

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 25 сентября 2024 г. № 134

О присуждении Ахметшиной Екатерине Степановне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 03 июля 2024 г. (протокол заседания № 133) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г).

**Соискатель** – Ахметшина Екатерина Степановна, 23 декабря 1994 года рождения. В 2018 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ). В период подготовки диссертации с 01.10.2018 по 30.09.2022 г. соискатель Ахметшина Екатерина Степановна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С 05 апреля 2022 года по настоящее время соискатель 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.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в лаборатории химической физики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Научный руководитель – Хурсан Сергей Леонидович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Официальные оппоненты:**

**Зимин Юрий Степанович** – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор (02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ)

**Туровцев Владимир Владимирович** – доктор физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент (02.00.04 – Физическая химия), заведующий кафедрой медицинской биофизики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственной медицинской академии" Министерства здравоохранения Российской Федерации (Тверской ГМУ).

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетике органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена важная задача в области физической химии: разработана концепция полного набора гомодесмотических реакций для стерически затрудненных соединений. Предложены методика определения энергий напряжения циклических органических соединений, в частности, энергии напряжения цикла, а также энергий других невалентных взаимодействий стерической и электронной природы, в том числе при их совместном проявлении, методика определения энтальпий образования свободных алкильных радикалов. Проведен анализ взаимосвязи «структура-свойство» для исследованного массива соединений. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Ахметшина Екатерина Степановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань) в своем положительном отзыве, подписанном Улитиним Николаем Викторовичем, доктором химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессором (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заведующим кафедрой общей химической

технологии, Терещенко Константином Алексеевичем, доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессором кафедры общей химической технологии и Анисимовой Викторией Ивановной, кандидатом химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцентом кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» указала, что диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и представляет собой актуальную, логически завершённую научно-квалификационную работу, вносит существенный вклад в развитие физической теоретической химии. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Ахметшина Екатерина Степановна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет **15** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **7** статей, **4** из которых входят в систему цитирования Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), **3** – в перечень ВАК, тезисы **8** докладов на международных и российских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. Зиганшина, Ф.Т. Компьютерное моделирование задачи определения базиса гомодесмотических реакций / Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова, А.И. Ахметьянова, А.А. Ахмеров, **Е.С. Ахметшина** // Системы управления и информационные технологии. – 2019. – Т.78, № 4. – С. 10-15.

2. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмотический метод определения невалентных эффектов в ряду азотсодержащих циклических органических соединений / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Известия УНЦ РАН. – 2019. – №4. – С. 87-92.

3. **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.

4. **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.

5. Khursan, S.L. Interplay of the Ring and Steric Strains in the Highly Substituted Cyclopropanes / S.L. Khursan, **E.S. Akhmetshina** // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – V. 125. – №35. – P. 7607-7615.

6. **Ахметшина, Е.С.** Исследование взаимосвязи энергии напряжения и строения моно- и дизамещенных циклопропанов с помощью QTAIM топологического анализа электронной плотности / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // *Вестник Башкирского Университета*. – 2021. – Т.26, №3. – С. 620-625.

7. **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.

**На автореферат диссертации поступило 8 отзывов от:**

доктора химических наук, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачева Перкеля Александра Львовича, доктора химических наук, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачева Ворониной Светланы Геннадьевны; кандидата химических наук, доцента кафедры химической термодинамики и кинетики Института Химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» Самарова Артемия Андреевича; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения РАН - обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Томилина Феликса Николаевича; кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего группой квантово-химических расчетов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук Миненкова Юрия Валерьевича; кандидата химических наук, профессора департамента химии и биохимии Университета Нью-Мексико Талипова Марата Рифкатовича; кандидата химических наук, профессора физической химии, руководителя лаборатории "Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулялирования водорода" Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Самарский государственный технический университет Веревкина Сергея Петровича; доктора химических наук, старшего научного сотрудника отдела супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Институт физико-

органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиенко» Карташинской Елены Сергеевны; доктора физико-математических наук, профессора кафедры физики конденсированных сред Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» Катина Константина Петровича.

