

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 05.06.2024, № 7

О присуждении Береговой Ирине Владимировне, гражданке Российской Федерации, учёной степени доктора химических наук.

Диссертация *«Адиабатические поверхности потенциальной энергии – основа квантовохимической интерпретации структурных особенностей и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 28 февраля 2024 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Береговая Ирина Владимировна*, 1965 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (НИОХ СО РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории физических методов исследования (2006-2016 гг.) и в лаборатории электрохимически активных соединений и материалов (2016-2024 гг.) НИОХ СО РАН.

Научный консультант – доктор химических наук *Щёголева Людмила Николаевна*, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимически активных соединений и материалов НИОХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор *Соломоник Виктор Геннадьевич*, ведущий научный сотрудник кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет (ФГБОУ ВО "ИГХТУ"), г. Иваново;

доктор химических наук, профессор *Фельдман Владимир Исаевич*, профессор кафедры электрохимии, заведующий лабораторией химии высоких энергий Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ им. М.В. Ломоносова), г. Москва;

доктор химических наук, профессор *Шаинян Баграт Арменович*, главный научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук" (ИрИХ СО РАН), г. Иркутск - дали *положительные отзывы* на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Иркутский государственный университет", г. Иркутск (ИГУ), в своём *положительном заключении*, подписанном доктором химических наук, профессором Витковской Надеждой Моисеевной, заведующим лабораторией квантовой химии, и доктором химических наук, профессором Кобычевым Владимиром Борисовичем, профессором кафедры физической и коллоидной химии, утвержденном проректором по научной работе и международной деятельности ИГУ Григоричевым К.В., указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет

требованиям п. 2 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), а её автор, Береговая И.В., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении *Ведущей организации* имеются следующие вопросы и замечания: (1) указание на неоднородность работы в плане использования различных методов исследования при описании одних и тех же явлений; (2) вопрос о справедливости теоретической оценки устойчивости димеров этиленкарбоната; (3) указание на ошибки оформления.

Соискатель имеет 22 научные работы по теме диссертации (всего 67 научных работ), опубликованные в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Личный вклад соискателя в **квантовохимическую часть** данных работ составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. L.N. Shchegoleva, **I.V. Beregovaya**. Potential energy surface as a key to understanding the structure and properties of short-living radical ions of cyclic organic molecules. // *Int. J. Quant. Chem.* – 2016. – V. 116. – P. 161.
2. S.V. Blinkova, L.N. Shchegoleva, **I.V. Beregovaya**, M.M. Vyushkova, V.A. Bagryansky, Yu.N. Molin. Intramolecular dynamics of the 1,2,4-trifluorobenzene radical anion: an optically detected EPR and quantum chemistry study // *Appl. Magn. Reson.* – 2011 – V. 41(2). – P. 229.
3. V.I. Borovkov, **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva, P.A. Potashov, V.A. Bagryansky, Yu.N. Molin. Radical ions with nearly degenerate ground state: Correlation between the rate of spin-lattice relaxation and the structure of adiabatic potential energy surface // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137. – P. 104305.

