

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



(ИПХФ РАН)

142432, Московская обл., город Черноголовка,
проспект академика Семенова, 1

Тел.: 8(495) 993-57-07; 8(49652) 2-19-30
Факс: 8(49652) 2-56-36; 8(49652) 2-35-07

ОКПО 02699837, ОГРН 1035006100502
ИНН/КПП 5031007735/503101001

На № _____

Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет

119991, Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Председателю
диссертационного совета Д 501.001.90
академику В.В. Лунину

Институт проблем химической физики РАН направляет Вам отзыв
ведущей организации на диссертационную работу Саенко Е.В. *«Реакции
радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами
карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах»*,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.90 – химия высоких энергий.

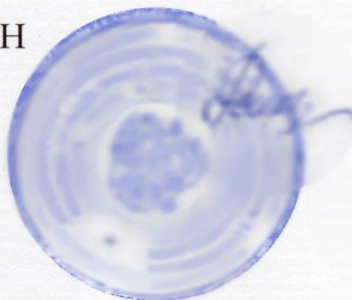
Сообщаем коды нашей организации:

ОКПО - 02699837, ОКОНХ - 95110,

СОАТО - 1146239568, СООГУ - 07614.

Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н



Б.Л. Психа

«Утверждаю»
Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики РАН
доктор химических наук
Бадамшина Э. Р.

“29” мая 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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.

Диссертационная работа Саенко Е.В посвящена изучению влияния строения молекул и свойств окружающей среды на эффективность захвата радиационно-индуцированных избыточных электронов различными карбонильными соединениями и установлению структуры и свойств образующихся анион-радикалов. Данная работа представляет одну из первых попыток систематического изучения условий стабилизации анион-радикалов (АР) ряда органических молекул, для которых процесс захвата избыточных электронов и образование соответствующих АР критическим образом зависят как от структуры молекулы-акцептора, так и от характеристик окружающей среды. Актуальность и современность работы не вызывает сомнения. Полученные в работе экспериментальные и теоретические данные расширяют фундаментальные знания о взаимодействиях неионизирующих электронов с органическими молекулярными системами и имеют важное значение для развития принципов управления радиационно-химическими процессами в конденсированной фазе.

Диссертация содержит 183 страницы основного текста и 26 страниц приложений. Диссертация включает введение, литературный обзор (Глава 1), методику экспериментов и квантово-химических расчетов (Глава 2), основные результаты и их обсуждение, изложенные

в трех главах (Главы 3 - 5), заключение (Глава 6), основные результаты и выводы, список цитируемой литературы (205 наименований) и 6 приложений, содержащих базовые данные квантово-химических расчетов.

Введение содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, фундаментальной и практической значимости исследования, цели работы. Дано краткое описание методологии исследования.

Глава 1. Обзор литературы. Литературный обзор включает четыре раздела. В первом разделе приведены данные о взаимодействиях низкоэнергетических избыточных электронов в конденсированных средах. Во втором разделе рассмотрены современные представления о свойствах локализованных и сольватированных электронов. Обсуждаются достоинства и недостатки наиболее популярных моделей и теоретических подходов. В третьем разделе рассмотрены особенности реакций квазисвободных и локализованных электронов в неполярных средах. В последнем разделе представлены литературные данные о реакциях электронов с карбонильными соединениями, строении и свойствах соответствующих AP. Отмечено, что имеющиеся данные не дают законченной согласованной картины и, в значительной степени, являются фрагментарными как с методической точки зрения, так и с точки зрения разнообразия и общности изученных объектов. В конце главы сформулированы основные задачи работы.

Глава 2. Методика экспериментов и квантово-химических расчетов. В работе изучены экспериментально различные карбонильные соединения и использованы различные матричные вещества (аргон, углеводороды, эфиры и спирты). В первом разделе приведены все используемые химические соединения, их производители, чистота и методы дополнительной очистки. В качестве основного метода исследования была использована спектроскопия ЭПР X-диапазона. Использовались методики измерений в стеклюющихся растворах, а также и в тонких пленках, получаемых конденсацией паров смеси исследуемых веществ на холодную подложку. Измерения проводили либо при 77 К (жидкий азот), либо при 6 К с использованием гелиевого термостата. Использовались также и другие спектроскопические методы: спектроскопия оптического и инфракрасного (колебательного) поглощения. Несомненным достоинством работы является использование оригинального пакета квантово-химических расчетов, разработанных в рамках программы PRIRODA, специально для задач данной работы (т.н. микросольватационная модель). Программа позволяла рассчитывать геометрию и свойства конформеров AP с явным учетом молекул матрицы.

