

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Макаровой Марии Валентиновны**  
«КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ  
ТАУТОМЕРИИ ГИДРОКСИ- И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – Физическая химия.

**Актуальность.** Исследование явления обратимой изомерии или самопроизвольного превращения изомеров друг в друга – таутомерии – представляет большой интерес в последние десятилетия для различных направлений органического синтеза, биологии, медицины и химической промышленности. Учёт данного эффекта является в ряде случаев ключевым для понимания физико-химических свойств вещества. В свою очередь, для анализа эффекта на атомарном уровне необходимы исследования химических соединений-изомеров с использованием современных методов квантовой механики и химии. Работа М.В. Макаровой направлена на теоретическое исследование эффекта таутомерии в различных органических соединениях. Из-за динамической природы данного эффекта экспериментальные его исследования часто осложнены. Поэтому квантовохимические исследования относительных энергий таутомеров, барьеров взаимопревращений, структурных параметров, дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, удельного вращения поляризованного света, потенциалов ионизации и сродства к электрону, сродства к протону, энергий электронного возбуждения и других характеристик таутомерных молекул, выполненные в работе М.В. Макаровой для различных соединений с использованием наиболее популярных и надежных вариантов теории функционала плотности представляются особенно актуальными.

**Новизна.** Квантовохимические расчеты для некоторых гидрокси- и карбонилсодержащих соединений выполнены впервые. Впервые также показана возможность осцилляции длин связей в центральном циклогекса-1,3,5- триеновом фрагменте полициклических систем вследствие их таутомерных превращений. В работе М.В. Макаровой для «протонной губки» предложен квантовохимический критерий, отличающий ее от других оснований Брэнстеда.

**Значимость** работы в частности, заключается в том, что в ней оценивается возможность использования ряда веществ (например цвиттерионных форм 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина) на практике, например в нелинейной оптике. Отмечу также, что теоретические исследования эффекта таутомерии представляют весьма широкий интерес не только для понимания динамики изомерных превращений вещества и для практических приложений, но даже для исследования фундаментальных свойств материи – для поиска эффектов вариации фундаментальных физических «постоянных», таких как постоянная тонкой структуры и отношение масс протона и электрона. Такого типа исследования выполняются, в частности, в ФГБУ «ПИЯФ».

**Выводы.** М.В. Макарова выполнила серию интересных, глубоких исследований в указанном направлении, которые дают весомый вклад в технологию исследования эффекта таутомерии в органических соединениях. В целом диссертационная работа выполнена на высоком уровне, сделанные выводы заслуживают доверия. Результаты обладают новизной и практической значимостью, они хорошо отражены в большом числе публикаций в научных журналах (13 печатных работ, основная часть которых написана автором совместно с руководителем). Сформулированные диссертантом выводы тщательно проверены и обоснованы. Развиваемые подходы представляют интерес как для дальнейших экспериментальных исследований, так и для практических приложений, в том числе для исследований в научных центрах России (МГУ, СПбГУ, ИХФ РАН, ИПХФ РАН и др.) и за рубежом. Считаю, что работа М.В. Макаровой удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор вполне заслуживает присуждения искомой степени.

Д.ф.-м.н., зав. лабораторией квантовой химии  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова»  
НИЦ «Курчатовский институт», г. Гатчина

Подпись А.В.Титова заверяю

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова»  
НИЦ «Курчатовский институт», г. Гатчина

2.02.2015



/А.В.Титов/

/В.Ф.Ежов/