О Т З Ы В

на автореферат диссертации **В.В. Туровцева**

«СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР»

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности **02.00.04 – физическая химия**

В настоящее время проблема получения веществ с заданным комплексом физико-химических свойств занимает центральное место в химической науке. Важной предпосылкой успешного решения данной проблемы является наличие сведений об основных термодинамических характеристиках молекул в широком интервале температур, в котором могут быть использованы соответствующие соединения или композиции на их основе. К сожалению, экспериментальное изучение термодинамики органических соединений серьезно пока что отстает от потребностей науки и промышленности. Восполнить этот пробел могут расчетные методы квантовой химии и статистической термодинамики. Эти методы успешно используются в физической химии вот уже более 80 лет, но их применение для проведения массовых расчетов с удовлетворительной точностью, приближающейся к точности наиболее надёжных экспериментальных работ, связано с преодолением ряда сложностей, как принципиального, так и технического характера. В этой связи тематика диссертации В.В. Туровцева, в которой достаточно подробно рассматриваются все ключевые вопросы, связанные с расчетом важнейших термодинамических характеристик молекул, безусловно ***актуальна***.

В качестве основных объектов исследования автор выбрал углеводороды и нитроалканы нормального строения C_1-C_9, а также углеводородные радикалы, образующиеся при гомолитическом разрыве связей C–C и C–N в этих молекулах. Подобный выбор следует признать вполне обоснованным для первичного изучения, поскольку для соответствующих молекул и радикалов имеются как термохимические данные, так и достоверные сведения о кинетических параметрах реакции радикального газофазного распада, которые могут быть использованы для оценки энергий диссоциации связей и энтальпий образования органических радикалов. Кроме того, для этих объектов имеются сведения о частотах колебаний, пусть и не всегда надежные и полные. Не вызывает возражений и формулировка ***цели исследования***, хотя, наверное, ее можно было бы сделать более лаконичной.

В рассматриваемой работе *впервые* систематически и подробно рассмотрены все этапы строгого, теоретически обоснованного расчета термодинамических свойств органических молекул и радикалов. При этом, что весьма важно, диссертант существенно усовершенствовал используемые до него методики расчета; прежде всего это касается последовательного учета ангармоничности колебаний молекул и радикалов, что позволило значительно улучшить согласие расчетных и экспериментальных значений. Им впервые последовательно осуществлен учет заторможенного вращения функциональных групп и выявлено влияние этого фактора на расчетные значения термодинамических функций. Следует особо отметить, что во всех необходимых случаях им была использована модель асимметричного волчка, которая в опубликованных работах применяется достаточно редко; более того, в большинстве случаев в публикациях даже ведущих международных журналов заторможенное вращение никак не учитывается, правомерность же пренебрежения им вообще не обосновывается.

Подробно обсуждается в работе и такая важнейшая для проведения расчета проблема, как выбор метода расчета и набора базисных функций. На основе анализа литературных данных и полученных в работе предварительных результатов В.В. Туровцев останавливается на преимущественном использовании методов теории функционала плотности. Этот выбор следует признать вполне оправданным, хотя нельзя не отметить, что при расчете энтальпий образования с экспериментом лучше согласуются результаты «композитных» методов G3 и G3B3. Однако схемы уточнения результатов не фиксированной геометрии с использованием сложных неэмпирических методов и базисов большого размера непригодны для целей дан-

ной работы. Заметим, что рекомендованный в работе метод B3LYP/6-311++G(3df,3pd) не является методом минимальной погрешности для нитроалканов, и относительно лучше значения энтальпий образования передают появившиеся позднее методы B98 и wB97xd с базисом 6-311++G(3df,3pd) или метод wB97xd с базисом tzvpp. При этом время расчета этими методами не превышает времени расчета методом B3LYP с указанными базисами, а поэтому их использование нам представляется предпочтительным. Кроме того, при использовании различных вариантов метода функционала плотности для расчета энтальпий образования радикалов следует иметь в виду, что все они дают большие ошибки; оценить же реальную погрешность из термохимимических данных достаточно сложно, поскольку ошибки в определении энтальпий образования нитроалкильных радикалов также достаточно велики. Отмеченное замечание указывает лишь на сложность решаемых проблем и ни в коей степени не связано с недостатками проведенного им исследования (с которыми автор в целом вполне успешно справился). В качестве несомненных достоинств рассматриваемой работы следует отметить и проведенное здесь впервые изучение конформационного набора молекул и радикалов, что позволило оценить вклад различных конформаций в термодинамические функции, прежде всего в энтальпии образования.