**В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:**

1. Автореферат написан в сложном для понимания химиками-органиками стиле. Ключевые термины часто не расшифрованы. Так термины «невалентные взаимодействия» и «невалентные эффекты» встречаются на протяжении всего текста автореферата. Из названия диссертации следует, что они могут быть стерической и электронной природы, а на стр.13 написано, что они включают напряжение цикла. Известно, что есть четыре типа напряжений в циклических соединениях: Байера, Питцера, Ван-дер-Ваальса и Прелога (Терней А. Современная органическая химия. - 1981). Из автореферата недостаточно ясно, какие типы напряжений учитывались? Что представляет собой gauche-эффект (стр.9)?

2. Диссертант пишет, что «Величины стандартных энтальпий образования циклических соединений в пределах экспериментальной и вычислительной погрешности совпадают с немногочисленными и надежными литературными значениями энтальпий образования» (стр.21). Однако, сопоставительных данных в автореферате нами не обнаружено. Как определялась надёжность литературных значений?

3. В автореферате отсутствуют сведения, показывающие преимущества выбранного подхода и методов по сравнению с альтернативными подходами и методами.

4. Ни в тексте автореферата, ни в выводах, в частности, не приводятся комментарии касательно выбора расчетных методов. Автор использует три различных метода - G3, G4 и M06-2X/cc-pVTZ. Для оценки энтальпии образования и энергии напряжения циклических соединений использовались методы G3 и G4. Анализ энергетики замещенных циклопропанов также выполнялся двумя методами G3 и G4, но в Таблице 1 и на Рисунке 3 представлены результаты только для метода G4. Оценка стандартных энтальпий образования свободных алкильных радикалов выполнялась третьим методом – M06-2X/cc-pVTZ. В итоге результатов расчета метода G3 не представлено в автореферате. Обосновано ли было его использование?

5. Определение энергий напряжения циклических соединений производилось с использованием композитных методов G3, G4, а энтальпий образования свободных радикалов - в рамках M06-2X/cc-pVTZ. Чем обусловлен такой выбор функционала, базиса и методов?

6. Каким образом проводился выбор литературных данных термодинамических величин реперных соединений, в частности - энтальпий образования малых радикалов (стр. 16)?

7. На странице 21: «Массив известных величин  $\Delta_f H^\circ$  алкильных радикалов увеличен более чем в 6 раз.». С каким из источников проведено сравнение и является ли он исчерпывающим?

8. Для оценки невалентных эффектов используется отклонение предсказанной и энтальпии реакции гомодесмотических реакций от термонеutralности. Насколько хорошо рассмотренные квантовохимические приближения (G3, G4, M06-2X/cc-pVTZ) согласуются между собой при расчете энтальпий гомодесмотических реакций?

9. Насколько сильно могут влиять на предсказанные энтальпии реакций и их производные (энтальпии образования, невалентные эффекты) ошибка неполноты используемых базисных наборов и ошибка суперпозиции базисов?

10. Первым в автореферате упоминается Рисунок 3, а не Рисунок 1. Возможно, следовало бы изменить хронологическую подачу рисунков

11. На стр. 6 автореферата опечатка: «M062X/cc-pvtz» должно читаться как «M06-2X/cc-pVTZ».

12. Вопросы и замечания к тексту автореферата: использование NIST Chemistry Webbook в качестве источника экспериментальных данных может приводить к ошибкам, так как во многих случаях там содержатся наборы сильно различающихся данных и отсутствуют рекомендованные значения.

13. Рассчитанные в работе энтальпии образования предполагают хорошую согласованность с экспериментом, однако демонстрация удовлетворительной согласованности хотя бы для реперных структур помогло бы подтвердить надежность применённых методов и подходов.

14. Набор молекул, с которыми проводились исследования, кажется ограниченным. Все ли возможные циклические молекулы были рассмотрены? Сейчас доступны огромные молекулярные базы данных и программное обеспечение для работы с ними.

15. С точки зрения анализа данных, рассматриваемая задача является классической задачей машинного обучения. На мой взгляд, применение нейронных сетей было бы оправдано и могло бы улучшить точность результатов.

16. Данные представлены так, что ими довольно сложно воспользоваться сторонним исследователям из смежных областей. Я советую на основе полученных результатов написать программу, автоматически обрабатывающую координатный файл, описывающий молекулу. Такая программа могла бы стать популярной.

17. 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.

