

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Рязанцева Сергея Викторовича
на тему: «Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и
разложения кислородсодержащих органических молекул и радикалов
при криогенных температурах»
по специальности 02.00.09 – «химия высоких энергий»

Диссертационная работа посвящена систематическому экспериментальному исследованию модельных систем $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ и HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов. Реакции инициировались под действием ионизирующего излучения или УФ-фотолиза при криогенных температурах. Методом детектирования выбрана ИК спектроскопия. Целью работы было установление реакционных каналов, а также получении новой информации о спектроскопических характеристиках и свойствах интермедиатов исследуемых превращений.

Актуальность темы.

Установления механизмов радиационно-индуцированных превращений простых кислородсодержащих молекул и молекулярных комплексов представляет фундаментальный научный интерес для химии высоких энергий. С другой стороны молекулы H_2O , CO_2 , CO и HCOOH играют важную роль для атмосферной химии и астрохимии. В обоих случаях эти соединения подвергаются действию высокоэнергетических излучений, что приводит к диссоциации исходных молекул и последующим химическим реакциям с участием продуктов их радиолиза или УФ-фотолиза. Хотя матричная изоляция не воспроизводит полностью реальные условия, но она предоставляет уникальную возможность пошагово определить реакционные каналы и получаемые продукты. Поэтому считаю постановку темы диссертационной работы актуальной.

Достоверность и новизна научных результатов и выводов.

Достоверность полученных результатов обоснована взаимной согласованностью данных экспериментальных и теоретических методов, результаты находятся в согласии с существующими литературными данными. Тщательный анализ экспериментальных данных не оставляют сомнений в достоверности полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней удалось обнаружить несколько неизвестных ранее реакционных каналов, исследовать конформационные превращения радикала НОСО, экспериментально определить абсолютные ИК коэффициенты поглощения радикала НСО матрице аргона.

Степень обоснованности научных положений и выводов.

Сравнительные исследования в матрицах различных благородных газов, сравнительные исследования результатов УФ-фотолиза и радиолиза, надежная идентификация всех радикальных и молекулярных продуктов методом ИК-спектроскопии, сравнение с результатами квантово-химических расчетов, использование изотопного замещения позволяют заключить о высокой степени обоснованности научных положений и выводов. Результаты, составляющие научную новизну работы апробированы на многочисленных международных и российских профильных конференциях.

Значимость полученных результатов для науки.

Наиболее значимыми результатами можно назвать:

а) экспериментально определены абсолютные коэффициенты поглощения в ИК-спектре радикала НСО, изолированного в низкотемпературной матрице аргона

б) исследованы конформационные превращения радикала НОСО, протекающие под действием ИК-излучения или за счёт туннелирования атома Н через торсионный барьер.

с) исследованы радиационно-химические превращения молекул НСООН в низкотемпературных матрицах благородных газов и обнаружен ранее неизвестный в конденсированных фазах канал $\text{НСООН} \rightarrow \text{НОСО} + \text{H}$.

Информация о спектроскопии и свойствах радикалов НОСО, НСО и радикал-молекулярного комплекса $\text{OH}\cdots\text{CO}$ представляет фундаментальный научный интерес для атмосферной химии и химии процессов горения. Данные о механизмах радиационно-индуцированного образования радикала НОСО и молекулы НСООН представляют интерес с точки зрения понимания начальных этапов предбиологической эволюции вещества в условиях космического пространства.

Оценка публикаций, изложения материала и автореферата.

Содержание работы изложено в 6 статьях в высокорейтинговых авторитетных международных журналах (почти все из первого квартиля, импакт-фактор JACS – 13.86).

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование. Четко определены цели и задачи. Обзор литературы по проблеме полный и актуальный. Экспериментальная часть детально описывает технику проведения экспериментов. В содержательной части приведено много дополнительной информации, по сравнению со статьями, которая убеждает в обоснованности сделанных заключений. Автореферат полно и точно отражает содержание диссертации.

Замечания по содержанию работы.

По представленной работе можно сделать ряд вопросов и замечаний, которые не ставят под сомнение основные результаты и выводы:

1. И в диссертации и в автореферате используется отсылка к номеру формулы до того как она введена в тексте, порой за несколько предложений до формулы реакции. Так не принято и мешает восприятию текста.
2. Для реакция 3.27 (11 в автореферате) в тексте написано, что она не обнаружена, в таких случаях принято на схеме указывать перечеркнутую

стрелку. И, на мой взгляд, нонсенс указывать стадии необнаруженного процесса.

3. В выводе 2 используется придуманный автором термин "квазивнутримолекулярная термическая реакция". В тексте диссертации он использован один раз без объяснений и обоснований. По смыслу, вместо него должно быть "термически активированная реакция в радикал-молекулярных комплексах."

4. Безусловно важное обнаружение туннельного канала цис-транс изомеризации радикала НОСО в матрице инертных газов не означает автоматически, что такой канал будет существовать в газовой фазе.

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 02.00.09 – «химия высоких энергий» (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 Рязанцев Сергей Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – «химия высоких энергий».

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории кинетической ЭПР и
молекулярной спектроскопии Отдела Строения Вещества

Акимов Александр Владимирович



подпись

15.12.2017

Контактные данные:

тел.: 7(903)1288526, e-mail: shura@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Адрес места работы:

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Московская обл., г. Черноголовка,
проспект академика Семенова, 1
+7 (495) 993-57-07, director@icp.ac.ru

Подпись сотрудника Акимова Александра Владимировича удостоверяю:

Ученый секретарь
ФГБУН ИПХФ РАН
доктор химических наук



Психа Борис Львович
15.12.2017