В диссертации имеется большое число и других интересных данных. Так, важное значение для понимания реакционной способности алканов и нитроалканов в реакциях радикального распада имеют сведения о распределении электронной плотности в указанных молекулах, а также в алкаильных и нитроалкильных радикалах, и полученные на основе этих данных интегральные электронные параметры функциональных групп, рассчитанные на основе «квантовой теории атомов в молекуле» (QTHIM). Значительный интерес представляет проведенный в работе на основе полученных автором результатов критический анализ различных феноменологических схем расчета термодинамических свойств органических соединений. Автору удалось уточнить параметризацию аддитивно-группового подхода и обосновать преимущества метода макроинкреминирования для уменьшения погрешности расчета.

Хотя в целом перед нами, несомненно, очень хорошая квалификационная работа в области физической и квантовой химии, приходится все же с сожалением констатировать, что, как говорится, «и на Солнце есть пятна». Так, параграф «Практическая значимость» (**С. 4, абзац 4**) по сути есть своего рода продолжение параграфа «Теоретическая значимость». В параграфе «Положения, выносимые на защиту» (**С. 5, абзац 1**) из 10 позиций под понятие «положение» подходят лишь 1, 2, 4, 5, 6 и 9 (да и то с оговорками), во всяком случае – в тех формулировках, что даны диссертантом. Имеется также ряд стилистических и терминологических погрешностей. Например, на **С. 7, абзац 3** и **С. 40, абзац 3** написано «ядра, погруженные в электронную плотность» (что однозначно некорректно, да и вместо слова «ядра» следовало бы написать хотя бы «атомные ядра» или «нуклиды»); на **С. 19, абзац 2** – «метод…позволяет получить строение соединений» (наверное, не «строение», а параметры структуры); на **С. 31, абзац 1** – «движением водородов» (нужно «атомов водорода»); в первой фразе следующего абзаца на той же странице что-то пропущено или недоговорено. Ладно, это, может быть, и мелочи. Но нельзя считать таковыми то, что написано в **последнем абзаце** на **С. 13** «В литературе термины «неспаренный электрон» и «свободная валентность», как правило, отождествляются»; возможно, такое «отождествление» имеет место в литературе по органической химии, но уж никак не в неорганической, ибо есть масса примеров, когда вещество имеет неспаренные электроны, но *не является радикалом* – таковы, например, многие комплексы Ti(III) (1 неспаренный электрон), Cr(III) (3 неспаренных электрона) и Fe(III) (5 неспаренных электронов). На **С. 39, абзац 1** написано «…при соединении групп с разной электроотрицательностью в единую молекулу в них происходит перераспределение электронной плотности» (что некорректно, ибо понятие *электроотрицательность* относится к *атомам*, но *не* к молекулам или группам атомов).

Подводя итог вышесказанному, считаем необходимым еще раз повторить начало предшествующего абзаца: «перед нами, несомненно, очень хорошая квалификационная работа в области физической и квантовой химии». Ибо ни один из этих недочетов существо работы не затрагивает и не может бросить хоть какую-то тень сомнения на значимость приведенных в

ней результатов для физической химии, совокупность которых можно кратко охарактеризовать ее как ***новое научное достижение в области термодинамики и квантовой химии индивидуальных химических соединений.*** При этом основные результаты диссертации В.В. Туровцева достаточно подробно изложены в статьях, опубликованных в ведущих отечественных научных журналах, прежде всего – МАИК «Наука». Они неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях и получили заслуженное признание и высокую оценку специалистов. В связи с этим считаем, что автор данной диссертации **Туровцев Владимир Владимирович** несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени **доктора физико-математических наук** по декларируемой на обложке автореферата диссертации специальности **02.00.04 – физическая химия**.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Профессор кафедры катализа
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
доктор химических наук, профессор ***Г.М. Храпковский***

Профессор кафедры аналитической химии,
сертификации и менеджмента качества
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
доктор химических наук, профессор ***О.В. Михайлов***

Подписи Г.М. Храпковского и О.В. Михайлова
ЗАВЕРЯЮ
Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ***З.В. Коновалова***

Храпковский Григорий Менделевич,
420015 Казань, Ул. К. Маркса 68, ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Тел. **+7(843)231.42.53**, E-mail **khrapkovskii@kstu.ru**

Михайлов Олег Васильевич,
420015 Казань, Ул. К. Маркса 68, ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Тел. **+7(843)231.43.71**, E-mail **ovm@kstu.ru**, **olegmkhlv@gmail.com**