

## «УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего профессионального образования  
Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (технический университет)  
профессор ГАРАБАДЖИУ А.В.

« 10 » февраля 2015 г.



### Официальный отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Макаровой Марии Валентиновны на тему: «Квантовохимическое исследование физико-химических аспектов таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих соединений», представленную диссертационному совету Д 212.232.40 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Макаровой Марии Валентиновны посвящена актуальной проблеме – таутомерии химических соединений, то есть обратимому взаимопревращению структурных изомеров (таутомеров). Явление таутомерии известно давно, однако решение некоторых, связанных с ним проблем, стало возможным благодаря квантовой химии. Использование современных квантово-химических методов позволяет рассчитывать структуру и физико-химические свойства таутомеров, проверять гипотезы и осуществлять математическое моделирование таутомерных систем. Изучение таутомерных систем представляет, как теоретический интерес, обусловленный стремлением познать истинный механизм реакции, так и практический, определяемый перспективами использования таутомерных систем при создании молекулярных устройств, например, переключателей в электронных наносистемах.

Цель диссертационной работы состояла в квантово-химическом исследовании структурных и физико-химических характеристик компонентов таутомерных систем

в газовой фазе и в растворе. В работе изучены разнообразные таутомерные системы: ванилин, восстановленные формы антрахинона, производные бульвалена, «протонной губки», циклогекса-1,3,5-триена и 1,2,3-оксадиазолов.

Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, раздела выводов и списка литературы из 180 наименований. Работа изложена на 151 странице, включает 48 рисунков и 54 таблицы. Материал, представленный в диссертации, отображен в 18 публикациях (13 статей в рецензируемых научных журналах и 5 тезисов конференций). В автореферате диссертации достаточно полно изложены основные идеи и выводы, степень новизны и практическая значимость результатов исследования.

Первые три главы диссертации представляют собой обзор литературы по объектам и методам исследования. Последующие главы содержат результаты квантово-химических расчетов таутомерных систем различного типа (прототропного, валентного, кольчато-цепного и комбинированного).

Новизна и практическая значимость результатов диссертационного исследования не вызывает сомнений. Она определяется, прежде всего, значимостью и надежностью данных относительно структуры и физико-химических свойств изученных таутомерных систем. Рассчитанный комплекс свойств компонентов таутомерных систем может дополнить справочную литературу и электронные базы данных по строению и свойствам молекул.

В главе 4 впервые определены структурные и физико-химические характеристики конформеров хиноидных форм ванилина. Показана их повышенная реакционная способность. Отмечено, что высокие дипольные моменты и повышенная реакционная способность, проявляются в высокой эффективности ванилина как нетоксичного антикоррозийного агента. Квантово-химические расчеты поляризуемостей и гиперполяризуемостей объясняют эффективность генерации второй гармоники лазерного излучения бензоидной формой ванилина.

В главе 5 изучены структурные и электронные свойства таутомеров восстановленных форм антрахинона, который имеет широкое применение в различных отраслях промышленности, химических и технологических процессах.

В главе 6 предложен новый подход при оценке протонакцепторных свойств «протонных губок», имеющих большое значение для органического синтеза. Для

корректного отнесения оснований Бренстеда к классу «протонных губок» рекомендовано обращать внимание на разность «адиабатического» и «вертикального» сродство к протону. Для последнего сформулирован метод квантово-химического определения. Отмечена возможность использования цвиттер-ионных таутомеров для создания материалов с нелинейными оптическими свойствами.

Глава 7, представляющая общетеоретический интерес, посвящена обсуждению «вырожденной» таутомерии и связанных с ней проблемы симметрии и энтропии флуктуирующих молекулярных систем.

В главе 8 исследовано сочетание валентной и прототропной таутомерий кислородсодержащего производного бульвалена. Для всех таутомеров выполнены расчеты относительных энергий и барьеров таутомерных превращений. Системы, содержащие флуктуирующий бульваленовый фрагмент, представляют интерес в связи с идеями их имплантации в биологические объекты.

В главе 9 исследованы взаимопревращения производных 1,2,3-оксадиазолов и  $\alpha$ -дiazокарбонильных соединений. Предсказаны стабильные как в газовой фазе так и в апротонных растворителях производные 1,2,3-оксадиазола. Еще больший интерес представляет обоснованное квантово-химическими расчетами предсказание соединений с осциллирующими длинами связей в производных циклогекса-1,3,5-триена.

Результаты расчетов свидетельствуют о поразительной эффективности современных квантовохимических методов, основанных на теории функционала электронной плотности. Расчетные характеристики согласуются с известными экспериментально установленными. Обоснованность и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

По работе можно высказать некоторые замечания:

1. В разделе 9.4 можно было бы отметить энтропийный эффект при преобразовании симметричных diaзокарбонильных соединений в менее симметричные 1,2,3-оксадиазолы
2. Расчетным путем автор показал невозможность определения ПИ по сдвигу высшего занятого орбитального уровня. Хотелось бы получить дополнительные разъяснения по этому вопросу.

Вышеперечисленные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на высокую оценку диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, где проводятся исследования электронного строения органических и элементоорганических соединений (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КФ АН РФ, ИГХТУ, КГУ, МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГТИ(ТУ), ИНЭОС АН РФ, ИХФ АН РФ, НИФХИ им. Карпова), в лабораториях спектральных исследований, а также в учебных курсах при подготовке магистров. Квантовохимические исследования в направлении рецензируемой работы следует продолжать и расширять.

На основании выше изложенного, с учетом актуальности, научной новизны, достоверности результатов и их значимости для развития химии, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук диссертационная работа Макаровой М. В. соответствует требованиям постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней».

Автор диссертации, Макарова Мария Валентиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры общей физики СПбГТИ(ТУ), протокол № 6, от 10 февраля 2015 года.

канд.физ.-мат наук, зам. зав. кафедрой общей физики  
по научной работе, доцент, ФГБОУ ВПО  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический университет)»

Благовещенский В.В.

190013, г. Санкт-Петербург  
Московский просп. 26,  
тел.: 8(812)316-2991  
blagoveshchenskii@technolog.edu.ru

Подпись *Благовещенский В.В.*  
Зав. канцелярией *В.В. Благовещенский*