4. **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva. Pseudorotation as a Mechanism for Intramolecular Electron Density Transfer. Fragmentation of the Octafluoronaphthalene Radical Anion // *J. Fluorine Chem.* – 2014. – V.163. – P. 1.
5. В.И. Боровков, **И.В. Береговая**, Л.Н. Щеголева, С.В. Блинкова, Г.А. Летягин, В.А. Багрянский, Ю.Н. Молин. Время разрешенный магнитный эффект как метод изучения ион-радикальных пар с быстрой эволюцией спинового состояния // *ДАН* – 2015. – Т. 462. – № 2. – С. 178.
6. D.E. Mashkantsev, **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva. Position-Dependent Fragmentation Mechanism for Radical Anions of Fluorinated Benzoates // *J. Fluorine Chem.* – 2016. – V.188. – P. 171.
7. **И.В. Береговая**, Р.В. Андреев, Л.Н. Щеголева. Псевдовращение катион-радикала бензола, ассоциированного с молекулой HCN или CH₃CN // *Журн. структур. химии* – 2019 – Т. 60 – № 10. – С. 1643.
8. **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva, D.A. Ovchinnikov, S.V. Blinkova, V.I. Borovkov, R.V. Andreev, V.A. Bagryansky, Yu.N. Molin. Dimer Radical Anions of Polyfluoroarenes. Two More to a Small Family // *J. Phys. Chem. A* – 2019. – V. 123 (51) – P. 10968.
9. R.V. Andreev, **I.V. Beregovaya**, L.N. Shchegoleva. Unexpected hydrodefluorination of 3-Cl-tetrafluoropyridine. Interpretation through analysis of the potential energy surface for its radical anion // *J. Fluorine Chem.*, – 2020. – V. 234 – 109513.
10. **I.V. Beregovaya**, I.S. Tretyakova, V.I. Borovkov. An Updated View of Primary Ionization Processes in Polar Liquids // *J. Phys. Chem. Letters* – 2021. – V. 12 (47). – P. 11573.
11. R.V. Andreev, **I. V. Beregovaya**, L. N. Shchegoleva. Fragmentation of intermediate radical anions determines the main features of the hydrodefluorination of isomeric perfluoroxylenes. Quantum chemical substantiation // *J. Fluorine Chem.* – 2022 – V. 257-258. – 109976.

12.I.V. **Beregovaya**, L.N. Shchegoleva. Potential energy surfaces of a stacked dimer of benzene and its radical cation: what remains and what appears // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022 – V. 24 (29) – P. 17547.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, два содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора химических наук **Белоголовой Елены Фёдоровны**, старшего научного сотрудника лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН;
- доктора химических наук **Зибарева Андрея Викторовича**, главного научного сотрудника лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН;
- доктора химических наук, профессора **Игнатова Станислава Константиновича**, профессора кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;
- кандидата химических наук **Батаева Вадима Альбертовича**, ведущего научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова";
- доктора физико-математических наук **Новаковской Юлии Вадимовны**, профессора кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Замечания по автореферату: предложено проанализировать вероятность неадиабатических процессов в изученных системах или их модельных аналогах; заданы вопросы о сравнении полученных результатов с результатами высокоточных неэмпирических методов и о сопоставлении возможностей различных функционалов DFT (д.х.н. **Игнатов С.К.**); задан вопрос о подтверждении существования конических пересечений; указано на желательность информации о критериях выбора функционалов и базисов; заданы вопросы о поляризационных

функциях в базисе 6-31G* и об учёте энергии нулевых колебаний при оценке энергий активации; указано на опечатку в одном из положений, выносимых на защиту, на предпочтительность термина «топология» термину «топография» и на представление оценок констант СТВ в разных единицах (д. ф.-м.н. **Новаковская Ю.В.**).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания, вопросы и пожелания.

Соломоник В.Г. (1) указал на желательность а) подробного симметричного анализа эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера в анион-радикале 1,3,5-тетрафторбензола; б) обоснования вывода о наличии конического пересечения в анион-радикале 1,2,3-трифторбензола; (2) отметил необходимость проверки результатов, полученных с применением упрощённых методов описания внутримолекулярной динамики; (3) отметил неточность некоторых выражений и формулировок.

Фельдман В.И. (1) указал на некоторые ограничения, присущие экспериментальным методам, результаты которых интерпретируются в диссертации; (2) отметил желательность получения данных по магниторезонансным параметрам анион-радикалов полифторированных ароматических соединений в низкотемпературных матрицах; (3) поставил вопрос о правильности оценок барьеров псевдовращения комплексов катион-радикалов (КР) бензола с одной нейтральной молекулой и достаточности рассмотрения характеристик таких комплексов с точки зрения экспериментов в низкотемпературных матрицах; (4) отметил, что наблюдаемые величины усреднённых констант СТВ димерного КР бензола согласуются с моделью «жёсткого сэндвича»; (5) указал на возможную ошибку в ссылке на продукты распада КР 1,2-диметоксиэтана и на невнимание к образованию нейтральных радикалов, являющихся основными продуктами превращения его олиго- и полимерных аналогов; (6) отметил отсутствие обсуждения превращения КР этиленкарбоната с разрывом цикла; (7) указал на наличие незначительных редакционных погрешностей.

