

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук,
доктор химических наук



А. А. Онищук

«14» 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Николаева Анатолия

«Динамика C_nR радикалов с простейшими алкенами и алкадиенами в условиях
единичных столкновений»

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

Механизмы образования и роста полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) являются важным и актуальным направлением исследований в области химии горения по причине того, что эти вещества формируются в большом количестве при сжигании углеводородного топлива в промышленных энергоустановках, при утилизации бытовых отходов, а также в крупномасштабных природных пожарах. Образующиеся в процессах горения ПАУ и сажа загрязняют окружающий воздух и вызывают различные заболевания. Кроме того, ПАУ формируются в молекулярных облаках межзвездной среды, поэтому это явление тесно связано с вопросом образования сложных органических молекул, которые могли привести к зарождению жизни во Вселенной.

В настоящее время детальные механизмы образования ПАУ, начиная с формирования первого ароматического кольца, неплохо изучены. В то же время, наблюдаемое в условиях низких температур образование циклопентадиенильного и фенильного радикалов, бензола и различных замещенных ароматических циклов все еще требует дополнительного исследования. В частности, реакции метинового, бутадиинильного, пропилильного радикалов с диеновыми углеводородами все еще не изучены. Кроме того, несмотря на мощное развитие экспериментальных методов изучения

кинетики элементарных реакций, например метода скрещенных молекулярных пучков, все еще остается проблема построения детальных механизмов реакций, поскольку даже такие продвинутое методики не обеспечивают надежную идентификацию короткоживущих промежуточных соединений. Поэтому актуальным является использование современных квантовохимических расчетных методов, свободных от экспериментальных ограничений, для разработки детальных реакционных механизмов.

Таким образом, квантовохимические исследования механизмов превращения простейших высокореакционноспособных углеводородных радикалов с непредельными углеводородами, дающих начало цепочек формирования различных ПАУ, является актуальной научной задачей.

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

Положения, выносимые на защиту, сформулированы на основе результатов, полученных с использованием квантовохимических расчетов высокого уровня. В данной работе проведены количественные квантовохимические расчеты, обеспечивающие ошибку в геометрических параметрах реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов всех реакций не более 0,01-0,02 Å для длин связей и 1-2° для валентных углов, а для энергий – в зависимости от уровня используемой теории. Метод CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p) дает среднюю точность расчета энергии в пределах 4 кДж/моль, а средняя ошибка метода G3(MP2,CC)// ω B97X-D/6-311G(d,p), как правило, лежит в пределах 10 кДж/моль. Микрочанонические константы скорости мономолекулярных реакций были рассчитаны с использованием теории РРКМ с кинетической точностью (в пределах фактора 2 или лучше), при нахождении относительных энергий и статистических суммы для интермедиатов и переходных состояний с использованием квантовохимических методов высокого уровня. Таким образом, использование передовых теоретических методов обеспечивает высокую достоверность, представленных в данной работе.

Научная новизна диссертационного исследования

Новизна диссертационного исследования А. Николаева определяется получением следующих основных результатов:

1) Впервые определены механизмы бимолекулярных реакций метина (СН) с 1,3-бутадиеном (С₄Н₆) и бутадиинила (С₄Н) с 1,3-бутадиеном (С₄Н₆) и 2-метил-1,3-бутадиеном (С₅Н₈), ведущих к циклопентадиену (С₅Н₆), а также к фенил- и толил-ацетиленам (С₈Н₆/С₉Н₈).

2) Впервые найдены геометрии и относительные энергии стационарных структур на поверхностях потенциальной энергии в реакциях 1-пропина (C_3H_3) с пропеном (C_3H_6) и 1- и 2-метилпропенами (C_4H_8). Определены пути формирования метил-, диметил- и триметилзамещенных производных винилацетилена (C_4H_4) в конкурирующих каналах H и CH_3 .

