

## ОТЗЫВ

официального оппонента Еремина Александра Викторовича  
на диссертацию Николаева Анатолия «Динамика реакций  $C_nR$  радикалов с простейшими  
алкенами и алкадиенами в условиях единичных столкновений»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных  
состояний вещества

### **Актуальность темы диссертационного исследования**

Диссертационная работа Анатолия Николаева посвящена исследованию динамики и механизмов бимолекулярных реакций высокорекреационных радикалов ( $CH$ ,  $C_4H$ ,  $C_3H_3$ ) с непредельными углеводородами (алкенами и алкадиенами) в условиях единичных столкновений.

Поиск и описание элементарных стадий образования и роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) относится к числу фундаментальных проблем химической физики, горения и астрохимии. В земных условиях ПАУ и сажа, образующиеся при сгорании углеводородного топлива, являются значительными загрязнителями окружающей среды, и их выбросы строго регламентируются. Тем не менее, несмотря на огромное количество исследований, механизмы образования ПАУ и сажи в процессах горения до сих пор вызывают множество дискуссий. В межзвездной среде ПАУ рассматриваются как потенциальные прекурсоры сложных органических молекул, что связывает их изучение с проблемой зарождения жизни во Вселенной. Несмотря на значительный прогресс, механизмы низкотемпературного формирования первых ароматических колец и их замещенных производных, вносящих определяющий вклад в последующий рост ПАУ, также остаются недостаточно изученными.

Актуальность настоящей работы обусловлена тем, что впервые на высоком теоретическом уровне установлены детальные механизмы и количественно оценены кинетические параметры конкретных реакций, ведущих к образованию циклопентадиена, фенилацетилена, метилзамещенных винилацетиленов и ксилолов. Полученные данные о константах скоростей и коэффициентах ветвления продуктов необходимы для построения и верификации точных кинетических моделей процессов горения и химической эволюции межзвездной среды, что имеет ключевое значение для разработки энергоэффективных и экологически чистых технологий, а также для интерпретации астрофизических наблюдений.

## **Степень обоснованности научных положений, достоверность результатов и выводов соискателя, сформулированных в диссертации**

Положения, выносимые на защиту, полностью опираются на результаты квантовохимических и кинетических расчетов с известной точностью. Ошибки в геометрических параметрах составляют менее 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов, а для энергий – в зависимости от уровня используемой теории. CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE[ $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)] обеспечивает точность в пределах 4 кДж/моль или лучше, а G3(MP2,CC)// $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)+ZPE( $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)) имеет точность в пределах 5-10 кДж/моль или лучше. Используемый в работе статистический метод РРKM позволяет определять зависящие от внутренней энергии интермедиатов микроканонические константы всех шагов мономолекулярных преобразований в бимолекулярной реакции с кинетической точностью (в пределах фактора 2 или лучше), если относительные энергии и статистические суммы для интермедиатов и переходных состояний найдены с использованием квантово-химических методов высокого уровня и точности (4-10 кДж/моль). Таким образом, сочетание передовых теоретических методов обеспечило высокую достоверность и точность результатов, представленных в данной работе.

## **Научная новизна диссертационного исследования**

Основные результаты настоящей диссертационной работы обладают несомненной новизной:

1 Впервые раскрыты механизмы бимолекулярных реакций метина (CH) с 1,3-бутадиеном (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) и бутадиинила (C<sub>4</sub>H) с 1,3-бутадиеном (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) и 2-метил-1,3-бутадиеном (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), ведущих к циклопентадиену (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), а также к фенил- и толил-ацетиленам (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>).

2 Впервые найдены геометрии и относительные энергии стационарных структур на поверхностях потенциальной энергии в реакциях 1-пропина (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) с пропеном (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) и 1- и 2-метилпропенами (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). Определены пути формирования метил-, диметил- и триметилзамещенных производных винилацетилена (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) в конкурирующих каналах H и CH<sub>3</sub>.

3 Впервые установлены механизмы образования диметилзамещенных бензолов (m- и p-ксилолов) при взаимодействии 1-пропина (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) с 2-метил-1,3-бутадиеном (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). Обнаружено влияние позиции CH<sub>3</sub> группы в 1- и 2-метил-1,3-бутадиенах (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) на динамику реакций данных изомеров с 1-пропином (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) в условиях единичных столкновений.

## Общая характеристика и содержание работы

В представленной работе Николаева детально исследованы реакции различных углеводородных радикалов в условиях однократных соударений. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 39 рисунков и 21 таблиц. Список литературы содержит 180 наименований.

Введение содержит развернутое обоснование актуальности темы, связанной с проблемами образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) как в процессах горения, так и в межзвездной среде. Сформулированы цель и задачи работы, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Также приведены положения, выносимые на защиту, и данные об апробации работы.

Первая глава посвящена теоретико-методологической основе исследования. В ней представлен анализ современных экспериментальных подходов, включая метод скрещенных молекулярных пучков, и теоретических методов изучения газофазных реакций. Подробно описаны использованные квантово-химические методы (CCSD(T)-F12, G3(MP2,CC)) и статистическая теория РРKM, составляющие основу для последующего моделирования.

Вторая глава раскрывает механизмы реакций метана (CH) и бутадиинила (C<sub>4</sub>H) с 1,3-бутадиеном и его метилзамещенными производными. На основе построенных поверхностей потенциальной энергии и РРKM-анализа показаны пути образования циклопентадиена и фенилацетилен, при этом количественно оценены выходы продуктов и выявлены ключевые стадии процессов.

