

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Саенко Елизаветы Владимировны
«Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами
карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий**

Представляемая работа посвящена исследованию локализации радиационно-генерированных электронов – первичных продуктов, образующихся при ионизирующем облучении конденсированных сред. Хотя в этой области в свое время была проведена очень большая работа, и «сольватированный электрон» прочно занял свое место в учебниках и классических монографиях по радиационной химии, а основные усилия были перенесены на исследование катион-радикалов, бурное развитие таких областей, как новые функциональные материалы и органическая электроника, радиобиология и радиостерилизация, электронно-лучевая литография и электронно-лучевая терапия и т. д., вызвали новый всплеск интереса к процессам с участием избыточных электронов. Сегодня основной акцент в этой области, связанный с конкретными практическими задачами, сместился на исследование транспорта, локализации и реакционной способности «медленных», имеющих небольшую энергию электронов в неупорядоченных органических средах. Именно они определяют проводимость полимерных органических проводников и полупроводников и эффективность электрооптической конверсии в органических светодиодах и разделения заряда в фотовольтаических элементах, предельное разрешение при литографии и генотоксический эффект при лучевой терапии. В терминах радиационной химии все это – термализованные вторичные электроны или электроны, захваченные на ловушки или акцепторы, в стеклах. Именно свойства этих объектов и исследуются в представленной работе. В связи с этим актуальность и уместность сформулированных задач и предпринятой работы не вызывают никаких сомнений.

Для решения поставленных задач в работе применен уникальный комплекс экспериментальных методов на основе низкотемпературной матричной изоляции или стабилизации и ЭПР, ИК и оптического детектирования для изучения генерируемых рентгеновским облучением продуктов, аналогов которого по совокупности возможностей в мире сегодня не создано. Эксперименты сопровождаются квантово-химическим анализом в отечественном пакете PRIRODA, причем имеет место совершенно уникальная ситуация с непосредственным участием в работе самого автора пакета, что обеспечивает максимально возможную корректность такого анализа. Следует особо подчеркнуть то внимание, которое уделяется вопросам учета в расчетах влияния среды – одного из самых сложных и тонких моментов при расчете конденсированных систем. Адекватность выбранных для решения задач экспериментальных и теоретических методов также не вызывает никаких сомнений.

В работе проведен значительный объем исследований, результаты которых подробно и убедительно изложены в автореферате и пересказывать которые нет необходимости. Из полученных автором оригинальных результатов методически особенно интересным и важным представляется комплексное исследование анион-радикала диацетила с экспериментальным и квантово-химическим анализом его ИК спектра и привязкой его к спектрам ЭПР – других таких примеров в известной мне литературе я не знаю. Всю работу отличает выдержанная сквозная логика и тщательная аргументация, автореферат написан понятным, естественным языком и практически не содержит неточностей и опечаток.

У меня нет замечаний по существу работы, однако считаю, что некоторые моменты в автореферате остались за кадром и заслуживают дополнительного обсуждения:

- Из текста автореферата не очень понятно, почему при обсуждении анион-радикала ацетона в аргоновой матрице (раздел 3.1) нужно рассматривать только возможность мономерного анион-радикала со стабилизацией только атомами матрицы, тогда как во всех остальных случаях, при рассмотрении анион-радикалов в органических матрицах при сравнимых концентрациях, всегда обсуждается и возможность стабилизации за счет димеризации самой молекулы-акцептора.

- Видимо, во всех изучаемых системах молекулярная подвижность полностью заморожена, так что образование димерных и более крупных кластерных анион-радикалов возможно только при наличии в матрице готовых кластеров, которые могут захватить избыточный электрон, и необходимым предварительным условием для образования кластерного анион-радикала является возможность образования такого кластера до облучения. С другой стороны, известно, что в жидких неполярных растворах некоторые ион-радикалы, например, катион-радикалы метилзамещенных бензолов и анион-радикал октафторнафталина, могут димеризоваться и динамически, образуя связанное состояние именно за счет наличия нескомпенсированного заряда/спина, при значительно меньших концентрациях материнской молекулы. Было бы очень интересно обсудить «предпочтения» для образования кластерных ион-радикалов в конденсированной среде путем захвата заряда на готовый кластер и путем сборки кластера вокруг заряда.

- В разделе 3.3 из детектирования в изучаемом образце только протонированных анион-радикалов делается вывод о другом механизме захвата избыточных электронов ацетоном в спиртовой матрице. Это утверждение представляется слишком сильным: моменты облучения и детектирования сильно разнесены во времени, и по результатам представленных экспериментов вряд ли можно исключить, что собственно захват электрона и образование анион-радикала происходят так же, как и в других матрицах, но затем медленные в химическом масштабе времен вторичные реакции, в том числе перенос протона с матрицы, дают вторичные радикалы, которые и детектируются в эксперименте.

Результаты проведенных исследований опубликованы в ведущих научных журналах из списка ВАК и неоднократно докладывались на профильных международных конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки методики анализа дополнительной стабилизации анион-радикалов в конденсированной среде, которая может применяться для разработки и оптимизации новых органических функциональных материалов, решения прикладных задач радиобиологии, радиационной медицины и электронно-лучевой литографии, и впервые исследованы анион-радикалы ряда кислородсодержащих соединений, а ее автор, Саенко Елизавета Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

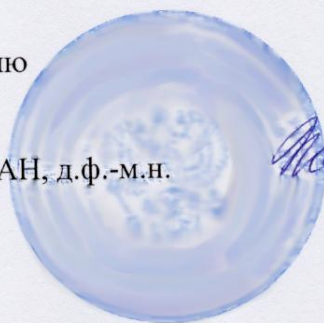
Телефон (раб.): (383) 333 1561

Электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru

26 мая 2015 г.

Подпись Д.В. Стася удостоверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН, д.ф.-м.н.



Н.А. Какуткина