

## ОТЗЫВ

на диссертацию **Саенко Елизаветы Владимировны**

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

Представленная диссертационная работа **Е. В. Саенко** посвящена в первую очередь экспериментальному исследованию анион-радикалов, образующихся при взаимодействии молекул ряда алифатических карбонильных соединений с избыточными электронами в низкотемпературных матрицах различной полярности. Собственно избыточные электроны, а также стабилизирующиеся в матрицах анионные состояния исследуемых молекул или их кластеров наблюдались и исследовались с применением методов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и оптической, электронной и колебательной, спектроскопии. При анализе данных экспериментов и их интерпретации автор опирается на результаты квантовохимических расчетов, причем существенной частью диссертационной работы является обоснование их достоверности. Для этого проведена проверка того, в какой степени использованные методы квантовой химии применимы для расчета микросольватационных эффектов матрицы при стабилизации анион-радикалов молекул с отрицательным газофазным сродством к электрону.

Работа, включая приложения, изложена на 209 страницах, основными разделами являются введение, 5 глав, заключение, перечисление основных результатов и выводов, а также список литературы, содержащий 205 ссылок.

Обзор литературы автор начинает с обсуждения первичных процессов с участием избыточных электронов, рассматривает имеющиеся модели сольватированного электрона и данные об его реакциях с акцепторами. Основной по объему частью литературного обзора является весьма подробное описание результатов исследований анионных состояний некоторых алифатических карбонильных соединений в различных условиях. Можно отметить, что данная часть обзора включает не только перечисление опубликованных данных, но и их содержательный критический анализ. Кроме экспериментальных данных обсуждаются и результаты некоторых квантовохимических исследований анион-радикалов карбонильных соединений. В целом, содержание литобзора показывает, что автор диссертации очень продуманно подошел к выбору систем для исследований. Выводы автора о недостаточной исследованности роли среды

при стабилизации анион-радикалов молекул с отрицательным газофазным сродством к электрону и, в частности, о необходимости учета микросольватационных эффектов, представляются обоснованными. В то же время в отношении подбора материала для литобзора можно высказать ряд замечаний (см. ниже).

Методика эксперимента, процедуры подготовки образцов и квантовохимических расчетов описываются во второй главе. Описание является достаточно полным и позволяет заключить, что автор хорошо знаком с тонкостями используемых методик, в том числе и экспериментов при гелиевых температурах, а также имеет навыки работы на высоком уровне в различных областях химии.

В главе 3 описываются результаты применения всего комплекса используемых экспериментальных и расчетных методик к исследованию взаимодействия избыточных электронов с молекулами ацетона в матрицах различной полярности. Анализ спектров ЭПР и оптического поглощения проводится корректно, с использованием данных квантовохимических расчетов и результатов, полученных со специально синтезированными дейтерированными соединениями. Детально анализируется роль ассоциатов молекул ацетона в концентрированных растворах. Сопоставление с уже имеющимися литературными данными подкрепляет достоверность полученных результатов и обосновывает эффективность примененного подхода к исследованию анион-радикалов молекул с отрицательным сродством.

Глава 4 посвящена исследованию взаимодействия избыточных электронов с дикетонами, в том числе и с ранее неизученными в этом отношении. Ряд исследуемых соединений выбран таким образом, что степень сопряжения между карбонильными группами и, следовательно, степень локализации неспаренного электрона меняется в широких пределах. Учитывая, что в работе использованы матрицы различной полярности, можно считать, что автором исследован вполне репрезентативный набор вариантов, которые могут встречаться при захвате электрона молекулами дикетонов.

В главе 5, посвященной исследованию анион-радикалов бифункциональных соединений – амидоэфиров с различной длиной между карбонильными фрагментами, автору путем скрупулезного анализа спектров ЭПР облученных амидоэфиров удалось обосновать формирование двух типов стабилизированных АР даже при наличии дополнительных маскирующих сигналов от радикальных продуктов радиационно-химических реакций.

В заключении автором высказан ряд положений обобщающего характера о условиях стабилизации анион-радикалов молекул с отрицательным газофазным сродством к электрону в матрицах различной природы; сопоставляются данные по анион- и катион-

радикалам бифункциональных мостиковых систем; указано на важность работ по дальнейшему изучению микросольватационных эффектов для поиска путей управления процессами захвата избыточных электронов в аморфной конденсированной среде.

