

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
международной деятельности
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Иркутский государственный
университет»



К.В. Григоричев

2024 г.

Отзыв

ведущей организации 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

Диссертационная работа Береговой И.В. представляет собой целостное исследование в области квантовой химии. Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СОРАН.

Современная органическая химия уделяет большое внимание изучению структуры и реакционной способности промежуточных соединений, возникающих на пути от исходных соединений к конечным продуктам. В течение долгого времени внимание химиков было сосредоточено на радикалах или заряженных частицах – катионах или анионах. Частицы промежуточной природы, сочетающие ионные и радикальные свойства – ионные радикалы – оставались за рамками их исследований. Совершенствование инструментальных методов заметно продвинуло тонкие эксперименты. В результате органические ион-радикалы, которые были

малоизвестны (если вообще были известны) химикам предыдущих десятилетий, теперь вышли на передний план, и их поведение стало областью повышенного интереса.

Представленная диссертационная работа посвящена систематическому исследованию в рамках методов квантовой химии структурных искажений и поверхностей потенциальной энергии ион-радикалов, являющихся ключевыми интермедиатами многих химических и электрохимических превращений ароматических и ненасыщенных соединений и их галогенпроизводных. Особое внимание уделено строению и стабильности ион-радикалов полифторароматических соединений, что связано с их значительной ролью в химии фтораренов, которая приводит к получению новых практически ценных продуктов. Установление причин и закономерностей возникновения структурных искажений ион-радикалов, выявление особенностей строения их потенциальных поверхностей, анализ спектральных проявлений структурных искажений и их связи с реакционной способностью ион-радикалов – актуальная задача, направленная на углубление и развитие теоретических представлений об элементарных стадиях и механизмах химических процессов, протекающих с промежуточным образованием этих частиц. Исследование влияния окружения на эти процессы является другой важной составляющей представленного диссертационного исследования, во многом определяющей его новизну.

Диссертационная работа Береговой И.В. 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. Список литературы включает 175 наименований.

Во введении охарактеризован круг задач, связанных с анализом структурных искажений в ион-радикалах вследствие эффектов Яна-Теллера первого и второго порядков и их влияния на спектральные и химические свойства этих активных частиц, выполнен краткий анализ современного состояния проблемы и обоснована актуальность проведённых исследований, определены цель и основные задачи диссертации, обоснован выбор объектов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также оценены научная новизна и значимость работы.

Первая глава содержит краткое описание расчётных методов и подходов, а также комментарии относительно некоторых терминов (прежде

всего, «псевдовращение» и «активные моды»), не являющихся, как отмечено автором, общеупотребимыми, а также соглашение об отнесении МО, описывающей распределение спиновой плотности, при использовании неограниченного по спине варианта метода Кона-Шема.

Во второй главе рассмотрены строение, спектральные свойства и устойчивость по отношению к мономолекулярному распаду анион-радикалов (АР) полифтораренов. Для АР 1,3,5-трифторбензола найдено, что его поверхность потенциальной энергии (ППЭ) является поверхностью псевдовращения, топографически подобной ППЭ АР гексафторбензола; экспериментально наблюдаемая эквивалентность трёх атомов фтора может возникать как результат усреднения констант СТВ по трем положениям за счет такого псевдовращения. Показано, что ППЭ имеет вид поверхности псевдовращения с низкими энергетическими барьерами и для низкосимметричного АР $1,2,4-F_3C_6H_3^{\cdot-}$. Эта структурная нежесткость проявляется в температурной зависимости констант СТВ. Далее рассмотрены АР изомерных 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолов. Таким образом, в ходе исследования изучены ППЭ всех двенадцати представителей ряда АР полифторбензолов, продемонстрировано, что все они могут быть рассмотрены как поверхности псевдовращения, сохраняющие основные черты ППЭ АР высокосимметричных молекул бензола и гексафторбензола. Более того, эти черты наследуют и АР более сложных систем – октафтор- и тетрафторнафталинов, пентафторанилина, фторзамещенных бензоат-ионов, декафтор- и 4-амино-нонафторбифенила и даже перфторбензоциклобутена.

