

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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»

Таутомерия является одним из фундаментальных явлений химии, физики молекул, биологии. Превращения таутомеров нередко оказываются ключевым звеном, определяющим скорость химических или биохимических процессов. Интерес к таутомерии также связан с потенциальными возможностями применения систем, способных к таутомерным превращениям, в оптоэлектронике, в частности, в элементах оптической памяти и оптических переключателях. Учитывая сказанное, диссертация М.В. Макаровой, посвященная исследованию квантовохимическими методами таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих соединений, является весьма актуальной.

Цель диссертационного исследования определяется диссертантом как изучение современными квантовохимическими методами структурных и физико-химических характеристик компонентов таутомерных систем, причем как в газовой фазе, так и в растворе. С использованием эффективных методов теории функционала плотности выполнено детальное исследование таутомерии ряда конкретных гидрокси- и карбонилсодержащих систем, некоторые из которых весьма нетривиальны.

Диссертационная работа объемом 151 стр. включает 48 рисунков и 54 таблицы. Она состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы (180 библиографических ссылок).

Первые три главы составляют литературный обзор. В первой главе достаточно подробно рассматриваются общие аспекты таутомерии и перечислены те физико-химические характеристики, которые исследуются в работе. Вторая глава посвящена изложению основных сведений об объектах

исследования. Третья глава содержит достаточно подробное и полное описание применяемых квантовохимических методов, а также процедур вычисления физико-химических характеристик таутомеров. В последующих главах (4-9) изложены собственно результаты квантовохимического исследования таутомерии рассматриваемых соединений. Наиболее существенными представляются следующие результаты.

В главе 4 исследовались физико-химические характеристики таутомеров ванилина. На основании проведенных квантовохимических расчетов подтверждена эффективность ванилина как материала с нелинейными оптическими свойствами.

В главе 5 рассматривалась таутомерия восстановленных форм антрахинона. На примере соединений данного класса продемонстрирована некорректность учета сольватационных эффектов по сдвигу орбитальных энергий. Показано, что для корректной оценки потенциалов ионизации в растворах необходимо рассчитывать полные энергии.

В главе 6 исследовалась таутомерия 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина. При анализе результатов предложено использовать две квантовохимические характеристики: «адиабатическое» и «вертикальное» сродство к протону (по аналогии с потенциалами ионизации). Показано, что в диэлектрической среде стабилизируются цвиттер-ионные таутомеры, обладающие высокими значениями дипольных моментов и гиперполяризуемостей.

В главе 7 на примерах нескольких групп соединений рассматривается проблема так называемой «вырожденной» таутомерии. Таковой признается взаимное превращение энантиомеров, которое при достаточно малой величине барьера приводит к исчезновению оптической активности вещества. Развиваемые представления проиллюстрированы вычислениями удельного оптического вращения для конкретных таутомеров.

В главе 8 на примере кислородсодержащих производных бульвалена и гипотетических соединений, содержащих структуру циклогексатриена исследованы особенности таутомерии валентного или преимущественно валентного типов. Продемонстрирована возможность осцилляции длин связей в полициклических производных циклогексатриена, включающих способные к таутомерным превращениям фрагменты.

В главе 9 исследована кольчато-цепная таутомерия оксадиазольных/дiazокарбонильных соединений. Показано, что в случае производных нафталина и антрацена гетероциклические таутомеры энергетически более предпочтительны, чем diaзокарбонильные (в противоположность производным бензола, для которых они имеют близкие энергии). Показана роль квадрупольного момента и эффектов квадрупольной поляризации в среде для соединений данного типа.

Переходя к характеристике работы в целом, следует подчеркнуть высокий уровень проведенного исследования и качество полученных результатов. Так, применяется метод теории функционала плотности (DFT), включая наиболее современные функционалы, в частности, *hm*-GGA-функционал M06-2X. Существенно, что практически во всех случаях диссертант проводит расчеты с использованием нескольких функционалов (обычно B3LYP, PBE0 M06-2X). Особо следует подчеркнуть систематический учет влияния растворителя, который осуществлялся в рамках модели поляризующегося континуума (PCM). В данной работе это было совершенно необходимо, т.к. целый ряд эффектов связан именно с влиянием среды. Далее, автор во всех случаях, где только возможно, контролирует результаты сопоставлением с экспериментом тех величин, для которых такие экспериментальные данные есть. Такие тестовые расчеты в ряде случаев представляют самостоятельный интерес. В силу сказанного,

обоснованность и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах (13 статей). В автореферате диссертации достаточно полно изложены основные идеи и выводы, степень новизны и практическая значимость результатов исследования.

Новизна и практическая значимость результатов диссертационного исследования, в частности, подтверждаются тем, что автором изложена новая точка зрения на проблему «вырожденной» таутомерии, предложены новые методики по оценке специфических свойств «протонных губок» и по квантовохимическому расчету высокотемпературных спектров ЯМР флуктуирующих систем, предсказана возможность существования стабильных производных оксадиазолов и структур с осциллирующим циклогексатриеновым циклом, предсказаны химические соединения, представляющие интерес в качестве материалов с нелинейными оптическими свойствами.

По работе можно высказать следующие замечания:

1. Форма и последовательность изложения представляется не везде и не всегда оптимальной. Так, при изложении результатов расчета таутомеров любой системы представляется естественным начинать рассмотрение с сопоставления энергий таутомеров. Однако при рассмотрении таутомерии ванилина (раздел 4.1) эта информация приводится только в таблице 4.2, т.е. через 5 страниц после начала раздела, хотя на качественном уровне обсуждается значительно раньше.
2. В разделе 3.2 явно не хватает формул для расчета удельного оптического вращения $[\alpha]_D$.
3. В работе имеются некоторые немногочисленные опечатки и неточности. Так, на стр. 114 имеется ссылка на структуру (VIc). Очевидно, имелась в

виду структура (IVc). В таблице 4.15 неясно, с помощью какого функционала рассчитаны приведенные в ней результаты. Только путем сопоставления с таблицей 4.2 можно заключить, что использовался функционал B3LYP.

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

На основании выше изложенного, 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 М.В. Макаровой соответствует требованиям постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней».

Автор диссертации – Макарова Мария Валентиновна – вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

Д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатории оптики квантовых наноструктур
«Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета информационных
технологий, механики и оптики»
199034, г. Санкт-Петербург, Биржевая линия, 14
maslov04@bk.ru



Маслов В. Г.

