

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук
Мартыненко В.Б.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» выполнена в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в лаборатории химической физики.

В период подготовки диссертации с 01.10.2018 по 30.09.2022 соискатель Ахметшина Екатерина Степановна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН). С апреля 2022 года по настоящее время Екатерина Степановна работает в должности младшего научного

сотрудника лаборатории химической физики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН).

В 2018 году Ахметшина Екатерина Степановна окончила магистратуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присвоением квалификации «Магистр химии» (освоила программу магистратуры по направлению 04.04.01 Химия), после чего поступила в аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Физическая химия, которую окончила в 2022 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка № 33/652.3 о сдаче кандидатских экзаменов по специальности 1.4.4. Физическая химия выдана 14 июня 2024 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, справка №10-24 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки), иностранный язык (английский язык) выдана 10 июня 2024 Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирским государственным педагогическим университетом им. М. Акмуллы»

Научный руководитель – Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук (02.00.04 - Физическая химия), профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные научные результаты, полученные соискателем

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. Показана применимость концепция полного набора гомодесмотических реакций для определения молекулярной энергетики органических соединений со стерическими и электронными эффектами строения на примере расчета термодинамических характеристик (стандартных энтальпий образования, энергий невалентных взаимодействий, энергий диссоциации связей) циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов.

2. Определены стандартные энтальпии образования и энергии напряжения цикла широкого ряда (89 соединений) циклических структур: углеводородные C_3 - C_6 циклы, а также N,O-содержащие гетероциклы. Величины стандартных энтальпий образования циклических соединений в пределах экспериментальной и вычислительной погрешности совпадают с немногочисленными и надежными литературными значениями энтальпий образования.

3. Разработана методика разделения и количественной оценки энергий невалентных взаимодействий в исследуемых соединениях. Это

позволило определить энергии напряжения цикла, свободные от вторичных невалентных эффектов, искажающих результаты измерений с помощью других теоретических и экспериментальных методов. Показано, что в ряду метил-замещенных циклопропанов энергия напряжения цикла (118.2 ± 1.4 кДж/моль) постоянна и не зависит от числа заместителей в цикле.

4. В отличие от метил-замещенных циклопропанов энергия напряжения цикла фторциклопропанов закономерно растет с увеличением числа атомов фтора в цикле от 137.9 ± 0.7 кДж/моль (фторциклопропан) до 194.8 ± 2.7 кДж/моль (гексазамещенный фторциклопропан). Найдено, что суммарная энергия напряжения фторциклопропанов линейно зависит от ряда параметров, характеризующих кривизну банановых С-С связей трехчленного цикла.

5. Для набора из 107 первичных, вторичных и третичных алкильных свободных радикалов нормального и разветвленного строения рассчитаны стандартные энтальпии образования, с их использованием определены энергии диссоциации связей С-Н и С-СН₃ в соответствующих радикалах алканах. Массив известных величин $\Delta_f H^\circ$ алкильных радикалов увеличен более чем в 6 раз.

6. Установлено, что с целью достижения термонеutrальности референсного процесса и, следовательно, высокой точности термохимической оценки $\Delta_f H^\circ$ алкильных радикалов, в качестве минимальной термохимической группы, содержащей радикальный центр, необходимо использовать не только первичное, но и вторичное окружение атома углерода, несущего свободный электрон.

7. Впервые обнаружен эффект стабилизации алкильных радикалов в результате внутримолекулярного С-Н...π 1,5-взаимодействия атома Н с радикальным центром, энергия взаимодействия равна 3-4 кДж/моль и в радикалах линейного строения может маскироваться дестабилизирующим радикал *gauche*-эффектом, неизбежно возникающем при С-Н...π 1,5-взаимодействии.

Личный вклад Ахметшиной Е.С. состоит в выполнении всего объема экспериментальных исследований, обработке и обсуждении экспериментальных результатов, подготовке данных для научных публикаций, апробации результатов и написании работы.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме термохимических данных, полученных с применением современного программного обеспечения, оригинальной авторской методике расчетного эксперимента и статистической обработке полученных результатов.

Научная новизна полученных результатов

В работе **впервые** получены следующие результаты:

- энтальпии образования и энергии напряжения циклических органических соединений (65 циклических углеводородных и гетероциклических насыщенных и ненасыщенных соединений, содержащих от 3 до 6 атомов углерода в цикле, с различными заместителями)
- энтальпии образования свободных алкильных радикалов (C_5 - C_9 первичные, вторичные и третичные структуры нормального строения и метилзамещенные)
- энергии диссоциации связей $C-H$ и $C-CH_3$ для алканов, соответствующих радикалам C_5 - C_9 .

Практическая значимость результатов

Концепция полного набора ГДР расширена на циклические углеводородные, гетероциклические насыщенные и ненасыщенные соединения, свободные алкильные радикалы нормального и разветвленного строения, установлена методика их термохимического описания в рамках теоретико-графового подхода. Предложен подход к определению энергетики

невалентных взаимодействий, в том числе, при совместном проявлении нескольких эффектов, разработана экспресс-методика оценки энергии напряжения производных циклопропана в зависимости от строения циклического соединения.

Существенно расширена база данных по стандартным энтальпиям образования органических соединений, а для свободных алкильных радикалов она увеличена более, чем в шесть раз. Это дает возможность применить результаты работы в качестве реперной информации при определении различных кинетических и термодинамических величин, таких как энтальпии процессов и веществ, константы скоростей и равновесия химических реакций, что позволяет анализировать химический потенциал органических соединений, определять механизм и термодинамическую вероятность процессов, участниками которых они являются, составлять технологические карты для химических производств. Предложенная методика конструирования ГДР легко алгоритмируется и автоматизируется, что позволяет ее использовать для разработки соответствующего компьютерного программного обеспечения.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам работы опубликовано 7 статей в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях. Материалы статей в полной мере отражают научное содержание диссертации.

Основные публикации по теме диссертации:

1. **Ахметшина, Е.С.**, Использование формализма реакций разделения групп для анализа невалентных эффектов органических соединений: трехчленные углеродные циклы. / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Известия Академии Наук: Серия Химическая. – 2020. – №1. – С. 76-83.

2. **Akhmetshina, E.S.**, Complete Set of Homodesmotic Reactions for the Analysis of Non-Valence Effects in the Three-to-Six-Membered Cyclic Organic Compounds / E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan // *Thermochimica Acta.* – 2020. – V. 685. – 178541.

3. **Akhmetshina, E.S.**, Interplay of the ring and steric strains in the highly substituted cyclopropanes / E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan // *Journal of Physical Chemistry A*– 2021. – V. 125. – №35. – P. 7607-7615.

4. **Akhmetshina, E.S.**, Theoretical Determination of the Standard Enthalpies of Formation of Alkyl Radicals Using the Concept of a Complete Set of Homodesmotic Reactions / E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan // *Journal of molecular graphics & modelling.* – 2023. – V. 125. – 108615.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно по пункту п.10 - Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

Общее заключение

Диссертация «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» Ахметшиной Екатерины Степановны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 32 человека. Результаты голосования: «за» – 32 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 3 от 10 июня 2024 г.

Председатель объединенного научного семинара УФИХ УФИЦ РАН, д.х.н.



Сафиуллин Р.Л.

Секретарь объединенного научного семинара УФИХ УФИЦ РАН, к.х.н.



Юсупова А.Р.