

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

В настоящее время в лабораториях мира синтезируют тысячи новых соединений ежедневно. Естественно, что лишь малая часть их физико-химических свойств изучена в рамках существующих экспериментальных методик. Тем не менее, знание ряда термодинамических параметров соединений важно при установлении количественной взаимосвязи между строением вещества и его свойствами, что может иметь дальнейший практический интерес. Стремительный рост производительности современной вычислительной техники, а также усовершенствование расчетных алгоритмов привели к широкому использованию расчетных методов оценки интересующих физико-химических характеристик соединений. Особенно это касается оценки внутримолекулярных взаимодействий, обусловленных невалентными эффектами стерической и электронной природы, которые, однако, могут быть решающими в образовании супрамолекулярных объектов, конформационных превращениях и др.

Сама по себе задача учета подобного рода взаимодействий является непростой и при расчете термодинамических характеристик соединений требует применения составных методов квантовой химии, например, высокоточных экстраполяционных методов G2-G4. Кроме того, лишь применение адекватной системы изодесмических реакций может дать требуемую точность в определении энтальпий образования соединений из простых веществ. Такой подход был применен в научной группе проф. С. Л. Хурсана, к которой принадлежит и автор диссертационной работы Е. С. Ахметшина. В своей работе она развила упомянутый подход применительно к циклическим соединениям, гетероциклам, их замещенным структурам и алкильным радикалам с длиной цепи 3-9 углеродных атомов.

Поставленная автором цель работы достигается путем решения ряда задач, к которым относится конструирование полного набора гомодесмических реакций, используя теоретико-графовый подход с последующим расчетом энтальпий образования участников реакции в методах G3 и G4. В результате автором были оценены следующие характеристики соединений: энергия напряжения цикла, энергии *гош*-взаимодействий, *эклипс*-контактов, а также энергия стабилизации алкильных радикалов за счет C-H...π 1,5-взаимодействия атома водорода с радикальным центром. К представленному автореферату можно составить следующие вопросы:

1. Приведенные значения энтальпий образования и энергий напряжения циклов представлены лишь в методе G4, хотя в самой диссертации есть результаты расчетов и в методе G3. Было бы полезным дать в автореферате краткую сравнительную оценку использования этих методов с обоснованием дальнейшего представления результатов только для G4-метода.
2. На с. 18 автореферата указано, что для разветвленных первичных алкильных радикалов C4 – C9 «*BDE* в большинстве случаев равна  $421.7 \pm 0.6$  кДж/моль, за исключением радикалов R13 – R16, у которых прочность связи C-H систематически ниже на 4 кДж/моль,  $BDE(C-H) = 424.2 \pm 0.5$  кДж/моль». Из данных же табл. 2 на с. 16 следует, что средняя *BDE* для этих радикалов (за исключением структур R13 – R16) составляет  $423,3 \pm 1,7$  кДж/моль, а *BDE* для «выпадающих» из ряда структур R13 – R16 она составляет  $418,6 \pm 0,3$  кДж/моль. В итоге энергию C-H...π 1,5-взаимодействия атома водорода с радикальным центром можно оценить как 4,7 кДж/моль. Примерно такую же разницу (4,5 кДж/моль) можно увидеть между величинами *BDE* для вторичных метилзамещенных радикалов, где реализуется упомянутое взаимодействие, что примерно на 30% выше, чем энергия стабилизации структуры *n*-C4H9<sup>•</sup> радикала (3,3 кДж/моль) за

счет скошенного 1,4-расположения атомов углерода метильной группы и радикального центра.

- Любопытно отметить, что для разветвленных первичных алкильных радикалов C4 – C9 эффект влияния метильного заместителя на величину энергии разрыва связей C–H и C–CH<sub>3</sub> закономерно снижается по мере удаления заместителя от радикального центра (кроме упомянутого случая для 3-метилзамещения в цепи радикала с реализацией C–H...π 1,5-взаимодействия).

В целом, высказанные замечания не снижают ценности работы и не влияют на сформулированные выводы, которые адекватно отражают основные результаты работы, описанные в автореферате.

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» выполнена в рамках паспорта научной специальности 1.4.4 – физическая химия. С точки зрения актуальности, объема проведенных исследований, научной новизны и практической значимости диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335, от 01 октября 2018 г. № 1168), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

доктор химических наук,  
с.н.с. отдела супрамолекулярной химии  
Федерального государственного бюджетного  
научного учреждения «Институт физико-  
органической химии и углехимии им. Л.М.  
Литвиненко» +7(949)3885657 (моб.)  
E-mail: [elenafoмина-ne@yandex.ru](mailto:elenafoмина-ne@yandex.ru)

Елена Сергеевна Карташинская  
«09» сентября 2024

Подпись Е.С. Карташинской удостоверяю:  
начальник отдела кадров



О.А. Коваль

Почтовый адрес:

283048, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецкий, г. Донецк,  
ул. Розы Люксембург, д. 70. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», тел., факс:  
+7(856)311-68-30.