18. На с.18 автореферата указано, что для разветвлённых первичных алкильных радикалов C4 - C9 «BDE в большинстве случаев равно  $421.7 \pm 0,6$  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 метизамещенных радикалов, где реализуется упомянутое взаимодействие, что примерно на 30% выше, чем энергия стабилизации структуры n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>• радикала (3,3 кДж/моль) за счет скошенного 1,4-расположения атомов углерода метильной группы и радикального центра.

19. Любопытно отметить, что для разветвленных первичных алкильных радикалов C<sub>4</sub> - C<sub>9</sub> 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).

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Ахметшина Екатерина Степановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях ФГБОУ ВО УУНиТ **Зимин Юрий Степанович** является ведущим специалистом в области физической химии. Автор более 100 научных публикаций и авторских свидетельств на изобретения и патентов.

Доктор физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент по специальности 02.00.04 – Физическая химия, заведующий кафедрой медицинской биофизики ФГБОУ ВО "Тверской государственной медицинской университет" Министерства здравоохранения Российской Федерации **Туровцев Владимир Владимирович** является ведущим специалистом в области физической и математической химии, автор более 100 научных работ и патентов, среди которых заметное место занимают работы, связанные с вычислительной химией.

**Выбор ведущей организации** обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г.

Казань) на высоком уровне проводятся исследования в области физической и вычислительной химии.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**установлена** применимость концепции полного набора гомодесмотических реакций (ГДР) к определению энтальпий образования и энергий диссоциации связей для стерически затрудненных органических соединений при условии выполнении баланса по невалентным эффектам. Также **разработана** методика количественного определения энергий невалентных взаимодействий при условии их некомпенсированности в гомодесмотической реакции. **Получены** следующие расчетные результаты:

- определены 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)
- установлены энтальпии образования свободных алкильных радикалов (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> первичные, вторичные и третичные структуры нормального строения и метилзамещенные)
- проведена оценка энергии диссоциации связей C-H и C-CH<sub>3</sub> для алканов, соответствующих радикалам C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>).
- проанализирована взаимосвязь полученных расчетных величин со структурами исследуемых соединений. Обнаружен эффект стабилизации в алкильных радикалах - слабое C-H...π 1,5-взаимодействие H-атома *gauche*-ориентированной группы с неспаренным электроном радикального центра.

**Теоретическая значимость исследования заключается** в том, что разработанная концепция полного набора ГДР существенно расширяет возможности определения термодинамических характеристик органических веществ, экспресс-методика определения энергий невалентных взаимодействий позволяет с высокой степенью точности оценивать невалентные эффекты стерической и электронной природы, включая самые небольшие (~1 кДж/моль) вклады в энергию. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие теоретической термодинамики органических соединений.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработана** универсальная методика определения термодинамических характеристик органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы; **существенно увеличена** база данных по стандартным энтальпиям образования органических соединений и свободных радикалов, а также энергий напряжения цикла. Рассчитанные величины могут быть использованы при определении кинетических и термодинамических параметров для широкого круга органических реакций.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

точность результатов **экспериментальных работ** обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме

расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов (G3, G4, W1BD), подтверждена корреляцией с экспериментальными литературными данными, интерпретация результатов подтверждена с помощью анализа распределения электронной плотности методом «атом в молекуле» Бейдера;

**идея работы базируется** на использовании принципа максимального подобия участников формального превращения, что позволяет рассматривать его термонеutralность, как важный критерий качества выбранного референсного процесса: чем ближе тепловой эффект ГДР к нулю, тем точнее будут результаты расчета и тем менее затратный и сложный квантово-химический метод может быть использован для его получения. Достижение термонеutralности, как показано в работе, может быть осуществлено либо при укрупнении термохимической группы (для соединений с электронными эффектами), либо при подборе ГДР с учетом баланса по невалентным взаимодействиям (для циклов и структур со стерическими и стабилизирующими взаимодействиями).

**использованы** современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus, Web of Science).

**Личный вклад соискателя состоит** в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении расчетов, разработке методики, интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах.

