

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию И.В. Береговой "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

Диссертационная работа И.В. Береговой посвящена теоретическому изучению методом DFT структуры и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами. В качестве объектов выбраны анион-радикалы фторированных ароматических соединений и катион-радикалы алкилциклогексанов и изомерных декалинов. Рассчитаны адиабатические поверхности потенциальной энергии и спектры ЭПР нескольких десятков ион-радикалов.

Актуальность работы связана с потребностью лучшего понимания механизма реакций с участием короткоживущих частиц, в частности, ион-радикалов. Реакции такого типа давно и активно изучаются в НИОХ СО РАН, и настоящая работа является естественным развитием этих исследований методами теоретической химии.

Автором получены новые результаты, имеющие не только самостоятельную научную ценность, но и теоретическую, методологическую, и практическую значимость, в частности, снять имевшиеся противоречия между теорией и экспериментом, предложить анализ ППЭ для интерпретации структуры и реакционной способности, который будет полезен не только для ион-радикалов, но и других интермедиатов, разработанный подход может позволить более осознанно планировать эксперимент для получения конкретных целевых продуктов.

Диссертация изложена на 213 стр., и состоит из введения, главы 1 с описанием методов и используемой терминологии, четырех глав обсуждения результатов, заключения, выводов, списка обозначения и списка литературы, включающего 175 наименований.

В главе 2 рассмотрены анион-радикалы высокосимметричного 1,3,5-трифторбензола и низкосимметричного 1,2,4-трифторбензола, в сравнении с ранее изученным анион-радикалом 1,2,3-трифторбензола. В первом вырождение снимается за счет эффекта Яна-Теллера, путем псевдовращения в плоскости, а также за счет выхода атомов фтора из плоскости. Во втором случае расчет дает сложную ППЭ, профиль которой зависит от метода расчета. Дополнение раздела расчетом анион-радикалов 1,2,3,5 и 1,2,3,4-тетрафторбензолов дает полную картину для всех анион-радикалов фторбензолов, что является безусловным достижением автора.

Аналогичное исследование анион-радикалов пентафторанилина и полифторбензоатов показало, что их ППЭ также являются достаточно пологими, причем в последних структурах при псевдотворении из плоскости бензольного кольца выходят атомы фтора, а не водорода. Усложнение молекул (декафторбифенил, аминокперфторбифенил, перфторбензоциклобутен) приводит к появлению дополнительных искажений на ППЭ соответствующих анион-радикалов. Автор делает вывод, что при введении заместителей общий вид ППЭ сохраняется, но увеличивается число минимумов и изменяются высоты барьеров превращений, причем для достаточно больших барьеров в спектрах ион-радикалов может проявляться псевдотворение.

В следующем разделе рассмотрена фрагментация полифторированных ароматических анион-радикалов, инициируемая цинк-медной парой, с превращением связи C–Cl и/или C–F в связь C–H. Разумеется, процесс это не мономолекулярный, но учесть взаимодействия всех его участников практически невозможно. Поэтому модель, основанная на предположении о первичном образовании ион-радикала путем переноса электрона на субстрат и дальнейшего его мономолекулярного распада, представляется вполне приемлемой.

Четверть века назад В.Д. Штейнгарц показал, что октафторнафталин дефторируется только в β -положении, что противоречит предположению о наибольшей спиновой плотности на α -C–F связи. Автор снимает это противоречие, учитывая влияние полярного растворителя, снижающего барьер активации дефторирования в β -положении в сравнении с α -положением.

В отличие от октафторнафталина, пентафторанилин не отщепляет фтор под действием цинка в водной среде, но образует анион-радикал в циклогексане, претерпевающий распад с очень низким активационным барьером. Принципиальный результат, полученный автором – это отщепление фтора не из *пара*-, а из *орто*-положения, благодаря содействию NH-протона. Найденный локальный минимум лежит всего на 0.7 ккал/моль выше глобального минимума. Замечу, что ассоциация (циклические димеры легко образуются в неполярной среде), вполне может сделать димер с бифуркационными связями $H \cdots F \cdots H$ и $F \cdots H \cdots F$ уже не локальным, а глобальным минимумом. Подтверждением этого результата является работа американских химиков 2023 г. (цитирующих автора) в *J. Org. Chem.* [56]. Однако, *орто*-дефторирование не идет в анион-радикале 2-аминогептафторнафталина – здесь проявляется не содействие NH_2 группы отрыву фтора, а ее донорный эффект, повышающий спиновую плотность в C-6 и C-7 положениях соседнего кольца и приводящий к разрыву соответствующих C–F связей. Ацилирование аминогруппы приводит к локализации спиновой плотности на связи C6–F в согласии с образованием продукта дефторирования лишь из этого положения, хотя, на мой взгляд, следовало бы сказать и о причинах такой стабилизации.

В разделе 2.2.5 детально исследована фрагментация анион-радикалов фторбензоатов. В частности, сказано, что процесс не контролируется термодинамически. Я с этим согласен, но возникает вопрос – а может ли он вообще контролироваться термодинамически? Для этого нужно, чтобы фрагментация была обратимой, но об этом нет ни слова, и трудно представить себе, как и почему она могла бы быть обратима.

