



В диссертационный совет  
Д 501.001.90 при МГУ им.  
М. В. Ломоносова

### ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации САЕНКО Елизаветы Владимировны “Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах”, представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

В диссертационной работе Е.В.Саенко представлены результаты проведенных исследований, направленных на изучение процессов захвата электрона органической молекулой с образованием анион-радикала и условий стабильности таких радикалов. При этом затрагивается общий вопрос судьбы электронов, возникающих при ионизации молекул среды под действием ионизирующего излучения, имеющий важное значение как для понимания первичных процессов радиолитических превращений вещества, так и в более широком смысле – для расширения наших представлений об элементарных стадиях химических реакций. Это определяет актуальность данной работы и ее практическую значимость как источника дополнительного фактического материала для дальнейших научных и научно-прикладных исследований в области радиационной химии и смежных областях науки.

Конкретно в данной работе было изучено образование анион-радикалов ряда карбонильных соединений (кетонов и амидоэфиров) в стеклообразной матрице различного состава при низкотемпературном радиоллизе. Представленная диссертация включает в себя введение, обзор имеющихся литературных данных по теме диссертации, описание использовавшихся экспериментальных и расчетных методик, три основных раздела с описанием полученных автором результатов и их предварительным обсуждением,

отдельный раздел (заключение) общего обсуждения результатов работы, изложение основных результатов и выводов по работе, список цитированных литературных источников из 205 наименований и шесть приложений, содержащих измеренные параметры спектра ЯМР дейтерированного ацетилацетона и полученные результаты квантово-химических расчетов.

В литературном обзоре, в соответствии с темой диссертационной работы, автором рассмотрены имеющиеся к моменту написания диссертации материалы по структуре и свойствам избыточных электронов в конденсированной фазе, а также свойствам анион-радикалов кетонов и карбоновых кислот. Данный обзор можно считать исчерпывающим и отличающимся критичностью оценки литературных данных. Положительной чертой этой главы диссертации является, также, наличие развернутого обобщающего вывода по всему рассмотренному материалу.

В методической главе диссертации достаточно подробно и полно описаны использовавшиеся вещества, методики приготовления образцов, оборудование и приемы работы при низких и сверхнизких температурах, приборы и порядок проведения дозиметрических измерений, регистрации оптических (в видимом и ИК диапазоне) и ЭПР спектров, а также методика квантово-химических расчетов. Представленные данные не оставляют вопросов. Не ясно, правда, куда делся раздел 2.4, если, конечно, это не опечатка в нумерации последнего раздела главы.

Что касается основного содержания диссертации, изложенного в трех главах, то приведенный в них материал свидетельствует о большом объеме работы экспериментального и теоретического характера, проведенной автором, в ходе которой:

- были подробно изучены:
  - процессы захвата электронов в твердой матрице (аргон; алканы: 3-метилпентан и метилциклогексан, простые эфиры: диметиловый, диэтиловый, метилаль, метилтетрагидрофуран; спирты: метанол, этанол) при низкотемпературном радиолизе молекулами таких карбонильных

соединений, как ацетон,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -дикетоны – диацетил, ацетилацетон и диацетонил, амидоэфиры – N,N-диметиламида метилового эфира щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот;

- структура и стабильность образующихся анион-радикалов;

- отработаны методики проведения сложных экспериментальных работ по приготовлению образцов (в частности, растворы ацетона в аргоне), а также низкотемпературному радиолизу с последующим радиоспектроскопическим и оптическим анализом при температурах от 7 К.
- проведены квантово-химические расчеты как для нейтральной молекулы, так и для анион-радикала ацетона, диацетила, ацетилацетона, диацетонила, N,N-диметиламида метилового эфира щавелевой кислоты.

К наиболее существенным результатам проведенных исследований можно отнести следующие:

- Установление структуры и свойств не изученных ранее анион-радикалов карбонильных соединений, возникающих при облучении замороженных растворов этих соединений в неполярных, малополярных и полярных веществах, с использованием методов ЭПР и оптической спектроскопии.
- Обнаружение двух типов анион-радикалов амидоэфиров малоновой, янтарной и глутаровой кислот, в одном из которых неспаренный электрон локализован на сложноэфирной группе, в другом – на амидной.
- Обоснование структуры наблюдаемых и гипотетических анион-радикалов с использованием квантово-химических расчетов.
- В достаточной степени обоснованные выводы о влиянии свойств матрицы на процесс захвата электрона карбонильными соединениями.

Все эти результаты основаны на экспериментальных данных и теоретических расчетах, преобладающая часть которых получена автором впервые, что определяет научную новизну работы.

Следует отметить некоторые положения изложенного в диссертации материала, которые вызывают естественные вопросы и требуют определенного объяснения, в частности:

- Автор использует расчетные значения потенциала ионизации анион-радикала для характеристики сродства к электрону соответствующей молекулы. В этой связи следовало бы объяснить, почему везде используется вертикальный потенциал, т.е. почему он, по мнению автора, более соответствует электронному сродству молекулы, чем адиабатический.
- Возможное повышение стабильности анион-радикалов в ряде случаев автор относит за счет их предполагаемой сольватации полярными молекулами, и при этом используются результаты расчетов, проведенных для равновесного поляризационного состояния. Необходимо было бы указать, насколько подобные расчеты соответствуют реальной возможности достижения равновесной поляризации среды вокруг анион-радикала после его образования в твердой фазе при температурах 77 К и ниже.
- Слишком искусственным представляется объяснение влияния добавок карбонильных соединений на стабилизацию захваченных электронов в неполярных матрицах через образование промежуточных (не наблюдаемых в эксперименте) анион-радикалов. Такое объяснение могло бы иметь основания при наличии данных об отсутствии влияния добавок на макропараметры матрицы, в том числе – на снижение температуры фазового перехода, соответствующего размораживанию ориентационной подвижности молекул. К тому же, в связи с приведенным объяснением, возникает вопрос, как автор сумел рассчитать "концентрацию структурных ловушек, в которых стабилизируются электроны в отсутствие карбонильного соединения".

Оценивая диссертационную работу Е.В.Саенко в целом, следует отметить ее высокий экспериментальный и теоретический уровень. Эта работа представляет собой законченное научное исследование, в котором содержится решение задачи, имеющей существенное значение для радиационной химии органических соединений и смежных областей – радиобиологии, фотохимии, молекулярной физики, а именно: определено влияние вида молекулы и состава ее окружения на процесс захвата электрона, а также структуру и устойчивость образующегося анион-радикала.

Представленная диссертация отвечает всем требованиям действующего Положения о порядке присуждения ученых степеней, и её автор, Саенко Елизавета Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Основное содержание диссертации отражено в опубликованных автором работах. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31  
Тел.: (499) 234-6244, e-mail: makarov@ipc.rssi.ru



И.Е.Макаров

Подпись И.Е.Макарова ЗАВЕРЯЮ  
Ученый секретарь Института  
к.х.н. И.Г.Варшавская



28.05.2015