Шаинян Б.А. (1) указал на недостаточную информативность рисунков 2.18 и 3.10; (2) отметил несоответствие между заявлением «данная проблема в литературе не обсуждалась» и описанием литературных данных; (3) высказал мнение о бессмысленности обсуждения слишком малых энергетических барьеров; (4) указал на ошибочность употребления термина «электромеры» и символа двунаправленной стрелки; (5) отметил, что в диссертации опущены обсуждения некоторых приведённых фактов; (6) указал, что следовало дать определение дистонических ионов/радикалов, а также обосновать выбор ТГФ для расчетов методом РСМ; (7) отметил несколько неудачных выражений и опечатку в ссылке.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Береговой И.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к докторским диссертациям, а её автор – Береговая И.В. – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.3.17.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области экспериментального и теоретического исследования строения и спектральных свойств молекул и радикалов, а также механизмов химических реакций, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

создан теоретический подход к изучению строения и реакционной способности структурно нежёстких органических ион-радикалов, включая рассмотрение их ион-молекулярной ассоциации;

показано, что анализ спектральных и химических свойств подобных молекулярных систем требует учёта сложного «многоямого» характера их поверхностей потенциальной энергии, при этом строение таких поверхностей может быть удовлетворительно описано в рамках адиабатического приближения;

получена информация о строении поверхностей потенциальной энергии большого ряда анион-радикалов полифторсодержащих ароматических соединений, в том числе - содержащих функциональные заместители и бициклических; выявлена связь сложного строения ППЭ с усреднением спектральных параметров и особенностями протекания мономолекулярного распада анион-радикалов данного ряда;

показано, что аномально высокая скорость спин-решёточной релаксации катион-радикалов циклических алканов связана с их структурной нежесткостью по отношению к псевдовращению; на примере катион-радикала бензола показано, что структурная нежесткость по отношению к псевдовращению может сохраняться при ион-молекулярной ассоциации;

установлено строение потенциальных поверхностей нейтрального и катион-радикального димеров бензола – эталонных объектов в изучении межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий ароматических соединений;

показано, что первичными частицами, возникающими в жидких карбонатах при высокоэнергетическом воздействии, являются не катион-радикалы отдельных молекул, как считалось до сих пор, а ионизированные молекулярные ассоциаты.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что они существенно расширяют представления о строении и свойствах ион-радикалов ароматических, гетероциклических и насыщенных соединений, позволяя прогнозировать их химическое поведение,

тем самым, создавая возможности управления химическими процессами, в которых эти частицы являются интермедиатами.

Развитый в работе общий подход к исследованию потенциальных поверхностей и структурной нежесткости ион-радикалов может быть применен для изучения разнообразных молекулярных систем с открытой электронной оболочкой, включая рассмотрение влияния на их строение и физико-химические свойства заместителей и молекул окружения.

Данные о механизмах мономолекулярной фрагментации анион-радикалов полифторсодержащих ароматических соединений имеют значение для решения одной из актуальных проблем химии полифтораренов - селективной активации связи C-F, поскольку перевод молекулы в анион-радикальное состояние является одним из способов такой активации. Методологически значимым является вывод об ограничении применимости метода координаты реакции к теоретическим исследованиям реакций данного класса.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на квалифицированном использовании современных квантовохимических методов и расчётных подходов, применимость которых к рассматриваемым объектам доказана согласием рассчитанных величин с экспериментальными данными, как полученными соавторами диссертанта, так и литературными.*

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и выборе задач для теоретического исследования, а также – в разработке подходов к их решению; анализе литературы, построении квантовохимических моделей и проведении основной массы расчётов; в непосредственном участии в обработке, обсуждении и обобщении результатов, полученных лично или в соавторстве. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют 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» **паспорта научной специальности 1.3.17** – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (отрасль науки – химические). Соискатель Береговая И.В. успешно ответила на все заданные ей в ходе заседания вопросы из зала, на замечания оппонентов, ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласилась со всеми техническим замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.

На заседании 05 июня 2024 г. диссертационный совет постановил: за решение научной проблемы создания теоретического подхода к изучению структуры, динамики и реакционной способности органических ион-радикалов и их ассоциатов с нейтральными молекулами, присудить *Береговой Ирине Владимировне* учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 19, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

«06» июня 2024 г.