

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Макаровой Марии Валентиновны «Квантовохимическое исследование физико-химических аспектов таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Таутомерные превращения представляют собой крайне интересный класс мономолекулярных химических реакций, в которых исходное вещество и продукт реакции сосуществуют в реакционной смеси (таутомерное равновесие). По этой причине таутомерные превращения являются объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. По этой же причине экспериментальные физико-химические исследования свойств компонентов таутомерных систем связаны с большими трудностями. Теоретические квантовохимические методы предоставляют исключительные возможности индивидуального исследования различных свойств таутомеров, таких как их относительные энергии, барьеры таутомерных превращений, структурные параметры, дипольные и квадрупольные моменты, поляризуемости и гиперполяризуемости, потенциалы ионизации и сродство к электрону, сродство к протону, энергии электронного возбуждения и другие характеристики таутомерных молекул. Классическим примером таутомерии является таутомерия гидрокси- и карбонилсодержащих соединений, связанная с переносом протона.

Диссертация Макаровой Марии Валентиновны как раз посвящена теоретическому исследованию таутомерии ряда гидрокси- и карбонилсодержащих соединений, представляющих интерес для различных областей промышленности, медицины и органического синтеза: ванилина, антрахинона, 4,5-Дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина (так называемая «протонная губка») и его борсодержащего аналога, производных бульвалена и 1,3,5-циклогексатриена, а также α -диазкарбонильных производных полициклических систем и их 1,2,3-оксадиазольные таутомеров.

С этой целью автором выполнены многочисленные квантовохимические расчеты структуры и разнообразных свойств (относительных энергий таутомеров, барьеров взаимопревращений, дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, величин удельного вращения поляризованного света, потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ), сродства к протону, химических сдвигов и др.). Автор использовал в работе различные варианты метода (теории) функционала плотности (DFT) с использованием гибридных функционалов B3LYP, PBE0 и M06-2X, которые хорошо себя зарекомендовали при исследовании многих физико-химических свойств веществ. Все расчеты выполнены с использованием программы GAUSSIAN.

Значения ПИ и СЭ автор оценивал по разности полных энергий заряженной и незаряженной форм данного соединения. Кроме того автором проанализирована выполнимость теоремы Купманса, в соответствии с которой значения (орбитальных) ПИ и СЭ равны соответствующей орбитальной энергии (с обратным знаком для ПИ).

Диссертация М.В. Макаровой состоит из Введения, 9 глав, раздела Основные результаты и выводы, а также Списка цитированной литературы (всего 180 наименований). Работа содержит 48 рисунков и 54 таблицы.

Во Введении автором сформулированы цели и задачи исследования, обоснована его актуальность, приведены основные положения, выносимые на защиту, показано, в чем состоит новизна исследования и какова практическая значимость результатов.

В первой главе изложены общие представления о явлении таутомерии. Приведено современное определение понятия «таутомерия», дан краткий исторический обзор концепции таутомерии, начиная с 1885 года, когда термин «таутомерия» был впервые использован. Отмечено, что исследование таутомерных систем остается нетривиальной задачей из-за отсутствия сведений о структуре и свойствах конкретных. Обсуждено понятие «вырожденной» таутомерии.

Во второй главе описаны исследуемые соединения и обоснован их выбор. В третьей главе изложена методика квантовохимических расчетов, кратко обсуждена теория функционала плотности в формулировке Кона – Шэма, описано обобщенное градиентное приближение, описаны так называемые гибридные методы (в которых используется смешанное описание обменного взаимодействия с включением доли хартри-фоковского обмена) и подробно изложена методика расчета свойств компонентов таутомерной смеси.

В главах с четвертой по девятую изложены основные оригинальные результаты, полученные в диссертационной работе М.В. Макаровой.

Актуальность исследования, выполненного М.В. Макаровой, обусловлена исключительной ролью таутомерных превращений в физико-химических и биохимических процессах. Свойства таутомеров могут существенно различаться, и ответственным за направление и скорость химической реакции может оказаться таутомер с низкой концентрацией, присутствие которого в реакционной смеси установить экспериментально может быть весьма затруднительно. Экспериментальное определение физико-химических параметров таутомеров при их сопоставимых концентрациях также затруднено.