3) Впервые установлены механизмы образования диметилзамещенных бензолов (m- и p-ксилолов) при взаимодействии 1-пропина (C_3H_3) с 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8). Обнаружено влияние позиции CH_3 группы в 1- и 2-метил-1,3-бутадиенах (C_5H_8) на динамику реакций данных изомеров с 1-пропином (C_3H_3) в условиях единичных столкновений.

Общая характеристика и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во введении представлена актуальность исследования, сформулирована цель работы и описаны основные задачи, отмечена научная новизна, показана теоретическая и практическая значимость выводов диссертации, а также изложены основные защищаемые положения.

В первой главе представлен обзор экспериментальных и теоретических методов исследования газофазных реакций, в том числе описан метод скрещенных молекулярных пучков. В этой же главе описаны основы теории РРКМ в гармоническом приближении для расчета констант скорости и коэффициентов ветвления продуктов реакций в стационарных условиях, а также непосредственно используемые в работе квантово-химические методы расчетов - CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97X-D/6-311G(d,p) и G3(MP2,CC) с использованием геометрии, оптимизированной на уровне ω B97X-D/6-311G(d,p) и последующее РРКМ-моделирование кинетики для построения диаграмм поверхностей потенциальной энергии.

Вторая глава посвящена исследованию реакций метина (CH) и бутадиенила (C_4H) с 1,3-бутадиенами (C_4H_6/C_5H_8), приводящих к образованию циклопентадиена (с- C_5H_6), фенилацетилена (C_8H_6) и его метилзамещенных производных. На основе анализа с помощью теории РРКМ и рассчитанной поверхности потенциальной энергии реакций метина с 1,3-бутадиенами сделан вывод, что доминирующим продуктом в реакции является циклопентадиен (выход $\approx 76\%$). Этот результат был подтвержден данными экспериментов в скрещенных молекулярных пучках, в которых энергия реакции составляет 346 ± 22 кДж/моль, что хорошо согласуется с рассчитанной величиной – 349 ± 4 кДж/моль.

Теоретически показано, что в случае реакции бутадиинила (C_4H) с 1,3-бутадиеном (C_4H_6) основным циклическим продуктом является фенилацетилен (C_8H_6) с выходом около 23-39%, а также два его ациклических изомера - транс-нона-1,3-диен-5,7-диин (выход 29-36%) и цис-нона-1,3-диен-5,7-диин (выход 26-31%). В случае реакции C_4H радикала с 2-метил-1,3-бутадиеном (C_5H_8) основными продуктами являются *m*-толилацетилен и *p*-толилацетилен с выходами 69-79% и 41-61% соответственно. Анализ полученных результатов позволил сделать предположение о том, что механизм реакций бутадиинильного радикала с 1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном фактически объединяет две ранее не связанные концепции кросс-сочетания и циклоприсоединения-ароматизации в одиночном столкновении путем образования двух новых связей $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ и изгиба линейного бутадиинильного радикала из обычной линейной геометрии (180°) до 60° - 120° , с одновременным изменением гибридизации атомов углерода с *sp* на *sp*². Динамика реакции определяется безбарьерным присоединением бутадиинильного радикала к диеновой группе и последующими стадиями изомеризации, что в итоге приводит к образованию арилацетиленов и их замещенным аналогам.

Третья глава посвящена изучению механизмов реакций 1-пропина (C_3H_3) с пропенами (C_3H_6/C_4H_8). Проведенные расчеты поверхности потенциальной энергии показали, что в реакции 1-пропина с пропеном образуются метилвинилацетилен и диметилвинилацетилены. Согласно расчетам РПКМ, образование 4-метилвинилацетилена энергетически наиболее выгодно, выход этого продукта составляет около 72-86%.

В случае реакции 1-пропина с 2-метилпропенами (C_4H_8), ее механизм аналогичен реакции 1-пропина с пропеном, но в ее результате происходит образование 1,2,4-триметилвинилацетилена (2-метилгекс-2-ен-4-ин) с выходом до ~66%. На основании полученных результатов расчетов и экспериментальных наблюдений сделано заключение, что образование этого триметилзамещенного винилацетилена является возможной отправной точкой для фундаментальных процессов роста продуктов с более высокой молекулярной массой, приводящих к ди- и триметилзамещенным нафталинам при реакциях с фенильными (C_6H_5) и толильными радикалами ($CH_3C_6H_5$) посредством безбарьерного механизма НАВА.