Формулировка основных полученных результатов и выводов *соответствует* изложенному в диссертации фактическому материалу, который, в свою очередь, *достаточно полно* отражен в публикациях автора. Автореферат диссертации *соответствует* по содержанию самой диссертации. В то же время надо отметить, что в ряде случаев изложение материала в автореферате перегружено деталями, а сам объем автореферата по этой причине больше необходимого.

В целом, представленная диссертация может быть охарактеризована как тщательно спланированная, имеющая большой объем и выполненная на высоком уровне экспериментальная работа, результаты которой подкреплены квантовохимическими расчетами, также выполненными на высоком уровне.

Диссертационная работа **Е. В. Саенко**, несомненно, *является актуальной*, так как, развитие органической и молекулярной электроники требует понимания механизмов транспорта термализованных электронов в аморфной среде, в том числе и знания характеристик и структуры слабосвязанных анионных состояний молекул среды. В то же время, как справедливо отмечено автором, основная часть данных о взаимодействиях избыточных электронов с молекулами в аморфной среде относится к реакциям электронов, имеющих энергию, существенно превышающую тепловую.

*Научная и практическая значимость* работы обусловлена, в частности, тем, что в результате проведенных исследований появились количественные данные о величине микросольватационных эффектов при стабилизации анион-радикалов молекул с отрицательным газофазным сродством к электрону в полярных и слабополярных матрицах. Данные о реакциях избыточных электронов с несимметричными бифункциональными соединениями важны в контексте поиска путей направленного радиационно-химического воздействия на вещество. Хочется также отметить то обстоятельство, что в работе продемонстрирована применимость пакета PRIRODA для расчетов эффектов микросольватации частиц с открытой оболочкой в слабополярных средах. Этот результат важен для широкого круга исследователей, так как пакет PRIRODA отличается высокой производительностью квантово-химических расчетов.

*Научная новизна* рассматриваемой работы обеспечивается *оригинальностью экспериментальных результатов*, полученных автором. Среди них можно выделить *следующие важнейшие достижения*:

- показано, что в низкотемпературных матрицах для молекул алифатических карбонильных соединений не характерны реакции диссоциативного присоединения низкоэнергетических электронов;
- экспериментально обнаружено, что стабилизация анион-радикалов карбонильного соединения, для которого имеет место кето-енольная таутомерия, происходит именно в енольной форме.

*Достоверность результатов исследований обеспечивается* высоким экспериментально-методическим уровнем работы, комбинированием различных экспериментальных и расчетных методик, достаточно широким набором изученных соединений и *подтверждается* качеством публикаций автора.

Изложение материала выполнено достаточно подробно, ясным языком, с незначительным числом опечаток, диссертация содержит понятные для восприятия иллюстрации.

Тем не менее, при знакомстве с текстом диссертации возникает ряд *замечаний*. Они относятся, по большей части, к оформлению работы, а также используемым терминам. Например, термин «аннигиляция» (стр. 21, абзац 3) по отношению к реакции рекомбинации сольватированных электронов некорректен (он появился, по-видимому, в результате «обратного» перевода на русский язык англоязычного варианта статьи в «Успехах химии» (ссылка 66), а в оригинале используется термин «исчезновение»). Также нельзя назвать удачным применение терминов «ионизация» или «автоионизация» по отношению к процессу отщепления электрона от анион-радикала.

В тексте есть некоторое количество неточностей, которые могли бы быть выправлены при более тщательном редактировании. Например, на стр. 33, абзац 2, вместо «уменьшается» должно быть «увеличивается»; на стр. 102, абзац 3, в качестве расчетной длины связи C=O в анион-радикале приведено значение меньшее, чем для нейтральной молекулы, хотя обсуждается ослабление этой связи при захвате электрона; на стр. 47, абзац 2, вместо «AP метилформиата» должно быть «AP этилформиата», некоторые формулы соединений в этом разделе содержат лишний атом O.

