

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **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

Исследование механизмов превращений отрицательно заряженных радикальных частиц имеет принципиальное значение для понимания радиационно-индуцированных, фотохимических, электрохимических и каталитических процессов. Структура и реакции данных частиц во многом определяют направление и селективность наблюдаемых химических превращений. Однако влияние строения молекул и среды на пути превращения отрицательно заряженных радикальных частиц во многом остаются неясными и дискуссионными. Работа Е.В. Саенко посвящена систематическому исследованию возможных путей превращения образующихся электронов в облученных органических материалах, ее актуальность, научная и практическая значимость несомненны.

Ионизирующее излучение является универсальным и удобным способом генерации первичных ион-радикальных частиц. В работе была изучена возможность стабилизации анион-радикалов, образующихся из молекул карбонильных соединений с различным сродством к электрону, в облученных низкотемпературных матрицах различной полярности. В качестве объектов исследования использован ряд бифункциональных карбонильных соединений, что позволило получить экспериментальную информацию о влиянии природы и взаимного расположения заместителей на структуру и устойчивость анион-радикалов. Хотя используемые в работе методы не позволяют получить прямую информацию о кинетике процессов с участием ион-радикалов, тщательный и квалифицированный анализ экспериментального материала во многом компенсирует отсутствие такой возможности. Заключение о механизмах процессов сделаны на основании анализа структуры радикальных продуктов, стабилизированных в низкотемпературных матрицах. Исследования проведены с использованием ЭПР-, ИК- и оптической спектроскопии. Широкое использование квантово-химических расчетов определяет однозначность интерпретации полученных результатов.

С моей точки зрения наибольший интерес представляют результаты о роли среды в процессах стабилизации отрицательно заряженных радикальных частиц. Убедительно показано, что в случае реакций электронов с карбонильными соединениями, имеющими положительное сродство к электрону, анион-радикалы стабилизируются независимо от полярности матрицы, при этом матрица практически не влияет на структуру парамагнитных продуктов. Напротив, для карбонильных соединений, в которых отсутствует сродство к электрону, роль среды критична для механизмов их превращений. Результаты, полученные для ацетона, демонстрируют влияние молекулярной упаковки на структуру анион-радикалов: в зависимости от условий стабилизации обнаружена возможность формирования как димерных, так и мономерных анион-радикалов.



Другим принципиальным результатом, свидетельствующим о возможности контроля процессов с участием активных частиц, являются экспериментальные и расчетные данные об особенностях распределения заряда и спиновой плотности в анион-радикалах бифункциональных соединений. Было установлено взаимное влияние функциональных групп на структуру анион-радикалов для молекул дикетонов и амидоэфиров. Введение мостиковых метиленовых групп между функциональными группами амидоэфиров приводит к образованию двух типов анион-радикалов со спиновой плотностью, локализованной на сложноэфирной и амидной группах.

Из автореферата можно заключить, что материалы диссертации опубликованы в ведущих рецензируемых журналах из списка ВАК и представлены в докладах на международных и российских конференциях. Обсуждаемый материал изложен логично и написан хорошим литературным языком. Тем не менее, при его прочтении возникают некоторые вопросы и замечания.

С точки зрения контроля процессов с участием отрицательно заряженных частиц, информация о выходах анион-радикалов представляется важной. По моему мнению, автореферат дает весьма ограниченную информацию об этой количественной характеристике и возможности определения выходов радикальных частиц в исследованных системах.

В работе обнаружено формирование димерных или кластерных анион-радикалов. Однако из работы не ясно, какими экспериментальными или теоретическими представлениями располагает автор о распределении молекул карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах.

Сделанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы. В целом, можно заключить, что диссертация Е.В. Саенко полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013). В связи с этим Е.В. Саенко заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 - химия высоких энергий.

Зав. лабораторией радиационного  
модифицирования полимеров ИСПМ РАН  
доктор химических наук, Алексей Александрович Зезин  
27.06.2015

Подпись д.х.н. Зезина А.А. заверяю  
ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н. Попова Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской  
академии наук (ИСПМ РАН)  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, ИСПМ РАН  
e-mail: aazezin@yandex.ru  
тел: +7 (495) 332-58-36