Глава 3. Реакции избыточных электронов с ацетоном. Глава посвящена изучению реакций избыточных электронов с ацетоном в различных низкотемпературных матрицах. Ацетон, простейший алифатический кетон, не имеет собственного сродства к электрону. Тем не менее, имеющиеся данные указывают, что молекулы ацетона способны захватывать электрон в конденсированных средах. В данной работе проведен систематический анализ реакций электронов с молекулами ацетона в различных средах: неполярном твердом аргоне, неполярных углеводородных стеклах, малополярных средах, типа диэтилового эфира и сильнополярных средах, типа метанола. Для идентификации и анализа спектров ЭПР использовали изотопное $H \rightarrow D$ замещение и введение дополнительного акцептора электронов (молекул фреона). Установлено, что в твердом аргоне отсутствует сигнал ЭПР, который можно отнести к АР ацетона. Квантово-химические расчеты также показывают, что в кластере, содержащем 19 атомов аргона, величина вертикального потенциала ионизации (ВПИ) анион-радикала ацетона остается отрицательной (-0.58 эВ), т.е. матрица аргона не оказывает существенного стабилизирующего влияния. В углеводородных матрицах также не удается наблюдать сигнал ЭПР анион-радикалов, хотя в присутствии ацетона наблюдается подавление линии ЭПР стабилизированных электронов. Установлено, что в малополярных эфирных матрицах возможна стабилизация как мономерных, так и димерных (кластерных) АР ацетона. Квантово-химические расчеты подтверждают полученные экспериментальные данные. Расчеты показали, что ВПИ становится положительным для изолированного димера ацетона, а также и при сольватации молекулы ацетона тремя молекулами эфира. При этом в обоих случаях, для мономерного и димерного ацетона, величина ВПИ растет с увеличением размера кластера из молекул эфира. В сильно взаимодействующих спиртовых матрицах наблюдается эффективное подавление сигнала ЭПР стабилизированного электрона, однако не наблюдается стабилизация анион-радикалов молекул ацетона. Полученные спектры ЭПР отнесены к мономерному протонированному АР ацетона, $(CH_3)_2\dot{C}-OH$. Суммируя результаты данного раздела, можно заключить, что захват избыточных электронов молекулами ацетона происходит по различным механизмам в неполярных, малополярных и сильно полярных протонодонорных средах. Таким образом, процессы захвата избыточных электронов алифатическими карбонильными соединениями с отрицательным собственным сродством к электрону могут эффективно контролироваться как взаимодействиями с молекулами среды, так и образованием ассоциатов.

Глава 4. Образование и стабилизация анион-радикалов дикетонов. Изучены условия образования анион-радикалов из молекул дикетонов (диацетил, диацетонил, ацетилацетон) в различных стеклообразных матрицах. Среди изученных объектов только молекулы диацетила имеют собственное электронное сродство. Поэтому соответствующий АР эффективно стабилизируется в различных средах, независимо от их полярности. Благодаря высокой эффективности стабилизации АР диацетила удалось надежно выделить линии его спектра ЭПР и определить соответствующие константы СТВ на магнитных ядрах. Кроме этого, в ИК-измерениях впервые получены колебательные спектры АР диацетила и охарактеризованы наиболее сильные линии спектра. Здесь можно отметить удачный выбор матричного вещества - диметилвый эфир, которое имеет достаточно широкое спектральное "окно" для спектроскопических ИК-измерений. Выполненные квантово-химические расчеты для АР диацетила без учета среды достаточно хорошо описывают экспериментальные спектроскопические данные. В отличие от молекул диацетила, молекулы диацетонила и ацетилацетона не обладают собственным электронным сродством. Поэтому матричное окружение критически влияет на образование и стабилизацию соответствующих анион-радикалов. Показано, что устойчивость и магнито-резонансные параметры АР этих молекул можно удовлетворительно описать в рамках микросольватационной модели.

Глава 5. Реакции избыточных электронов с амидоэфирми. Изучены реакции избыточных электронов с молекулами мостиковых амидоэфиров (АЭ-n), которые представляют класс модельных бифункциональных соединений с двумя различными карбонильными группами. Показано, что только простейшая молекула - АЭ-0 имеет собственное электронное сродство, и соответствующий АР стабилизируется в различных матрицах независимо от их полярности. В более протяженных "мостиковых" молекулах - АЭ-1,2,3 величина ВПИ индивидуальных молекул становится отрицательной. Поэтому соответствующие АР регистрируются в сильно полярных матрицах чистых амидоэфиров. Наблюдается стабилизация двух типов АР с локализацией неспаренного электрона на сложноэфирной и амидной группах, т.е. селективность реакций электронов с различными функциональными группами отсутствует.

