

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.х.н. Фельдмана Владимира Исаевича на диссертационную работу Береговой Ирины Владимировны «**Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Органические ион-радикалы являются ключевыми интермедиатами самых разнообразных химических превращений – от процессов, протекающих в межзвёздном пространстве до реакций в синтетической органической химии, катализе и биохимии. В связи с этим интерес к экспериментальному и теоретическому изучению структуры и свойств таких частиц сохраняется на протяжении нескольких десятилетий. С экспериментальной точки зрения основная трудность в исследовании многих ион-радикалов связана с их высокой реакционной способностью и малым временем жизни в условиях традиционной постановки эксперимента. Для преодоления этого ограничения обычно используются два подхода – стабилизация ион-радикалов в жёстких инертных средах (матрицах) при низких температурах и применение импульсных методов с высоким временным разрешением. Важным дополнением к этим подходам стала группа методов, основанных на регистрации спин-чувствительной рекомбинационной флуоресценции, разработанная и активно развиваемая в ИХКГ СО РАН. Что касается теоретических исследований в данной области, несмотря на наличие достаточно большого числа работ, они, как правило, связаны с попыткой моделирования структурных параметров и реакционной способности изолированных ион-радикалов. Это отвечает, по существу, процессам в газовой фазе, в то время как в большинстве экспериментальных исследований, а также в условиях реальных химических процессов реализуются реакции с участием ион-радикалов в конденсированных средах. В этой связи диссертационная работа И.В. Береговой, посвящённая систематическому исследованию электронного строения, динамики и реакционной способности органических ион-радикалов с явным учётом их взаимодействия с нейтральными молекулами на основе детального анализа поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) представляет несомненную *научную актуальность* с точки зрения химической физики и значительный потенциальный

интерес для развития представлений о механизмах органических реакций в конденсированных средах.

**Научная новизна** рецензируемой работы заключается, в первую очередь, в систематическом применении методологии, основанной на детальном анализе ППЭ, к интерпретации динамики и реакционной способности широкого круга систем с открытой оболочкой, в первую очередь – структурно нежёстких циклических ион-радикалов и их комплексов с нейтральными молекулами. Кроме того, автором впервые получены нетривиальные результаты, позволяющие объяснить наблюдаемые пути превращений некоторых катион-радикалов кислородсодержащих соединений в конденсированных средах.

**Теоретическая значимость** работы связана с разработкой общих подходов к теоретическому анализу динамики структурно нежёстких ион-радикальных систем. Наряду с этим, можно отметить потенциальную **практическую значимость** полученных результатов для ряда областей, в частности, для радиационной химии и физической органической химии, в том числе для приложений, связанных с радиационной стойкостью и развитием новых синтетических подходов.

**Личный вклад автора**, состоящий в постановке и выполнении представленных теоретических исследований, анализе их результатов и обсуждении сравнения с экспериментальными данными, является несомненным и имеет ключевое значение. Следует особо подчеркнуть плодотворное взаимодействие с экспериментаторами из ИХКГ РАН, обеспечившее возможность непосредственной верификации ряда полученных нетривиальных теоретических результатов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы и приложения. Она изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 39 таблиц.

Во введении обоснована актуальность постановки работы, сформулированы цели и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость, личный вклад автора, основные положения, выносимые на защиту, а также даны сведения об апробации работы.

В первой главе даётся краткое описание использованных методов теоретического исследования, а также даётся толкование применяемой



терминологии (последнее весьма полезно с учётом некоторой неоднозначности терминологии в данной области).

Во второй главе приводятся и обсуждаются результаты теоретических исследований ППЭ, молекулярной и химической динамики представительного ряда полифторированных ароматических соединений. В первой части данной главы детально рассмотрены особенности ППЭ этих систем с учётом псевдовращения и определены количественные характеристики переходов в исследуемых структурно нежестких системах, во второй части обсуждается механизм процессов мономолекулярной фрагментации ряда рассматриваемых радикалов. Эта глава является наиболее объёмной и содержит большое количество нетривиальных результатов, которые в ряде случаев подтверждены экспериментальными данными, полученными коллегами из ИХКГ. На основании проведённого рассмотрения сделаны некоторые фундаментальные выводы общего характера, в частности об ограничении применимости метода координаты реакции при анализе мономолекулярной фрагментации.

В третьей главе рассматриваются результаты применения теоретических подходов, разработанных автором, к анализу динамики другого класса структурно нежестких циклических ион-радикалов – катион-радикалов насыщенных углеводородов. В данном случае автору удалось получить теоретические результаты, которые согласуются с экспериментально измеренными временами релаксации исследованных систем.

