

## ОТЗЫВ НАУЧНОГО КОНСУЛЬТАНТА

о диссертационной работе Береговой Ирины Владимировны

«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»

Диссертационная работа Береговой Ирины Владимировны выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). И.В. Береговая пришла в НИОХ СО РАН, будучи студенткой физического факультета Новосибирского государственного университета. Её дипломная работа (1987 г.) была посвящена квантовохимическому изучению геометрического и электронного строения циклогесаденильных и фторзамещенных бензильных радикалов. С тех пор научные интересы Береговой И.В. неразрывно связаны с исследованиями радикальных и ион-радикальных частиц. Защита диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (2002 г.) по теме «Поверхности потенциальной энергии и мономолекулярный распад анион-радикалов фтор- и хлорпроизводных бензола» показала, что И.В. Береговая состоялась как квалифицированный специалист в области квантовой химии, исследователь, вникающий в суть изучаемой проблемы.

Представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является законченным исследованием в области теоретической химии, посвящённым изучению органических ион-радикалов, их строения, свойств и взаимодействия с молекулами окружения. Её основу составили результаты систематических исследований (2006 – 2023 гг) адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для широкого круга таких частиц - анион-радикалов полифторароматических соединений и их производных, анион-радикала 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина, катион-радикалов циклопентана, алкилзамещённых циклогексанов, изомерных декалинов и др. Помимо ППЭ изолированных ион-радикалов были изучены потенциальные поверхности ион-радикалов, ассоциированных с нейтральными молекулами. Исследования поддерживались грантами РФФИ (08-03-00495 а, 13-03-000427 а, 17-03-00564 а), в которых Береговая И.В. была исполнителем.

Полученные результаты позволили дать теоретическую интерпретацию экспериментальных данных, касающихся как спектральных характеристик, так и реакционной способности рассмотренных ион-радикалов. В случае анион-радикалов 1,2,4-трифтор-, 1,2,3,5-тетрафторбензолов и перфторбензоциклобутена результаты проведенных расчетов инициировали экспериментальные исследования.

Ион-радикалы являются интермедиатами разнообразных химических превращений органических соединений, в том числе – ведущих к востребованным продуктам. Сведения о строении и свойствах интермедиатов позволяют установить механизмы реакций и открывают возможности управления превращениями молекулярных частиц, что обуславливает актуальность и практическую значимость проведённых исследований. В частности, интерпретация закономерностей мономолекулярной фрагментации с отщеплением фторид-иона для широкого круга анион-радикалов полифторароматических соединений является вкладом в решение одной из актуальных проблем химии полифтораренов – селективной активации связей C–F. Одним из важных результатов, полученных соискателем, является выявление роли структурной нежесткости анион-радикалов по отношению к псевдовращению в селективности обсуждаемой фрагментации.

Большинство химических реакций протекает в среде, поэтому изучение влияния ион-молекулярных взаимодействий на строение и свойства структурно нежестких ион-радикальных интермедиатов также является актуальной задачей. Соискателем впервые поставлен вопрос о возможности сохранения псевдовращения при взаимодействии ян-теллеровских ион-радикалов с молекулами окружения (растворителя или нейтрального предшественника) и эта возможность продемонстрирована на конкретных примерах. Среди них особое место занимают исследования ППЭ нейтрального,  $(C_6H_6)_2$ , и катион-радикального,  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$ , димеров бензола, поскольку данные димеры являются тестовыми объектами при рассмотрении пи-стэкинга ароматических соединений. Анализ строения анион-радикальных димеров полифтораренов, зарегистрированных экспериментально, позволил объяснить малочисленность данного ряда.

Все полученные результаты являются новыми, иногда – неожиданными. Например, вывод о том, что  $(C_6H_6)_2^{+\cdot}$  не является ян-теллеровским ионом. Или о зависимости результатов ионизации от наличия слабых межмолекулярных взаимодействий в облучаемых полярных жидкостях.

Большинство рассмотренных в работе потенциальных поверхностей представляют собой пути обхода конических пересечений. Применимость для расчетов таких ППЭ адиабатического приближения и стандартных вариантов метода DFT заранее не очевидна. В каждом случае она подтверждается сопоставлением с экспериментальными данными и/или результатами высокоуровневых расчётных методов, что обеспечивает уверенность в достоверности сделанных в диссертации выводов. Большое количество успешно решённых задач показывает, что исследуемые пути конформационных или химических превращений ион-радикалов достаточно удалены от точек вырождения электронных состояний. Демонстрация возможности проведения расчётов в рамках адиабатического приближения – это важный методический результат, поскольку расчёты более высокого уровня порой недоступны для больших систем с открытой

оболочкой.

Научная значимость работы Береговой И.В. заключается в разработке, апробации и практическом применении теоретического подхода к исследованию строения и реакционной способности органических ион-радикалов – короткоживущих интермедиатов разнообразных химических реакций. Результаты диссертационного исследования опубликованы в двадцати двух научных статьях (одна из них – обзорная) в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, а также представлены и обсуждены на российских и международных конференциях. Все статьи опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя детально отражён в Заключении НИОХ СО РАН. Отмечу, что Береговая И.В. активно участвует во всех основных этапах исследования, начиная от постановки задачи и кончая подготовкой иллюстрационных материалов и работой над текстом статей. Соискатель является сложившимся высококвалифицированным специалистом в области теоретической химической физики, способным ставить и решать сложные научные задачи и руководить проведением исследований.

Считаю, что диссертационная работа Ирины Владимировны Береговой соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 1.3.17, химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Научный консультант  
доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник Лаборатории  
электрохимически активных соединений и  
материалов НИОХ СО РАН

*Подпись д.х.н. Щеголевой Л.Н.  
заверено*

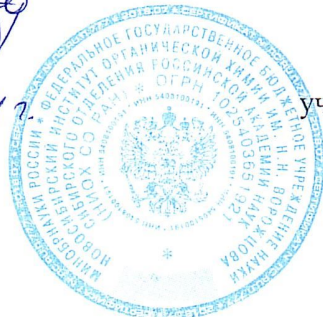
Щеголева Людмила Николаевна



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
НИОХ СО РАН  
БРЕДИХИН Р. А.



*30 января 2024 г.*



Федеральное государственное бюджетное  
учреждение Новосибирский институт органической  
химии (НИОХ СО РАН),  
просп. ак. Лаврентьева, 9, Новосибирск,  
630090, Россия

Тел.: +7(913)734-11-32

Эл. почта: [sln@nioch.nsc.ru](mailto:sln@nioch.nsc.ru)

*«30» января 2024 г.*