Наиболее значимый результат раздела 2.2.6 – это выяснение влияния растворителя на направление и легкость дегалогенирования анион-радикала 3-хлортетрафторпиридина. Учет неспецифической, специфической, и обоих видов сольватации показывает их важную роль и объясняет легкое расщепление прочной связи C–F. Реорганизация сольватного комплекса с участием двух молекул воды позволяет описать соотношение обоих каналов фрагментации, с отщеплением как хлорид-, так и фторид-иона.

Раздел 2.2.7 посвящен анализу гидродефторирования изомерных перфторсилолов, изученного экспериментально 27 лет назад и приведенного на рис. 2.18. При этом, рисунок может ввести читателя в заблуждение, поскольку продукт 4 является минорным, несмотря на максимальную статистическую вероятность образования: все C_{Ar}–F связи в нем эквивалентны, в отличие от других изомерных перфторсилолов. Этот момент автор не рассматривает и не приводит выходы продуктов, а это существенно облегчило бы восприятие материала. Эффект растворителя здесь также моделируется и в континуальной модели, и в приближении супермолекулы. Большой и хорошо продуманный массив расчетов позволил разумно объяснить наблюдаемое многообразие путей реакции и состав продуктов.

Глава 3 посвящена анализу катион-радикалов циклоалканов, у которых усредненная плоскость симметрии искажена за счет эффекта Яна-Теллера. Детально исследованы ППЭ ряда замещенных катион-радикалов циклоалканов; недоумение вызывает лишь утверждение, что *i*-Pr и *t*-Bu группы оттягивают плотность ОЗМО с циклогексанового кольца. Вероятно, имеется в виду появление спиновой плотности на заместителе, но не электроноакцепторный характер этих групп – тогда это просто неудачное выражение. Анализ ППЭ катион-радикалов изомерных декалинов позволил объяснить их различное поведение в спектрах ЭПР при низких температурах (зависимость от природы матрицы и температуры у *транс*-изомера и отсутствие такой зависимости у *цис*-изомера).

Попытка количественной корреляции в разделе 3.4, на мой взгляд, малоинформативна. Коэффициент корреляции на рис. 3.10 равен лишь ~0.8, так что корреляция очень условная, хотя, качественно, симбатное изменение скорости релаксации и легкости псевдовращения в катион-радикале представляется вполне естественным.

Заключительный раздел главы 3 посвящен анализу ППЭ катион-радикала циклопентана и позволяет автору сделать вывод о его структурном подобии молекуле предшественника – циклопентана, представляющего собой “усредненно плоскую” молекулу с “бегающим” по кругу атомом углерода, выходящим из плоскости. Вывод ожидаемый, однако, проведенный детальный анализ переводит его из разряда интуитивных в разряд надежно подтвержденных.

В главе 4 дан анализ изменений ППЭ при ассоциации ион-радикалов с нейтральными молекулами, т.е. автор логично переходит от молекулярных к супрамолекулярным системам. На мой взгляд, имеется некоторое несоответствие между заявлением на с. 123, что «данная проблема в литературе не обсуждалась» и фразой на с. 124 о том, что такое моделирование выполнено в [134] и [137] для ассоциатов $C_6H_6^{+}$ с некоторыми молекулами и их димерами. На с. 123–124 упоминается и крайне низкий барьер псевдовращения; говорить о барьерах с энергией меньше энергии деформационных, не говоря уже о крутильных и т.п. колебаний нет смысла. Они экспериментально неизмеримы и ни на что не влияют. Это относится и к некоторым позициям в табл. 4.1. Вывод о сохранении структуры ППЭ в супрамолекулярных образованиях вполне естественен. Все рассчитанные барьеры не превышают 2 ккал/моль.

Наибольшее внимание в данной главе уделено ППЭ димера бензола сэндвичего типа и его катион-радикала. Собственным исследованиям предшествует раздел 4.2.1 литературных данных, в котором я увидел термин «электромеры» (с. 132), повторяющийся в диссертации трижды (с. 153 и 188). Здесь явно не хватает четко сформулированного утверждения о том, что электронных таутомеров, т.е. таутомеров с одинаковой геометрией, не существует. Это история восходит к теории резонанса, с которой все давно ясно, и тем более нельзя создавать иллюзию, что такие таутомеры возможны. Следующие разделы, 4.2.2 и 4.2.3, посвящены анализу ППЭ димера бензола и его катион-радикала. В целом, раздел 4.2 является наиболее уязвимым в диссертации. Не случайно автор пишет (с. 155), что он «сложен для восприятия», но есть в нем и явные ошибки. Кроме невозможности существования «электромеров», это и недопустимое использование стрелок « \leftrightarrow » для обозначения превращений. Такие стрелки ставятся лишь между резонансными структурами (т.е. именно «электронными таутомерами») для указания того, усреднением каких мысленных структур является реально существующая молекула. Отмеченные недостатки (анализ слишком малых, экспериментально неизмеримых и ни на что не влияющих энергетических барьеров, неправильное и вводящее в заблуждение употребление терминов, ошибочное обозначение превращений) несколько снижают научную ценность данного раздела. Однако, по мнению оппонента, он имеет и методологическую ценность, которая может дать интересные результаты в применении к более «благодарным», с точки зрения энергетики ППЭ, объектам, поэтому может считаться научно значимым в