Интересным фактом является то, что изменение позиции метильного замещения в пропене с C_2 на C_1 существенно влияет на конечный продукт превращения - в реакции C_3H_3 с 1-метилпропеном (C_4H_8 , цис- транс-бут-2-ен) результаты расчетов показывают выход диметилвинилацетилена (цис/транс-2-гексен-4-ин) до ~98%. Таким образом, было показано, что позиция CH_3 группы в замещенном пропене (C_4H_8 : 1- или 2-метилпропен) контролирует каналы отрыва H/CH_3 в реакциях с 1-пропином.

Четвертая глава посвящена изучению механизмов реакций 1-пропина (C_3H_3) с более сложными ненасыщенными углеводородами класса алкадиенов – 1- и 2-метил-1,3-бутадиенами (C_5H_8), потенциально ведущих к орто-, мета- и пара-ксилолам (диметилбензолам). Согласно расчетам РРKM, в реакции 1-пропина с 2-метил-1,3-бутадиеном (изопреном) относительные выходы m- и p-ксилола составляют до 15%, тогда как на долю ациклических продуктов - изомеров 2-метилгепта-1,3-диен-5-ина приходится до 80%. В случае реакции C_3H_3 с 1-метил-1,3-бутадиеном (1,3-пентадиеном) формирование циклических продуктов в расчетах не предсказывается, основными продуктами являются ациклические соединения - изомеры гепта-1,3-диен-5-ина, с выходом до 90%. На основании этого сделано заключение, что смещение метильной группы из положения C_2 (в 2-метил-1,3-бутадиене) в положение C_1 (в 1,3-пентадиене) оказывает сильное влияние на результат реакции, делая невыгодным образование ароматических продуктов и приводя к образованию ациклических продуктов.

В заключении диссертации приводятся основные выводы по результатам решения поставленных задач.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, позволяют значительно расширить имеющиеся базы данных констант скорости химических реакций, протекающих в экстремальных условиях. Результаты анализа механизмов реакций, а также рассчитанные константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакций, представляют практический интерес для различных областей науки и техники. В частности, полученные результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки моделей горения углеводородов в различных энергетических установках, что дает возможность оптимизации их конструкции и увеличения эффективности. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в астрофизических моделях для предсказания эволюции сложных органических веществ в условиях межзвездной среды, а также в атмосфере звезд и планет.

Дискуссионные вопросы и замечания по диссертационной работе

Диссертация имеет ряд недостатков, основные замечания состоят в следующем:

1. Название работы несколько неудачно, следовало бы использовать, например, термин «кинетика» вместо «динамика».
2. Литобзор выглядит необычно: довольно большая часть посвящена детальному описанию экспериментов в молекулярных пучках, которыми автор не занимался. Напротив, квантовохимические методы, использованные в работе, описаны

максимально телеграфно: не приведены основные уравнения методов, физически обоснованные приближения и подходы, например, к явному учету электронной корреляции в рамках метода связанных кластеров. Краткое и четкое изложение особенностей и точности использованных теоретических методов на тестовых системах, во-первых, позволило бы продемонстрировать теоретический уровень автора, а также помогло бы читателю понять, какова точность и обоснованность полученных результатов.

