

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
д.т.н., доцент
Казаков Ю.М.
«03» сентября 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
на диссертационную работу **Ахметшиной Екатерины Степановны** «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования. Для решения ряда теоретических и практических вопросов современной физической химии необходимо определение с высокой точностью термодинамических характеристик веществ. К таким характеристикам относятся энтальпия образования вещества, энергии взаимодействия и диссоциации связей при протекании химической реакции. Значения термодинамических характеристик широко применяются при анализе химических превращений и прогнозировании возможности их протекания, разработке новых технологий производства промышленно важных продуктов.

Экспериментальные методы определения термодинамических характеристик веществ имеют ряд ограничений в применении, особенно при работе с высоколабильными веществами. Решение задачи разработки новых теоретических методов, позволяющих осуществить высокоточное определение термодинамических характеристик органических соединений, является **актуальным** и имеет фундаментальную и практическую значимость.

Диссертационная работа Ахметшиной Е.С. посвящена решению такой **актуальной задачи**, а именно развитию концепции полного набора

гомодесмотических реакций, которая ранее зарекомендовала себя в качестве перспективной и применимой для определения стандартных энтальпий образования ациклических органических соединений с точностью, сравнимой с ведущими экспериментальными методиками.

Научная новизна. В диссертационной работе представлена адаптация концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических соединений с невалентными эффектами стерической и электронной природы на примере расчета энтальпий образования и энергий напряжения циклических органических соединений, энтальпий образования свободных алкильных радикалов, энергий диссоциации связей C-H и C-CH₃ для алканов, соответствующих радикалам тестового набора соединений. Установлено, что, при соблюдении баланса по невалентным эффектам, концепция полного набора гомодесмотических реакций позволяет осуществлять определение стандартных энтальпий образования стерически затрудненных органических соединений. Для случаев некомпенсированности энергий невалентных взаимодействий предложена экспресс-методика их разделения и количественного определения на примере замещенных производных циклопропана.

Теоретическая значимость. Концепция полного набора гомодесмотических реакций расширена на циклические углеводородные, гетероциклические насыщенные и ненасыщенные соединения, свободные алкильные радикалы нормального и разветвленного строения. В рамках теоретико-графового подхода предложена обоснованная методика их термодимического описания. Разработана экспресс-методика количественной оценки энергий невалентных взаимодействий на примере оценки энергии напряжения производных циклопропана, которая может быть адаптирована для структур различного строения.

Практическая значимость. Рассчитанные величины стандартных энтальпий образования циклических соединений и свободных алкильных радикалов могут быть применены для расчета зависимых величин (энтальпии процессов и веществ, константы скоростей и равновесия химических реакций, и т.д.), что позволяет использовать эти данные в качестве реперных для анализа химической активности веществ, прогнозирования механизмов процессов, участниками которых они являются, разработки новых технологических методов их производства. Концепция полного набора гомодесмотических реакций разработана таким образом, что может быть

легко алгоритмизирована – это найдет свое применение при разработке автоматического программного обеспечения для расчета термодинамических свойств органических веществ широкого ряда.

Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов (G3, G4, M06-2X/cc-pVTZ W1BD), подтверждена корреляцией с экспериментальными и теоретическими литературными данными большого числа источников.

Оценка содержания диссертации

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа Ахметшиной Е.С. изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 3 схемы, 41 рисунок и 15 таблиц. Работа структурирована согласно традиционной схеме: введение, обзор литературы на тему «Теоретические методы определения энергетики органических соединений», методическая часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список цитируемой литературы, включающий 100 ссылок, и приложение.

Во **введении** представлены основные характеристики работы: ее актуальность, поставленные цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая применимость, апробация.

Первая глава является литературным обзором. В главе представлен краткий обзор экспериментальных методов определения термодинамических характеристик органических веществ, дано определение энергии напряжения цикла, показана ее связь со свойствами вещества, описаны классические и современные теоретические подходы к определению термодинамических характеристик: аддитивно-групповой метод Бенсона, изодесмические реакции, квантово-химические методы. Дано определение гомодесмотическому подходу, приведены предложенные ранее иерархии гомодесмотических реакций. Подробно описана концепция полного набора гомодесмотических реакций, ее применимость к определению стандартных энтальпий образования ациклических органических соединений.