В той же главе рассмотрены проявления сложного строения ППЭ в особенностях протекания характерной реакции АР – запрещённого по симметрии распада с отщеплением F^- – ключевой стадии восстановительного гидродефторирования полифтораренов. Продemonстрировано, что для корректного описания этих процессов необходим учет как неспецифической (в рамках континуальной модели), так и специфической (путем явного включения молекул растворителя в расчет) сольватации. Полученные оценки реакционной способности АР обнаруживают хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Поверхности потенциальной энергии катион-радикалов (КР) циклических алканов рассмотрены в третьей главе. Для классического ян-теллеровского КР циклогексана $C_6H_{12}^{+\cdot}$ обсуждены результаты предшествующих исследований, дополненные авторскими данными. Продemonстрировано, что характерные черты поверхности псевдовращения

сохраняются и при введении алкильных заместителей в экваториальное положение циклогексанового цикла, хотя вид ППЭ усложняется. Здесь же рассмотрены ППЭ КР изомерных декалинов; показано, что для *транс*-декалина $t\text{-C}_{10}\text{H}_{18}^{+}$, в отличие от его *цис*-изомера, характерны низкие барьеры псевдовращения, что объясняет различие в поведении изомерных катион-радикалов в условиях матричной изоляции.

Рассмотрение связи полученных оценок энергий активации на пути псевдовращения с временами спин-решеточной релаксации позволило соавторам диссертанта предложить объяснение аномальной скорости спин-решеточной релаксации ион-радикалов в растворах.

Завершает главу выполненное впервые подробное исследование структурной нежесткости КР циклопентана. Показано, что в КР $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+}$, в отличие от нейтральной молекулы C_5H_{10} , инверсия и псевдовращение протекают через разные переходные состояния. Независимость этих процессов обуславливает сложную топологию исследуемой ППЭ, и при интерпретации спектральных данных $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+}$ необходимо учитывать оба типа его структурной нежесткости. Следует отметить, что оцененные с учетом этих особенностей в рамках двух существенно различных подходов, ВЗЛУР и МР2, константы СТВ обнаруживают хорошее согласие между собой и с данными эксперимента.

Четвертая глава посвящена исследованию ППЭ ион-радикалов, ассоциированных с нейтральными частицами окружения и/или молекулами-предшественниками. Актуальность такого исследования, определяемого тем обстоятельством, что большинство химических и биологических процессов осуществляется в конденсированной фазе, очевидна. Тем более удивительно, что исследования Береговой И.В. в этой области являются поистине пионерскими.

На примере ассоциатов КР бензола с молекулами циановодорода, воды и ацетонитрила продемонстрировано, что структурная нежесткость, свойственная ян-теллеровским ион-радикалам, может сохраняться и при их взаимодействии с молекулами окружения.

Основное содержание главы связано с описанием сложной многоямной поверхности КР димера бензола. Найдено, что уже для нейтрального димера бензола сложная ППЭ, обусловленная наличием эффекта Яна-Теллера второго порядка, объединяет 36 (!) эквивалентных минимумов. Соответствующие им стационарные структуры практически безбарьерно переходят друг в друга. В случае КР димера к этому многообразию

добавляется возможность структурных трансформаций его фрагментов, аналогичных псевдобрщению изолированного КР бензола. Следует отметить, что использование методов с различными уровнями учета корреляционных эффектов (DFT, MP2 и EOM-IP-CCSD) при исследовании ППЭ данной системы приводит к одинаковым результатам, определяемым в первую очередь, ее симметрией.

