

## 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

Диссертационная работа Саенко Е.В. посвящена определению экспериментальными методами: ЭПР, ИК и электронной спектроскопии поглощения, в сочетании с современными теоретическими квантово-химическими расчётами, эффектов влияния структурных свойств и полярности низкотемпературных матриц на стабилизацию избыточных электронов, генерированных радиолитически при воздействии рентгеновского излучения на замороженные смеси, содержащие специально подобранные ряды бифункциональных карбонильных соединений: дикетонов и амидоэфиров.

Показано, что в изученных системах избыточные электроны способны стабилизироваться по-разному: (1) в виде кластера: избыточный электрон в окружении нескольких молекул смеси; (2) в виде делокализованных и локализованных димерных и мономерных анион-радикалов (АР) карбонильных соединений.

Для теоретического подтверждения и анализа впервые полученных спектроскопических характеристик избыточного электрона и АР ряда дикетонов и амидоэфиров развита и с успехом применена микросольватационная модель, в которой стабилизация избыточного электрона в разных видах оценивается по величине вертикального потенциала ионизации кластера, содержащего избыточный электрон или АР карбонильного соединения в окружении варьируемого количества молекул смеси, наиболее часто – молекул матриц. Такой подход позволил Саенко Е.В. в рамках одной теоретической модели адекватно описывать устойчивость и структуру АР, образующихся из молекул, не имеющих собственного (газофазного) средства к электрону. Фактически такая модель оценивает энергетическую «глубину» стабилизации избыточного электрона в разных формах и в разном химическом окружении.

По мнению рецензента, ценность выносимых на защиту новых экспериментальных данных по АР карбонильных соединений, в том числе, состоит в том, что они стали стимулом для развития и апробации теоретической микросольватационной модели избыточного электрона в разных формах. Эта модель, по всей видимости, пригодна для самых разнообразных теоретических и экспериментальных приложений, относящихся к неупорядоченным и высокоупорядоченным молекулярным системам.

Интересные и новые результаты получены, в частности, для АР диацетила. Показано, что интенсивность полосы поглощения для АР диацетила в ИК спектре существенно выше, чем для нейтральной молекулы, что позволяет наблюдать полосу поглощения АР, несмотря на малый выход АР.

В качестве замечания к тексту автореферата следует отметить следующее. Диссертантка использует термин «избыточный электрон», однако не поясняет его

содержание: избыточный по отношению к чему? При радиолизе органических систем всегда образуется равное количество носителей положительного заряда и свободных электронов – носителей отрицательного заряда. С точки зрения электронейтральности общего объема облучаемого образца высвободившиеся при ионизации молекул электроны избыточными не являются.

Для таких электронов, высвободившиеся при ионизации молекул, введено много разных терминов в зависимости от наблюдаемых и обсуждаемых эффектов. Из контекста автореферата можно заключить, термин «избыточный электрон» введён для обозначения свободного (от молекул) неспаренного электрона, извне привнесённого в локальную микрообласть образца. Тогда эта область, содержащая несколько нейтральных молекул смеси (матричных и карбонильных) и один «избыточный» для этой области электрон, и названа в автореферате термином «избыточный электрон». Только в таком случае можно принять утверждение диссертантки, что «избыточные электроны ... можно рассматривать в качестве ... **интермедиатов** ... радиационно-химических процессов», то есть структурно и энергетически стабильных промежуточных образований.

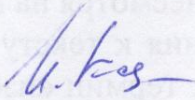
Следовательно, использованный в автореферате термин «избыточный электрон», адекватно отражающий суть и направление диссертационного исследования, в данной области не является тривиальным и само собой разумеющимся, нуждается в его кратком пояснении при первом употреблении.

Сделанное замечание не снижает высокую оценку представленных в автореферате результатов, которые опубликованы в журналах из списка ВАК. Все представленные к защите результаты являются новыми, имеют практическую значимость, свидетельствуют о приобретённой Саенко Е.В. высокой квалификации в проведении экспериментов и их теоретической обработке.

Проведенные Саенко Е.В. исследования по своей актуальности, научной новизне, объёму и практической значимости полученных результатов соответствуют 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. Саенко Е.В. достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Старший научный сотрудник лаборатории «    №4 (Химия углеводов)    »  
кандидат химических наук Щапин И. Ю. Щапин Игорь Юрьевич  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail [shchapin@ips.ac.ru](mailto:shchapin@ips.ac.ru)  
тел. 8 (495) 955- 41-25

Подпись к.х.н. И.Ю.Щапина заверяю  
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.  
27.05.2015

 И.С.Калашникова