Четвёртая глава посвящена теоретическому исследованию влияния димерных ассоциатов и комплексов с нейтральными молекулами на динамику ряда ион-радикалов ароматических соединений (подробно рассмотрены ассоциаты катион-радикалов бензола, а также анион-радикалы димеров полифтоаренов). В данной части наиболее интересные результаты, на взгляд рецензента, связаны с теоретическим обоснованием структурной нежесткости катион-радикала димера бензола типа «сэндвича». Несмотря на давнюю историю вопроса о строении и динамике этой частицы, автору удалось предложить оригинальную трактовку, которая подлежит экспериментальной проверке.

В пятой главе излагаются результаты теоретических исследований влияния межмолекулярной ассоциации на химические реакции катион-радикалов 1,2-

диметоксиэтана и этиленкарбоната. Несмотря на то, что эта глава несколько выпадает из общего контекста исследований в смысле объектов и постановки, она демонстрирует эффективное применение развиваемого автором подхода к анализу химических превращений катион-радикалов, которые могут представлять большой интерес как для радиационной химии, так и для прогнозирования стабильности органических электролитов для современных источников тока.

В заключении суммированы некоторые основные полученные в работе результаты (возможно, этот раздел мог бы быть несколько расширен и структурирован).

В целом, наиболее важные научные результаты, изложенные в диссертации, в обобщенном виде могут быть сформулированы следующим образом:

1. Обоснован и последовательно реализован методологический подход к анализу динамики и вероятных механизмов реакций представительного набора различных ион-радикальных систем с учётом межмолекулярной ассоциации на основе детального анализа соответствующих адиабатических ППЭ.

2. Показано, что для нежёстких циклических ион-радикальных систем принципиальное значение имеет учёт сложного «мноямногo» характера ППЭ; на основе проведённых расчётов получены значения усреднённых констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ), а также барьеров псевдовращения, которые в ряде случаев хорошо согласуются с экспериментальными данными по магниторезонансным параметрам и временам релаксации.

3. На примере катион-радикалов 1,2-диметоксиэтана и этиленкарбоната продемонстрирована принципиальная роль межмолекулярной ассоциации в определении каналов превращений в жидкой фазе, причём некоторые из предсказанных каналов нашли прямое экспериментальное подтверждение; сделан обобщённый вывод о необходимости рассмотрения ионизации ассоциатов (а не изолированных молекул) при теоретическом анализе ионных каналов радиолиза полярных органических жидкостей.

Основные результаты и выводы сформулированы достаточно полно и адекватно.

**Надёжность и достоверность** полученных теоретических результатов подтверждается их согласием с экспериментальными данными по ОД ЭПР и



времяразрешённому магнитному эффекту (ВМЭ), полученными коллегами автора из ИХКГ СО РАН, а также в ряде случаев с имеющимися литературными данными, полученными другими методами.

Основные результаты отражены в одном обзоре и 21 статье в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также представлены в докладах на ведущих российских и международных научных конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация изложена логично и последовательно (хотя в ряде разделов изложение представляется несколько громоздким и, возможно, перегружено подробностями), написана хорошим языком. Имеются лишь незначительные опечатки и редакционные погрешности, например, в заголовке подраздела на стр. 135 используется несуществующее в русском языке слово «сэндвичего» (можно было бы использовать «сэндвичевого», но лучше – «типа сэндвича»); в списке сокращений отсутствует расшифровка широко используемого сокращения «IRC».

По существу диссертационной работы И.В. Береговой имеются следующие замечания:

1. Расчёты автора в значительной мере ориентированы на сопоставление с данными, полученными коллегами с помощью методов, основанных на изучении спин-чувствительной рекомбинационной люминесценции ион-радикальных пар (ОД ЭПР, ВМЭ). В целом, это представляется оправданным, однако необходимо помнить, что эти методы имеют некоторые ограничения (как с точки зрения необходимости сохранения корреляции заряда и спина, так и с точки зрения доступного временного окна), поэтому они не всегда отражают реальное разнообразие химических процессов с участием ион-радикалов в конденсированных средах (см. также замечание 4).

2. Детальный анализ псевдовращения анион-радикалов полифторированных ароматических соединений (в особенности, низкосимметричных), проведённый в работе, представляется интересным и в целом убедительным. Однако для прямой экспериментальной верификации полученных результатов было бы очень интересно получить данные по магниторезонансным параметрам таких анион-радикалов в низкотемпературных матрицах, поскольку расчётные барьеры псевдовращения являются низкими, но всё же не ничтожными.