Для анион-радикалов димеров полифтораренов (1,2,4,5-тетрафторбензола, октафторнафталина, декафторбифенила) отмечено значительное снижение степени внеплоскостных искажений по сравнению с изолированными AP, сделан вывод о том, что возможность образования анион-радикальных димеров полифтораренов определяется балансом энергий ион-молекулярных взаимодействий и псевдо-ян-теллеровской стабилизации.

Несколько особняком стоят задачи описания превращений катион-радикалов, связанных с транспортом протона, которым посвящена пятая глава. На примере простейшего представителя диметилвых эфиров полиэтиленгликолей, 1,2-диметоксиэтана, показано, что распад его катион-радикала посредством внутримолекулярного переноса протона сопряжен со значительным активационным барьером, тогда как транспорт протона с участием еще одной нейтральной молекулы $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ приводит к распаду исходного катион-радикала с образованием КР метилвинилового эфира по маршруту с энергиями активации, не превышающими 2 ккал/моль. Образование дистонических структур, согласно расчетам на уровне B3LYP/6-31+G*, оказывается невыгодным как термодинамически, так и кинетически. Полученные результаты позволяют интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные о превращениях диметилвых эфиров полиэтиленгликолей при облучении их растворов.

Другой раздел этой главы связан с интерпретацией результатов экспериментальных исследований радиационно-индуцированной флуоресценции растворов люминофора в этиленкарбонате (ЭК). В рамках методов DFT и MP2 показано, что при образовании в растворе его КР как индивидуальной частицы самопроизвольный перенос протона от этого КР на соседнюю молекулу ЭК затруднен, и очень быстрое образование нейтральных радикалов при радиолизе обусловлено первичной ионизацией молекулярных димеров. В зависимости от строения исходных димерных ассоциатов, их ионизация может приводить к образованию как долгоживущих частиц – носителей спина и заряда, так и продуктов

безбарьерного переноса протона. Завершает этот раздел рассмотрение орбитальной изомерии димерного КР, показывающее, что набор минимумов, полученный при рассмотрении ионизации нейтральных димерных структур, может быть получен и при рассмотрении взаимопревращений орбитальных изомеров катион радикала. Этот элегантный результат демонстрирует потенциал развиваемого Береговой И.В. подхода к описанию свойств органических ион-радикалов и их ассоциатов.

В Заключении обобщены основные результаты исследований и обозначена возможность их дальнейшего развития

В Приложении приведены спектры ОД ЭПР некоторых ион-радикалов полифтораренов.

Полученные в диссертации результаты и сформулированные на их основании утверждения и выводы соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы и определяют несомненную новизну предпринятого Береговой И.В. исследования.

По существу работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. Работа выглядит существенно неоднородной в плане использования различных методов исследования при описании одних и тех же явлений.
 - В качестве основного подхода используется неограниченный метод Кона-Шема в сочетании с популярным функционалом V3LYP, хотя, при рассмотрении, например, ППЭ АР 1,3,5-трифторбензола метод V3LYP дает наихудшее совпадение энергетических характеристик с результатами расчета MP2.
 - В случае АР 1,2,4-трифторбензола неэмпирический подход MP2 как на основе как ограниченного, так и неограниченного методов Хартри-Фока предсказывает двухъямный характер ППЭ, согласующийся с низкой симметрией объекта. Рассмотренные методы функционала плотности приводят к иной топологии желоба псевдовращения, сходной с данными расчета ОХФ, предсказывая при этом разное соотношение энергий наиболее устойчивых форм. В таких ситуациях рекомендуется проводить расчет в рамках более строгих подходов. Сегодня таким «золотым стандартом» является метод связанных кластеров, однако на момент выполнения исследования такие ресурсоёмкие расчеты вряд ли были возможны.

- Далее при рассмотрении фторпроизводных нафталина методы V3LYP и ОХФ вновь приводят к разным ППЭ, однако теперь правильными представляются уже результаты V3LYP.
- При моделировании перфторксилолов автор вновь отказывается от использования функционала V3LYP – на том основании, что его результаты не совпадают с ожиданиями.