В отношении подбора материала для обзора литературы также можно высказать ряд замечаний и комментариев. Конечно, обзор литературы, посвященной исследованиям избыточных электронов в среде, в объеме, приемлемом для диссертации, не может быть исчерпывающим, так как в этой области проделана очень большая работа и имеется значительное число публикаций. Однако ссылка только на обзор 29 при обсуждении транспорта электронов в органической среде вряд ли отвечает задаче литобзора, поскольку в упомянутой работе обсуждаются только газы и жидкости в состояниях, очень

далеких от условий «стандартного» радиационно-химического эксперимента, тем более при низкой температуре. С другой стороны, не упоминается обзор Б.С. Яковлева «Избыточный электрон в неполярных молекулярных жидкостях» касающийся как раз этой темы (Усп. химии, 1979 (48) 1153). Кроме этого, для целей диссертации было бы важным рассмотреть монографию Замараева с соавторами «Туннелирование электрона в химии» (Наука, 1985). В этой монографии, в частности, обсуждаются и реакции электрона с бифункциональными соединениями, причем как раз на примере соединений с карбонильными группами. Упущением можно назвать и то, что при описании истории исследований сольватированного электрона не упомянута одна из первых работ по наблюдению этой частицы методом ЭПР (Ершов и др. ДАН, 1963 (149) 163).

Отдельно хочется указать на недостаточное внимание в литобзоре к оригинальным работам по исследованию равновесия в реакциях присоединения/отщепления электрона к молекулами с отрицательным газофазным сродством в растворах. Одной из целей целого ряда таких работ, в первую очередь, Р.А. Холройда с соавторами, был как раз поиск закономерностей при стабилизации слабосвязанных анионных состояний в конденсированной фазе. Тем более что такой анализ только подтвердил бы вывод автора о недостаточном понимании роли среды в процессе захвата избыточного электрона.

В отношении существа проделанной работы хотелось бы отметить следующее обстоятельство. Эффекты микросольватации рассчитываются, исходя из оптимизированной геометрии кластера, включающего анион-радикал вместе с окружающими молекулами матрицы. Оптимизированная геометрия ближайшей координационной сферы анион-радикала, вообще говоря, отличается от геометрии окружения нейтральной молекулы. К сожалению, в диссертационной работе не приводится оценок того, насколько велика энергия реорганизации среды при захвате электрона на молекулу добавки и какова вероятность того, что электрон сможет быть захвачен молекулой в «неоптимальном» окружении. Можно предположить, что в каких-то матрицах необходимость существенной перестройки окружения растворенной молекулы могла бы существенно снизить выход стабилизированных анион-радикалов даже при условии положительного значения расчетной энергии отщепления электрона от анион-радикала в среде. В то же время надо признать, что проведение подобного исследования выходило бы за рамки преимущественно экспериментальной работы.

Еще одно замечание дискуссионного характера можно сделать и в отношении интересной, но непроверенной в диссертации гипотезы об ускоренном в ряде случаев транспорте избыточного электрона по слабосвязанным состояниям до более глубоких ловушек. Учет подобного фактора представляется необходимым для любого исследования

анион-радикалов молекул с небольшим сродством, и, на мой взгляд, было бы целесообразно провести экспериментальную проверку этой гипотезы. В качестве варианта можно было бы добавить в раствор известный «хороший» акцептор электрона в малом количестве, таком, чтобы этот акцептор сам по себе еще практически не влиял бы на стабилизацию избыточных электронов в ловушках матрицы. Вместе с тем, повторяюсь, это замечание, скорее, является комментарием, отражающим многогранность проблем, рассматриваемых в диссертации, и не изменяет общую высокую оценку работы.

Таким образом, диссертационная работа Елизаветы Владимировны Саенко несомненно является *оригинальным и существенным вкладом* в радиационную химию органических соединений, который по объему, уровню новизны и значимости результатов *отвечает требованиям ВАК РФ*, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Официальный оппонент: Боровков Всеволод Игоревич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН.

Адрес: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3, ИХКГ СО РАН,  
тел. +7 383 330 9792, Email – borovkov@kinetics.nsc.ru

15 мая 2015 г.

/В.И. Боровков/

Подпись заверяю:

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



/Н.А. Какуткина/