3. При анализе динамики комплексов катион-радикала (КР) бензола с нейтральными молекулами сделан вывод о сохранении структурной нежесткости этого фундаментально важного КР при комплексообразовании (и, соответственно, низких барьеров псевдовращения). Между тем, хорошо известно, что в низкотемпературных матрицах псевдовращение полностью вымораживается в шкале частот ЭПР эксперимента (см., например, ссылки [135, 136]), причём во фреоновой матрице [135] отсутствие псевдовращения сохраняется до относительно высоких температур (по крайней мере, порядка 80 К). Это указывает либо на недооценку величины барьеров псевдовращения в расчётах, либо на тот факт, что для количественного анализа влияния окружения на динамику катион-радикалов в конденсированных средах недостаточно рассмотрения характеристик простейших ассоциатов (комплексов типа 1 : 1).

4. Очень интересным представляется вывод о структурной нежесткости димерного КР бензола. Он не вызывает принципиальных возражений, но всё же необходимо отметить, что прямая экспериментальная верификация затруднена, поскольку известные на протяжении многих десятилетий величины усреднённых констант изотропного СТВ в этом КР согласуются практически с любой моделью (в том числе с примитивной моделью «жесткого сэндвича»).

5. На стр. 170 утверждается, что продукты распада катион-радикала 1,2-диметоксиэтана (моноглима) - это КР метилвинилового эфира и два дистонических со ссылкой на работу [167]. Между тем, в цитируемой работе были обнаружены не эти, а другие продукты превращений данного КР во фреоновых матрицах - во фреоне-11 наблюдается концевой дистонический КР типа  $ROCH_2^{\cdot}$ , а во фреоне 113 - радикал типа  $CH_3OCH^{\cdot}CH_2OCH_3$  (он же получается в концентрированных растворах во фреоне-11 и предположительно является продуктом бимолекулярной реакции  $RH$  с нейтральной молекулой с переносом протона или атома H). Вполне возможно, что здесь просто допущена ошибка в ссылке - указанные автором продукты превращений данного КР действительно наблюдались в условиях газофазного масс-спектрометрического эксперимента в другой работе. Однако в любом случае, на взгляд рецензента, не следует недооценивать возможность образования радикалов типа  $CH_3OCH^{\cdot}CH_2OCH_3$ , поскольку аналогичные им радикалы являются основными продуктами превращений при радиоллизе олигомерных и полимерных аналогов 1,2-



диметоксиэтана. В данном случае, вероятно, следует обратить внимание на то, что образование таких радикалов не может быть подтверждено методом ВМЭ, на результаты которого опирается автор.

6. При обсуждении вероятных превращений КР этиленкарбоната (глава 5) хотелось бы обратить внимание автора на сравнительно недавнюю работу (E.S. Shiryaeva et al., *Radiat. Phys. Chem.* 124 (2016) 19–25], в которой на основании анализа спектров ЭПР утверждается, что данный КР может претерпевать эффективное превращение с разрывом цикла во фреоновой матрице при 77 К. Это вовсе не отрицает путей трансформации, предложенных автором, и наблюдавшихся в экспериментах по ВМЭ в жидкой фазе, но такую возможность, можно было бы, по крайней мере, обсудить.

Приведённые замечания и носят, в основном, дискуссионный характер и отчасти имеют характер пожеланий. Они не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и ни в коей мере не снижают научной и практической значимости проведенных исследований.

Рецензируемая работа соответствует паспорту специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества в части **п. 2**: «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры и спектральные характеристики изолированных атомов и молекул, а также их ионов; структура и свойства ... кластеров, ассоциатов...»; **п. 5**: «поверхности потенциальной энергии взаимодействующих атомно-молекулярных частиц, квантово-химические методы их расчета; химические механизмы реакций»; **п. 9**: «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций».

Диссертация «Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научной проблемы развития методологии теоретического анализа

структуры, динамики и реакционной способности структурно нежёстких ион-радикальных систем с учётом их взаимодействия с нейтральными молекулами в жидкой фазе, а автор диссертации – Береговая Ирина Владимировна - безусловно заслуживает присуждения ученой степени *доктора химических наук* по специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Заведующий лабораторией химии высоких энергий,  
Профессор кафедры электрохимии  
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова  
доктор химических наук  
специальность 02.00.06, высокомолекулярные соединения  
профессор

Фельдман В.И.

17 мая 2024 г.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3  
Телефон: +7(495) 939-48-70  
E-mail: feldman@rc.chem.msu.ru

Утверждаю:

И.О. Декана Химического факультета  
МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Д.х.н., профессор



 Карлов С.С.