Третья глава посвящена реакциям 1-пропинильного радикала (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) с пропеном и его метилпроизводными. Установлено, что положение метильной группы в молекуле алкена определяет селективность каналов реакции, контролируя соотношение продуктов с отрывом атома водорода или метильного радикала.

Четвертая глава исследует пути образования диметилбензолов (ксилолов) в реакциях C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> с метилзамещенными бутадиенами. Продемонстрировано, что структурные особенности реагентов (1- или 2-метил-1,3-бутадиен) критически влияют на возможность замыкания ароматического кольца, определяя преимущественное образование либо циклических, либо ациклических продуктов.

В заключении систематизированы и представлены основные результаты работы, отражающие решение поставленных задач и подтверждающие выносимые на защиту положения.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая и практическая значимость проведенного исследования определяется его весомым вкладом в решение фундаментальных и прикладных задач в области химической физики, горения, взрыва и физики экстремальных состояний вещества. Научная ценность работы состоит в установлении ранее неизвестных механизмов ключевых реакций углеводородных радикалов и получении надежных кинетических параметров (констант скоростей и выходов продуктов), которые пополнят специализированные базы данных. Эти результаты имеют междисциплинарное значение: в области химической физики они раскрывают детали фундаментальных процессов, в технологии горения – служат основой для совершенствования камер сгорания и снижения вредных выбросов, а в астрохимии – обеспечивают физико-химическую основу для моделей, описывающих химическую эволюцию органических соединений в космосе.

## **Замечания и недостатки работы**

Работа Анатолия Николаева практически лишена серьезных недостатков. Диссертация написана хорошим научным языком, в ней практически отсутствуют грамматические ошибки и опечатки. Поэтому приведем здесь лишь некоторые вопросы и рекомендации:

1. В работе теоретически рассчитан целый ряд констант скоростей реакций, имеющих важнейшее значение для кинетики формирования ПАУ не только в астрохимии, но и, в первую очередь, в продуктах горения углеводородных топлив в разнообразных энергетических установках на нашей планете. Поэтому было бы чрезвычайно интересно сравнить полученные автором значения со значениями, используемыми в современных кинетических моделях горения, рассматривающих процессы образования ПАУ. И, более того, если эти значения заметно расходятся, было бы интересно увидеть, как это повлияет на результирующие пути и скорости образования ПАУ при горении различных (в частности, алифатических и ароматических) углеводородов.

2. Вопрос о соотношении ароматического и полииногового пути в процессе роста сажи при горении все время вызывает горячие дискуссии. Могут ли результаты автора добавить тех или иных аргументов в эти дискуссии?

3. Автор отмечает интересный эффект не-РРKM поведения некоторых констант, объясняя это малым временем соударения по сравнению со временем рандомизации внутренней энергии частиц при достаточно высоких энергиях соударений. Хорошо бы увидеть оценки диапазона энергии (времен) соударений, в соотношении с временами релаксации внутренних степеней свободы исследуемых молекул, при которых такая ситуация может реализоваться.

## **Отражение результатов в публикациях и автореферате**

Содержание автореферата и опубликованных работ полностью соответствует основным положениям и выводам диссертации. Результаты научной работы соискателя опубликованы в 2 статьях, рекомендованных ВАК, а также в 12 научных статьях в ведущих научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты исследований были представлены и получили апробацию в ходе выступлений на всероссийских и международных научных форумах, включая симпозиумы и конференции.

## **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Диссертация Николаева А. является завершенным и методически выверенным научным трудом. Работа вносит значительный вклад в понимание механизмов образования и роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в условиях, имитирующих межзвездную среду и процессы горения. Полученные автором данные о динамике элементарных реакций с участием высокореакционных радикалов ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_3$ ) и непредельных углеводородов, рассчитанные с применением современных квантово-химических методов и теории РРKM, обладают высокой степенью достоверности. Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений: результаты могут быть успешно использованы в моделях горения и астрохимии для описания путей формирования сложных органических молекул. Работа может быть рекомендована к использованию как теоретиками, так и экспериментаторами в указанных областях.

Диссертационное исследование Николаева А. представляет собой целостную и законченную научную работу. В ней не только решена актуальная задача по установлению детальных механизмов ключевых бимолекулярных реакций, протекающих в условиях единичных столкновений, но и количественно оценены кинетические параметры этих процессов. Полученные фундаментальные результаты вносят существенный вклад в развитие физико-химических основ моделирования процессов горения и астрохимической эволюции, предоставляя строгое теоретическое обоснование для путей формирования прекурсоров ароматических структур. Таким образом, диссертация Николаева Анатолия соответствует требованиям пп. 9-11 и пп. 13-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор Николаев А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук (1.3.9 Физика плазмы, 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника), заведующий Лабораторией неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).



Еремин Александр Викторович

Дата: «22» ноября 2025 г.

Адрес служебный: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2;

тел.: +7 (495) 483-23-14; [eremin@iikt.ru](mailto:eremin@iikt.ru)

Подпись и контактные данные А.В. Еремина заверяю:

Ученый секретарь ОИВТ РАН

доктор физико-математических наук



А.Д. Киверин

Гербовая печать