3. Электронная структура многих исследованных в работе радикалов, например, C_4H , является достаточно нетривиальной. структуру уровней различной мультиплетности также стоило обсудить в литобзоре.
4. Нигде в работе не проводится обсуждение возможных регионов ППЭ, где корректное описание волновой функции интермедиатов и переходных состояний возможно лишь с помощью многоконфигурационных методов. На первый взгляд, таких «подозрительных» участков на ППЭ во всех трех главах с результатами достаточно много. По меньшей мере, следовало бы привести значения T1-диагностики для наиболее важных кинетически интермедиатов и переходных состояний. Также отсутствует информация о спиновом загрязнении для различных структур на ППЭ.
5. В разделе с описанием использованных теоретических подходов на странице 50 указано, что среднее абсолютное отклонение рассчитанной относительной энергии от эксперимента в общем случае составляет 1.27 ккал/моль, а для углеводородов – 0.71 ккал/моль. Поскольку в диссертации рассмотрены только реакции углеводородов, было бы целесообразно указать только те параметры, которые имеют к ним отношение.
6. При рассмотрении реакций метин+1,3-бутадиен и бутин+1,3-бутадиен было установлено, что в первом случае при изменении столкновительной энергии реагирующих частиц выход продуктов практически не меняется, а во втором случае уменьшение энергии приводит к увеличению выхода продуктов. В тексте не приводятся объяснение причин такого различия.
7. В тексте диссертации одни и те же соединения имеют различное название, что создает некоторые затруднения при ее чтении. Например, 1,2,4-триметивинилацетилен в некоторых местах обозначен как 2-метилгекс-2-ен-4-ин, 2-метил-1,3-бутадиен как изопрен, 1,3-пентадиен как 1-метил-1,3-бутадиен.

8. Имеются многочисленные опечатки в тексте, например, на стр. 70 вместо «кДж» указаны единицы «кД», на стр. 135 вместо «...пропена (C₃H₃)...» должно быть «...пропена (C₃H₆)...» и т.д.

Отмеченные замечания и недостатки не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований.

Отражение результатов в публикациях и автореферате

Публикации и автореферат по теме диссертации отражают основные результаты исследований соискателя. Результаты научной работы соискателя опубликованы в 2 статьях, в изданиях рекомендованных ВАК, а также в 12 научных статьях в ведущих научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Работы апробированы на выступлениях на симпозиумах и во всероссийских и международных конференциях.

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

Несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертация Николаева А. является законченным научным трудом и содержит ценные результаты для развития механизмов образования ПАУ в экстремальных условиях, которые могут быть рекомендованы к использованию в научных коллективах, работающих в области моделирования процессов горения, астрофизических исследованиях формирования сложных органических молекул в условиях межзвездной среды, экспериментаторами и теоретиками занимающихся вопросами кинетики реакций различных ароматических углеводородов. Научная новизна и актуальность проделанной работы не вызывает сомнений.

Диссертация Николаева А. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой сформулирована и решена задача, состоящая в определении детальных механизмов реакций простых радикалов с малыми молекулами ненасыщенных углеводородов в условиях низких давлений, что имеет важное значение для развития важной области газофазной химической кинетики – создания и верификации предсказательных механизмов горения углеводородов и их превращений в межзвездной среде. Таким образом, диссертационная работа 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.

Отзыв подготовили:

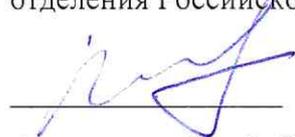
Доктор химических наук (1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»), заведующий лабораторией кинетики процессов горения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)



Шмаков Андрей Геннадьевич

Адрес служебный: 630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3;
тел.: (383)333-33-46, (383)330-45-54; shmakov@kinetics.nsc.ru

Кандидат физико-математических наук (1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»), с.н.с. лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)



Киселев Виталий Георгиевич

Адрес служебный: 630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3;
тел.: (383)333-33-48; vitaly.kiselev@kinetics.nsc.ru

Диссертация и отзыв на диссертацию обсуждены и утверждены на заседании межинститутского семинара по горению и аэрозолям ИХКГ СО РАН (протокол № 99 от «28 » октября 2025 г.)

Подписи заверяю
Ученый секретарь ИХКГ СО РАН
кандидат физико-математических наук



А. П. Пыряева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3
(383) 330-91-50; admin@kinetics.nsc.ru
www.kinetics.nsc.ru