Глава 6. Заключение. В разделе сформулированы заключения по работе. Наиболее интересные и принципиально новые результаты включают молекулы, для которых газофазное сродство к электрону практически отсутствует, - ацетон, диацетонил, ацетилацетон и мостиковые амидоэфирми. Показано, что в этом случае стабилизация АР определяется их сольватацией матричным окружением. Полученные спектроскопические и

кинетические данные в совокупности с результатами квантово-химических расчетов убедительно показывают, что результат реакции избыточных электронов с этими молекулами определяется как структурой молекулы карбонильного соединения, так и свойствами окружающей среды. В последнем разделе сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Полученные в работе результаты характеризуются научной новизной, прежде всего связанной с установлением основных реакционных каналов радиационно-индуцированных избыточных электронов и получением спектроскопических характеристик ряда новых анион-радикалов. Показана возможность теоретического описания их структуры и магнито-резонансных параметров в рамках микросольватационной модели с использованием современных квантово-химических методов расчетов. Полученные данные об условиях стабилизации и строении ряда новых органических анион-радикалов имеют фундаментальное значение для развития принципов управления радиационно-химическими процессами, а также представляют самостоятельный интерес для ряда областей, в частности, радиобиологии и молекулярной электроники. Следует также отметить успешное и эффективное использование микросольватационной модели квантово-химических расчетов, возможности которой убедительно протестированы в данной работе. Эта модель может использоваться и для других систем при изучении свойств достаточно больших кластеров органических молекул. Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого арсенала современных спектроскопических методов исследований, поддержанных квантово-химическими расчетами и согласующимися с данными, имеющимися в литературе.

В целом, диссертация оформлена качественно, написана грамотным языком с общепринятыми физическими и химическими терминами. Здесь представлен весьма редкий случай, когда автору удалось избежать использования специфических и англоязычных терминов. Результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах (входящих в список ВАК) и докладывались на представительных научных конференциях. Публикации достаточно полно отражают материал диссертации, а автореферат полностью соответствует ее содержанию. В тексте диссертации обнаружены только несколько незначительных опечаток. Можно указать следующие замечания по оформлению и тексту диссертации:

1. На Рис. 13 не указаны принадлежность спектров, обозначенных (а) и (б).
2. На спектрах ЭПР следовало бы указывать положение электронного g-фактора (g_e). В частности, читателям было бы гораздо проще идентифицировать линию ЭПР стабилизированных электронов среди множества линий в регистрируемых спектрах.

3. При анализе спиновых заселенностей основное внимание уделено расчетам локальной спиновой плотности на ядрах соответствующих атомов. Безусловно, это важная характеристика, необходимая для расчета изотропных констант СТВ и анализа полученных спектров ЭПР. Тем не менее, наряду с этим, было бы полезно приводить и полное распределение спиновой плотности и заряда по атомам анализируемых АР, типа Малликеновских зарядов и спиновых плотностей. Это давало бы более общую картину об электронном строении. Характер распределения спиновой плотности показан только для АР амидоэфира -0 (рис. 60 в диссертации и рис. 13 в автореферате).

Отмеченные замечания не снижают высокой оценки диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных и теоретических методов, тщательном и квалифицированном обсуждении результатов. Сформулированные выводы надежны и достоверны. Результаты оригинальны и важны для развития фундаментальных принципов управления радиационно-химическими процессами. Полученные в диссертации научные результаты могут быть использованы специалистами в области радиационной химии, работающими в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИПХФ РАН, ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН, ИК им. Г.К.Борескова СО РАН, ИХКиГ им. В.В. Воеводского СО РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ГНЦ РФ «НИФХИ» им. Л.Я. Карпова.

Заключение. Диссертационная работа Саенко Е.В. «Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах» выполнена на высоком научном уровне, соответствует паспорту специальности 02.00.09 –химия высоких энергий и отвечает критериям кандидатских диссертаций. Учитывая актуальность, научную новизну, теоретическую и практическую значимость представленной работы, достоверность полученных результатов и обоснованность основных выводов, считаем, что диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу и соответствует П. 9 «Положению о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 г. № 842), а ее автор - Саенко Елизавета Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 –химия высоких энергий.

Саенко Е.В. выступила с докладом на научном семинаре Отдела строения вещества ИПХФ РАН «Химия высоких энергий, свободнорадикальные и криохимические процессы» 28 мая 2015 г. Результаты работы получили положительную оценку. Отзыв ведущей

организации, подготовленный д.х.н. Кузиной С.И. и д. ф.-м.н. Мисочко Е.Я., обсужден и утвержден на заседании Семинара (протокол № 45 от 28.05.2015 г.).

Председатель Семинара,
доктор химических наук, профессор



/Михайлов А.И./

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН

/Кузина С.И./

Доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией ИПХФ РАН

/Мисочко Е.Я./

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем химической физики РАН
142432 г. Черноголовка, Московская обл.,
проспект Академика Семенова 1
Тел. 8-(49652)-21292.
E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Подпись сотрудников А.И. Михайлова, С.И. Кузиной и Е.Я. Мисочко заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук



Психа Б.Л.