом ИК-спектроскопии комплексы HCN...CO₂, HCN...CO, HNC...CO и транс-HCNH...CO₂, установлено их строение и получены расчетные энергии комплексообразования;

б) обнаружено влияние комплексообразования на отношение выходов реакций изомеризации и диссоциации при радиационном воздействии в системе цианистый водород-оксид углерода;

в) показана возможность влияния (на примере ацетонитрила) на направление и эффективность радиационно-химических превращений при изменении природы инертной матрицы, обусловленного сменой механизма передачи энергии излучения (либо ионный, либо экситонный механизмы).

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы помимо фундаментальной радиационной химии могут представлять интерес и для астрохимии.

5. Оценка изложения материала, публикаций и автореферата

Диссертационная работа Каменевой С.В. представляет собой законченное научное исследование. Работа состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы, методики эксперимента и квантово-химических расчетов, трех глав с изложением и обсуждением основных результатов работы, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений с результатами квантово-химических расчетов. Она изложена на 149 страницах, содержит 18 таблиц, 35 рисунков и список цитируемой литературы из 240 наименования.

В диссертации четко определены цель и задачи исследования, приведена необходимая информация по состоянию проблемы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 4 статьях в авторитетных международных изданиях.

Автореферат полно и точно отражает содержание диссертационной работы.

6. Замечания по содержанию работы:

Вместе с тем по представленной работе можно задать ряд вопросов и высказать пожелания, которые не ставят под сомнение основные результаты диссертации, определяющие ее научную новизну:

1. Поскольку в работе автор обращается к проблемам астрохимии, то было бы в высшей степени целесообразно в литературном обзоре отвести немного места общему рассмотрению астрохимических льдов (химический состав, микрогетерогенность и т.п.). Эта информация была бы крайне полезна,

поскольку некоторые из полученных автором в матрицах инертных газов результатов при их обсуждении переносятся на астрохимические льды.

2. Откуда в некоторых из экспериментов по матричной изоляции берутся комплексы с молекулами воды. Интригующе выглядит фраза о том, что толщина образца в ЭПР-криостате оценивалась визуально и составляла 200-500 мкм (можно только позавидовать остроте зрения диссертанта). Большинство графического материала по кинетике превращений интермедиатов, исходных веществ и продуктов их превращения, температурным зависимостям представлено в относительных концентрациях, что вполне приемлемо для описания поведения индивидуальных интермедиатов и продуктов, но не информативно для тех случаев, когда происходят их взаимные переходы.
3. Ряд терминов, используемых автором, представляется неудачным: матричный сайт, «двухступенчатая» изомеризация, «комплексообразование с CO избирательно катализирует радиационно-индуцированную изомеризацию молекул HCN». В последнем случае, речь идет о том, что отношение выходов реакций изомеризации и диссоциации возрастает в системах, содержащих комплекс HCN...CO. Но где здесь катализ и катализатор?
4. Серьезное спектроскопическое исследование интермедиатов иллюстрируется в работе данными квантово-химических расчетов, которым, по мнению оппонента, не хватает оценок величин барьеров на пути их взаимных превращений и указания точности, с которой проводится определение, в первую очередь, энергии комплексообразования. Требуется дополнительных комментариев структура комплекса (IX), где молекула CO координируется с атомом углерода молекулы HNC при длине C-C связи 3,534 Å и причудливом расположении в пространстве.

7. Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Каменевой С.В. является законченным научным исследованием, отличается высокой степенью научной новизны, выполнена на

современном экспериментальном уровне с использованием методов квантовой химии. Поставленная автором задача – выявление природы интермедиатов и закономерностей влияния слабых межмолекулярных взаимодействий – успешно решена. Достоверность полученных сведений сомнений не вызывает. Автореферат диссертации полно и точно отражает содержание диссертации. Полученные результаты опубликованы в 4 статьях в профильных международных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), доложены на представительных научных конференциях. По актуальности выбранной темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, использованным методам исследования, практической значимости диссертационная работа Каменевой С.В. соответствует требованиям п.2 «Положения о присуждении ученых степеней Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а С.В. Каменева заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор  Мельников Михаил Яковлевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования 07.11.2017

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Заведующий кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ

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

Телефон: 4959391814

Адрес электронной почты: melnikov46@mail.ru

Подпись Мельникова М.Я. заверяю

Декан химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

академик, профессор



Лукин В.В.