

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Ирины Владимировны Береговой  
«Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа  
квантовохимической интерпретации структурных особенностей и  
реакционной способности органических ион-радикалов и их  
ассоциатов с нейтральными молекулами», представленной на  
соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Химические процессы, на промежуточных стадиях которых образуются ион-радикалы – многоатомные заряженные частицы с открытой электронной оболочкой, играют важную роль в органической химии, биохимии, радиационной химии и ряде других отраслей современной химии и химической технологии. Успешное прогнозирование и оптимизация таких процессов невозможны без наличия достаточно надежных и полных сведений о строении и свойствах их интермедиатов. Поскольку высокая реакционная способность, лабильность, малое время жизни, как правило, затрудняют обнаружение и исследование ион-радикалов в лабораторных условиях, в качестве важного инструмента их изучения выступают современные методы вычислительной квантовой химии. Поэтому не вызывает никаких сомнений **актуальность** и **практическая значимость** рецензируемой работы, представляющей собою замечательный пример плодотворного использования теоретических подходов к изучению обширного класса органических ион-радикалов.

Диссертация И.В. Береговой является обобщением ее многолетних трудов в области теоретической химии. Ею изучены важнейшие классы анион- и катион-радикалов органических соединений, их полифторпроизводных и ион-молекулярных ассоциатов на их основе. Диссертация изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 39 таблиц. Она состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 175 наименований и приложения.

Несмотря на то, что в диссертации отсутствует "Литературный обзор" как отдельная глава, в ней и в опубликованных автором научных трудах дан достаточно подробный перечень и анализ результатов исследований других авторов в рассматриваемой области, предшествовавших исследованиям диссертанта. Этот анализ свидетельствует о высокой степени **новизны** результатов работы И. В. Береговой.

Набор методов вычислительной квантовой химии, использованных в диссертации, достаточно широк: наряду с разнообразными вариантами теории функционала электронной плотности автор применяет теоретические приближения, основанные на вычислении волновой функции, в том числе MP2, OO-MP2 и EOM-IP-CCSD. Всесторонний анализ результатов квантово-химических расчетов диссертант сочетает с проводимым в свете этих результатов детальным анализом имеющихся экспериментальных данных, достигая таким образом высокой степени **достоверности** результатов и выводов из своей работы.

Кратко перечислим основные научные результаты и достижения рецензируемой работы. Диссертант с успехом продолжил систематические исследования характеристик ППЭ анион-радикалов полифторароматических соединений, начатый в работах Л.Н. Щеголевой, дополнив их тщательным анализом изменения характера ППЭ соединений этого класса при расширении их ароматической системы, при введении в ароматические циклы многоатомных заместителей, при переходе ион-радикалов из свободного состояния в раствор. Этот обширный набор расчетно-теоретических данных позволил диссертанту впервые дать непротиворечивое объяснение химических свойств и спектроскопических проявлений изученных частиц. Кроме того, в результате детального рассмотрения ППЭ катион-радикалов ряда циклических алканов автору удалось установить важные для теории и практики связи между деталями строения ППЭ этих частиц и особенностями их парамагнитной релаксации. Интересные вычислительные эксперименты с отщеплением фторид-ионов от анион-радикалов полифторсодержащих ароматических соединений позволили диссертанту установить механизм такого рода мономолекулярной фрагментации и таким образом впервые объяснить наблюдаемые на опыте закономерности восстановительного гидродефторирования их нейтральных предшественников. Одним из интереснейших разделов работы диссертанта стало теоретическое исследование ион-молекулярной ассоциации ион-радикалов ароматических молекул. Оно позволило впервые выяснить, как ассоциация ион-радикала с нейтральной молекулой влияет на его строение и свойства, и какова степень структурной нежесткости образующегося ион-молекулярного комплекса. Весьма интересны также результаты предпринятого диссертантом поиска путей трансформации катион-радикальных частиц, возникающих при ионизации диметиловых эфиров полиэтиленгликолей и этиленкарбоната, которые позволили объяснить наблюдаемые на опыте закономерности протекания такого рода процессов.

В своей совокупности результаты и выводы рассматриваемой диссертационной работы представляют собой крупный вклад в науку о строении и свойствах органических радикал-ионов. Разработанные автором теоретические положения и подходы, несомненно, найдут применение в дальнейших исследованиях этого интереснейшего класса соединений. Успеху работы, очевидно, способствовали эрудиция диссертанта, его способность находить нестандартные и плодотворные пути решения сложных проблем. Все это свидетельствует о высоком уровне научной квалификации автора диссертации.

Как и всякая большая работа, рецензируемая диссертация не лишена недостатков.