Главная **цель** рассматриваемой работы заключается в квантовохимическом описании структуры и определении энергетических, физико-химических характеристик компонентов таутомерных систем в газовой фазе и в растворе. В диссертации решен ряд весьма интересных задач. Крайне интересно моделирование замещенных цикло-1,3,5-триенов с

«осциллирующими» длинами связей. Сам термин представляется оппоненту не очень удачным, однако автором четко продемонстрирована возможность обратимого превращения двойных и ординарных циклогекса-1,3,5-триеновых связей в полуторные связи.

В целом решаемые задачи направлены на квантовохимическое описание структуры и широкого спектра свойств (относительных энергий таутомеров, барьеров взаимопревращений, дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, величин удельного вращения поляризованного света, потенциалов ионизации и сродства к электрону, сродства к протону, химических сдвигов и др.). В качестве очень характерного класса систем автор выбрал ряд практически значимых и интересных с теоретической точки зрения гидрокси- и карбонилсодержащих органических соединениях.

Оценивая **новизну и практическую значимость** диссертационной работы, следует особо отметить следующие основные результаты, полученные М.В. Макаровой:

1. Для описания свойств оснований Бренстеда впервые предложено использовать две квантовохимические характеристики: величины «адиабатического» и «вертикального» сродства к протону. Показана целесообразность использования таких характеристик.

2. Предсказаны химические соединения с высокими гиперполяризуемостями, перспективные для создания нелинейных оптических сред, генерирующих вторую гармонику лазерного излучения.

3. Для ряда гидрокси- и карбонилсодержащих соединений впервые выполнены квантовохимические расчеты разнообразных физико-химических характеристик в газовой фазе и в растворах.

Эти результаты являются **новыми**, полностью оригинальными и свидетельствуют о высокой научной значимости выполненного исследования.

Автором продемонстрирована высокая эффективность современных квантовохимических методов, основанных на теории функционала электронной плотности. Результаты расчетов ряда экспериментально установленных для некоторых исследованных соединений характеристик хорошо воспроизводят экспериментальные данные. **Обоснованность и достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается тем, что использование в расчетах различных современных, наиболее надежных, гибридных функционалов DFT приводит к согласующимся результатам, а также использованием крайне широкого набора базисных функций, рассчитанного на хорошее описание систем с сильной электронной корреляцией.

В качестве **замечаний** следует отметить следующее:

1. Автору следовало бы хотя бы на нескольких примерах проверить результаты, получаемые с использованием DFT, расчетами квантовохимическими методами, основанными на использовании волновых функций (методы теории возмущений, конфигурационного взаимодействия, и т.п.)
2. Автор использует неудачный перевод английского термина “Generalized gradient Approximation”, как метод «обобщенного градиента электронной плотности». Правильно было бы писать «обобщенное градиентное приближение».
3. Автор часто использует слово «точность» метода, говоря о согласии результатов расчета с экспериментом. Следовало бы говорить о достоверности результатов метода.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на высокую оценку представленной диссертационной работы. Автореферат диссертации и опубликованные работы (13 статей в академических журналах, входящих в список ВАК, и тезисы 5 конференций) полно отражают основное содержание диссертации. Работа изложена четко и ясно.

На основании вышеизложенного, с учетом актуальности, научной новизны, практической ценности результатов, не вызывающих сомнений в их достоверности, объема выполненных соискателем квантовохимических расчетов, 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

Официальный оппонент
Д.х.н., профессор, заведующий
лабораторией квантовой химии и
молекулярного моделирования Центра
фотохимии Российской академии наук
119421, г. Москва, ул. Новаторов 7а, корп. 1.
bagaturyants@gmail.com

А. А. Багатурьянц

Подпись А.А. Багатурьянц
Начальник отдела кадров Вилеру И.Ю. Вилеру
4.02.2015г