Вторая глава представляет собой описание методики исследования. В ней описаны подход к выбору квантово-химических методов расчета, методы описания термодинамического состава соединения, способы конструирования полных наборов гомодесмотических реакций для ациклических и

циклических структур, даны используемые в работе математические выкладки и вспомогательные программы и процедуры.

Третья глава посвящена результатам работы. В ней представлены расчеты стандартных энтальпий образования циклических соединений и свободных алкильных радикалов, энергий напряжения цикла, а также энергий невалентных взаимодействий. Проанализированы полученные расчетные значения, построены корреляционные зависимости с литературными данными, проведен их сравнительный анализ. Представлена и проанализирована связь «структура-энергия напряжения» для циклических соединений.

Заключение и выводы, сделанные на основании полученных результатов работы, соответствуют целям и задачам исследования, отражают защищаемые научные положения, а также отмечают возможное развитие предложенной концепции.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, 4 из которых входят в систему цитирования Scopus и Web of Science, 3 – в перечень ВАК, опубликовано 8 тезисов докладов конференций международного и всероссийского уровней. В автореферате полностью изложены основная суть работы, ее результаты и выводы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Представленная в диссертационной работе Ахметшиной Е.С. концепция может быть адаптирована к широкому ряду циклических органических соединений и свободных радикалов, рассчитанные значения стандартных энтальпий образования, энергий напряжения цикла, энергий невалентных взаимодействий могут быть использованы для анализа химических потенциалов органических соединений, определения механизмов и термодинамической вероятности процессов, моделировании технологических карт производств. Результаты работы будут интересны научным группам, занимающимся исследованиями молекулярной энергетики органических веществ, и их можно рекомендовать для использования в базовых и специализированных учебных дисциплинах по химии (общей, квантовой и физической) в вузах.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Вопросы и замечания по тексту диссертации.

1. Не является ли избыточной процедура теоретико-графового описания термохимического состава для структур, содержащих более 5-6 неводородных атомов? Так, для соединения бицикло[2.1.0]пентана полный

набор гомодесмотических реакций составляет 34 формальных превращения, а при переходе к более сложным структурам число гомодесмотических реакций увеличивается и становится рутинным перебором точек значений, лежащих практически в одном интервале.

2. Предложенная автором экспресс-методика для разделения невалентных взаимодействий ограничена примерами для метил- и фторзамещенных циклопропанов. Является ли предложенный подход универсальным для соединений иного строения?

3. Можно ли пренебречь значениями энергий невалентных взаимодействий, рассчитанных с точностью менее 2 кДж/моль? Нужна ли такая точность для теоретических расчетов?

4. Выявленный гош-конформер свободных алкильных радикалов представлен как более стабильный по сравнению с линейным на основании расчетов только одним методом M06-2X/cc-pVTZ. Различия в энергии могут быть связаны с погрешностью метода расчета. Отражает ли с учетом погрешности метода расчета полученная разница в энергии действительную стабильность конформеров?

5. Непонятна целесообразность использования в работе, написанной на русском языке, англоязычного термина «gauche».

Отметим, что выявленные вопросы и замечания не снижают научной значимости и ценности диссертационной работы Ахметшиной Е.С. и не влияют на ее высокую оценку.

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Тема и содержание диссертационной работы Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ: 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».

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям,

согласно п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Ахметшина Екатерина Степановна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны и отзыв на нее обсуждались на заседании кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (протокол №1 от 02.09.2024 г).

Заведующий кафедрой общей химической технологии, доктор химических наук (1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения), профессор

Улитин Николай
Викторович

Отзыв подготовили:

Профессор кафедры общей химической технологии, доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия), доцент

Терещенко Константин
Алексеевич

Доцент кафедры общей химической технологии, кандидат химических наук (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия)

Анисимова Виктория
Ивановна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, К. Маркса, 68; тел.: +7 (843) 231-42-16, e-mail: office@kstu.ru, <https://www.kstu.ru>.



Подпись *Улитин Николай Викторович*
Терещенко К.А. Анисимова В.И.
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
А.Р. Уренцова
«03» 09 2024 г.