рассматриваемой диссертации. Более точным является термин «орбитальные изомеры»; они имеют различную геометрию и отличаются структурой занятых молекулярных орбиталей (Бузыкин Б.И. Тезисы III-й Межд. конф. «Химия гетероциклических соединений», 2010 г.).

В разделе 4.3 рассмотрены анион-радикалы димеров полифтораренов, в частности, октафторнафталина и 1,2,4,5-тетрафторбензола. Мономерные звенья образуют димеры путем π -стекинга. Для первого глобальный минимум отвечает расположению мономеров строго друг под другом, а локальный минимум соответствует параллельному сдвигу колец. Для второго расположение мономеров друг под другом дает локальный минимум, а глобальный отвечает повороту одного из колец в плоскости на 90° . Причины автор не указывает, хотя они достаточно очевидны. Заслуживает внимания щель между двумя минимумами: для первого она составляет 0.6 ккал/моль в газе и растет до ~ 1 ккал/моль в полярной или неполярной среде, а для второго наоборот, 1.3 ккал/моль в газе, но падает до 0.7 ккал/моль в неполярной и до нуля в полярной среде. К сожалению, обсуждение этих различий тоже отсутствует. В отличие от этих полифтораренов, в случае 4-аминонафторбифенила анион-радикал димера образуется за счет электростатических взаимодействий группы NH_2 и атомов фтора при ориентации мономерных звеньев друг над другом по типу «голова к хвосту».

Из круга объектов, описанных в гл. 2–4, выпадают моноглим и этиленкарбонат (гл. 5). Основанием для такого анализа стали экспериментальные исследования катион-радикалов глимов и их аналогов в наносекундном диапазоне. Разная структура объектов не мешает использовать одну и ту же методологию. Для читателя, не настолько вовлеченного в тематику, как автор, следовало бы дать определение дистонических ионов/радикалов, а также обосновать выбор очень умеренно полярного ТГФ для расчетов методом РСМ. По мнению оппонента, вывод о том, что спиновая плотность в катион-радикале димера этиленкарбоната $1^{+\cdot}$ распределена поровну между фрагментами (с. 181), является существенным, поскольку отличается от его орбитального изомера $2^{+\cdot}$ или катион-радикала димера бензола, представляющих собой комплексы мономерного катион-радикала с нейтральной молекулой (с. 131). Автор правильно подчеркивает важность учета ионизации именно ассоциатов этиленкарбоната, а не отдельных молекул, что объясняет разноречивые экспериментальные данные.

Работа почти лишена опечаток и неудачных выражений, разве что «потенциальные поверхности имеют циклическую структуру», или «вертикальные катионные состояния» (вертикальные бывают переходы), опечатка в страницах в ссылке [169] (11577, а не 1157).

Как я уже отмечал, обоюдоострые стрелки не относятся к реальным превращениям, а показывают, какими резонансными структурами можно описать реально существующую. Не

стоило так акцентировать «противоречие» между селективностью гидродефторирования фторароматики и прочностью связи C–F (вывод 3), оно лишь кажущееся. При интерпретации относительной легкости гидродегалогенирования стоило обратить внимание не только на прочность связи C_{Ar}–F по сравнению с C_{Ar}–Cl, но и на большую активацию атома углерода атомом фтора по сравнению с атомом хлора.

Я бы поменял местами разделы 2.2.3 и 2.2.4, но это лишь мое субъективное мнение.

Подытоживая анализ данной диссертационной работы, можно констатировать, что ее автором не только решен ряд конкретных теоретических задач, что позволило объяснить соответствующие экспериментальные результаты, но и предложена методология, могущая оказаться полезной при решении других задач, и заключающаяся в построении ППЭ и интерпретация, на основе ее профиля, реакционной способности различных ион-радикалов.

Поэтому у меня нет сомнений, что в целом данная диссертационная работа *"Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами"* по поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и значимости полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, (в действующей редакции)), а ее автор – **Береговая Ирина Владимировна** – заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автореферат диссертации и публикации по теме полностью отражают содержание диссертационной работы.

Официальный оппонент: Шаинян Баграт Арменович



д.х.н. (специальность 02.00.03 (1.4.3) – органическая химия), профессор, главный научный сотрудник Иркутского института химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН (г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, тел. 8-3952-511425, email: bagrat@irioch.irk.ru)

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

12 апреля 2024 года

Подпись Шаиняна Б.А. заверяю

Ученый секретарь ИрИХ СО РАН к.х.н.

Т.Н. Комарова