Таким образом, выбор надежной методики для единообразного описания энергетических и спектральных характеристик полифтораренов оказывается весьма проблематичным.

2. Энергии связывания димеров этиленкарбоната получены как разности полных энергий димера и двух изолированных молекул. Даже для газовой фазы эти энергии связывания не превышают 13 ккал/моль (табл. 5,1), а учет влияния растворителя (из текста диссертации неясно, какой именно растворитель при этом рассматривался) приводит к её значительному уменьшению. По данным расчета V3LYP/6-31G*, учет энтропийного вклада уменьшает энергию связывания на 11,3 ккал/моль. Неясно, будут ли исследуемые димеры сколько-нибудь устойчивыми, если рассмотреть их стабильность с точки зрения свободных энергий.
3. Имеются немногочисленные, но неизбежные ошибки оформления:
 - На стр. 41: «Расчитанные для структуры минимальной энергии значения констант СТВ с ядрами ^{19}F приведены на Рисунке 2.18» – на самом деле речь идет о рис. 2.17;
 - На стр. 111 автор ссылается на данные Табл. 3.5 вместо Табл. 3.2;
 - На рис. 5.6 энергии связывания нейтральных димеров лежат в интервале 6,2–7,8 ккал/моль, что не вполне согласуется с данными Табл. 5.1;

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Представленная диссертация Береговой И.В., в которой последовательно развивается общий подход к описанию строения и реакционной способности органических ион-радикалов на основании анализа адиабатических ППЭ, выполнена на высоком профессиональном уровне с использованием современных методов квантовой химии и в тесном сотрудничестве с экспериментаторами, что подтверждает достоверность представленных результатов и обоснованность выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Диссертация носит целостный и законченный характер. В ней последовательно разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области теоретического исследования строения и свойств органических интермедиатов, связанное с исследованием причин возникновения, спектральных и химических следствий структурных искажений органических ион-радикалов. Диссертационная работа Береговой И.В. соответствует специальности 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (согласно Номенклатуре научных специальностей, утвержденной приказом Министерства науки и высшего образования от 24 февраля 2021 г.).

Полученные результаты представляют интерес для специалистов в области как теоретической, так и экспериментальной химии, а также могут быть включены как показательные примеры в углубленные учебные курсы квантовой химии для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Основные результаты работы представлены в 30 научных публикациях, в том числе 22 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на Всероссийских и международных конференциях, что нашло отражение в опубликованных тезисах докладов.

Диссертационная работа хорошо написана и тщательно оформлена. В диссертации отсутствуют заимствованные материалы без ссылок на авторов и, в случае работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. Содержание диссертационной работы полностью отражено в представленном автореферате.

На основании изложенного считаем, что рассмотренная диссертационная работа по актуальности выбранной темы, объему и уровню выполненных исследований и научной новизне полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (п. 9–14), а ее автор, Береговая И.В, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17. – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Результаты диссертационной работы целесообразно использовать в дальнейшей научной и практической деятельности НИОХ СО РАН, Институте катализа СО РАН, ИХКиГ СО РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского

РАН, а также в Московском, Иркутском, Новосибирском, Казанском и Ростовском государственных университетах и других научных организациях, работающих в области квантовой органической химии, спектроскопии ЭПР и химии ион-радикалов.

Диссертация Береговой И.В. обсуждена на совместном заседании лаборатории квантовой химии ИГУ и кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Иркутского государственного университета (протокол № 9 от 26 апреля 2024 г.).

Заведующий лабораторией квантовой химии, д.х.н., профессор



Н.М. Витковская

Профессор каф. физической и коллоидной химии, д.х.н., профессор



В.Б. Кобычев

664003, Сибирский федеральный округ, Иркутская область,
г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

Лаборатория квантовой химии

Телефон: +7 (3952) 521-211

E-mail: vita@cc.isu.ru; kobychevv@hotmail.com