1) Особенности ППЭ изучаемых систем описаны в диссертации не всегда достаточно подробно и ясно, что в ряде случаев затрудняет понимание материала. Два примера:

1а) Описание ППЭ анион-радикала 1,3,5-трифторбензола следовало бы сопроводить хотя бы простейшим симметричным анализом эффекта и псевдоэффекта Яна–Теллера в этой системе. Было бы полезно указать, какова симметрия возбужденного электронного состояния, вовлеченного в псевдо-ян-теллеровское взаимодействие с основным орбитально-вырожденным электронным состоянием, и, соответственно, какова симметрия колебательных мод, приводящих к вибронному смешиванию состояний. Кроме того, было бы полезно указать величину относительной энергии этого возбужденного состояния (энергии возбуждения), а также энергии псевдо-ян-теллеровской стабилизации рассматриваемого анион-радикала. Эти энергетические характеристики позволили бы читателю диссертации получить представление о величине константы в вибронном гамильтониане ион-радикала, ответственной за псевдо-ЯТ взаимодействие, и таким образом попытаться понять причину его столь заметной ЯТ-стабилизации.

1б) Хотелось бы видеть более четкое обоснование вывода о наличии в анион-радикале 1,2,3-трифторбензола конического пересечения ППЭ его низших электронных состояний. Ведь эта молекулярная система не является высокосимметричной и посему не может иметь орбитально-вырожденных электронных состояний и соответствующих им конических пересечений ППЭ.

2) Выполненные диссертантом вычисления наблюдаемых характеристик ион-радикалов, в том числе констант сверхтонкого взаимодействия (КСТВ), и их сравнение с КСТВ, полученными на опыте при анализе спектров ЭПР, стали очень ценным дополнительным источником информации о строении и свойствах изучаемых систем. Кроме того, это

сравнение дало возможность судить о надежности, достоверности результатов квантово-химических расчетов, лежащих в основе вычислений «наблюдаемых». Однако при этом следует помнить, что сложное строение ППЭ, «структурная нежесткость» рассматриваемых радикалов предъявляет повышенные требования к теоретическому уровню описания их внутримолекулярной динамики, к способу вычисления «наблюдаемых». В рецензируемой работе такие вычисления были проведены, как правило, с применением весьма упрощенных теоретических моделей. О достоверности выводов, основанных на результатах этих вычислений, следует поэтому судить с особой осторожностью. Замечу также, что для некоторых ион-радикалов надежность этих выводов полезно было бы проверить, изучив, как изменяются результаты вычисления «наблюдаемых» при использовании менее упрощенных методов описания внутримолекулярной динамики.

3) Текст диссертации содержит ряд досадных неточностей, например: «Число мнимых собственных значений матрицы Гессе» (?) (с. 146) – молекулярные гессианы не могут иметь мнимых собственных значений; «Согласно теореме ЯТ нелинейная молекулярная система с вырожденным электронным состоянием неустойчива по отношению к понижению симметрии со снятием вырождения» (с. 16) – такая формулировка теоремы Яна–Теллера не вполне корректна. Известно немало типов ян-теллеровских молекул, наборы нормальных колебательных координат которых наряду с координатами, активными в эффекте ЯТ, содержат ЯТ-неактивные координаты, смещения ядерной подсистемы вдоль которых приводят к снятию орбитального вырождения электронного состояния молекулы, но не приводят к понижению энергии молекулы (к ее стабилизации).

Следует подчеркнуть, что отмеченные недостатки в целом не снижают достоверность основных выводов диссертации, а высказанные замечания не умаляют положительной оценки рецензируемой работы.

Итак, И. В. Береговая на высоком научном уровне выполнила большое и важное как для практики, так и для теоретической химии исследование, совокупность результатов которого можно квалифицировать как **новое крупное научное достижение в области химической физики органических ион-радикалов**. Содержание работы нашло полное отражение в 23 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, было представлено на многих научных конференциях и симпозиумах. Автореферат дает правильное представление об основном содержании диссертации. Цели исследования, его результаты и способы их достижения вполне соответствуют следующим пунктам

паспорта научной специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (отрасль науки – химические): 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».

На основании вышеизложенного следует заключить, что работа И. В. Береговой удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, в том числе отвечает критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Береговая Ирина Владимировна, 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.

Соломоник Виктор Геннадьевич

Доктор химических наук, профессор,  
специальность 02.00.04, физическая химия,  
ведущий научный сотрудник кафедры физики,  
руководитель лаборатории квантовой химии  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет».

Адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

Телефон: +7(915) 838-15-85

Эл. почта: [sol@isuct.ru](mailto:sol@isuct.ru)

16 . мая 2024

*Подпись Соломоника В.Г. удостоверяю*  
*Уполномоченный ИСАГУ Ректор Соломонов В.И.*