**В ходе защиты и обсуждения** диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. В процессах окисления органических соединений важную роль играют не только алкильные, но алкоксильные и пероксильные радикалы. Хотелось бы узнать: насколько предложенная в работе методика может быть использована для расчетов энтальпий образования и энергий диссоциации связей (C-H, C-C) в названных радикалах? Следует ли здесь ожидать каких-либо сложностей?
2. Анализ оппонируемой работы показал, что высокоточные расчеты энергетических параметров требуют использования квантово-химических методов высокого уровня (G3, G4). Для выявления корреляционных зависимостей «энергия - строение» также необходимы высокоуровневые методы квантовой химии. Вопрос: достаточно ли для определения энергосодержания новых планируемых типов органических веществ (сопряженных, ароматических, гетероароматических соединений) и выявления новых корреляций использованных в данной работе методов или потребуются более сложные и дорогие программные продукты?
3. Привлекает внимание рис. 18 (стр. 106) диссертации, на котором приведены зависимости теплового эффекта ГДР от числа (n) gauche-взаимодействий в

продуктах формальных реакций (зависимости (3) и (4)). Автор считает эти зависимости линейными. Она пишет: «Линейная экстраполяция полученных зависимостей к  $n = 0$  позволяет определить RSE (энергию напряжения цикла) без посторонних эффектов, а наклон дает величину этих эффектов». Из рисунка следует, что при значениях  $n = 2 - 4$  наблюдается крайне высокий разброс величин  $\Delta_r H^\circ$  в то время как при других значениях  $n$  линейность зависимостей (3) и (4) в целом выполняется. Что не так с этим диапазоном  $n = 2 - 4$ ?

4. На стр. 145-146 диссертации (стр. 18 автореферата), при анализе энергий диссоциации связи (BDE) C-H в первичных алкильных радикалах сказано: «для большего числа исследуемых структур величина (BDE) составляет  $421.7 \pm 0.6$  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». По ошибке указана завышенная величина BDE(C-H), надо было:  $BDE(C-H) = 418.6 \pm 0.5$  кДж/моль (см. табл. 14 диссертации и табл. 2 автореферата).
5. Ошибки допущены при указании в автореферате общего числа страниц диссертации (175, на самом деле - 176), оформлении ссылок 42 и 43.
6. В печатном варианте диссертации плохо пропечатались структуры исследуемых радикалов (рис. 29 на стр. 133), их практически не видно.
7. На рис. 30 (стр. 134) диссертации не пропечатались пунктиры - места дефрагментации 2-гептила.
8. Не очень понятно включение в первую главу описания экспериментальных методов и приборов. Ничего из этого в работе не было использовано.
9. В первой Главе непонятна фраза «Также с использованием калориметрии невозможно определить энергии невалентных взаимодействий, а также энергии напряжения структуры». Невалентные взаимодействия и энергия напряжения - это терминология аддитивных (расчётных) моделей и молекулярной механики. Эти понятия приходится вводить при применении процедур и характеристик, полученных на линейных и слаборазветвлённых молекулах, к циклическим молекулам.
10. В некоторых местах диссертации заново изобретён метод макроинкрементирования, предложенный ещё в 1982 г. ([https://doi.org/10.1016/0146-5724\(82\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0146-5724(82)90056-5)) и широко применяемый для разветвлённых и циклических соединений.
11. На странице 39 написано: «был проведен сравнительный анализ гомодесмотического и изодесмического методов с перебором набора различных уровней квантово-химической теории (STO-3G, STO-4G, LCGO, FGSO)». Здесь перечислены название базисов и методов оптимизации, а не уровни теории.
12. На странице 49 дано следующее описание матрицы: «Как и отмечено в правилах конструирования, полученная матрица является диагональной, т.е. симметричной». При этом изображена симметричная, но не диагональная матрица.

13. Рисунок 9 на странице 57 и пояснения к нему (текст про низкоуровневые методы) предполагают сокращение ошибок квантово-химических методов. Это идеальный случай, которого может и не быть. При этом сама погрешность расчёта (интервал нахождения «истинного» значения) может только расти и должна определяться как корень квадратный из суммы квадратов отдельных независимых погрешностей.
14. На странице 59 введён неудачный термин «базовая энергия» как замена термину «полная электронная энергия». Описана последовательность расчёта полной электронной энергии и поправок к ней в составных (композиционных методах) G3 и G4.
15. На странице 75 фраза: «для циклогексана приемлемо представление его структуры четырьмя графами», скорее всего ошибочна. Возможно, в виду имелся циклогексен?
16. На странице 81 неудачная фраза «энергии невалентных эффектов строения». При классическом рассмотрении в реакциях происходит разрыв и образование новых химических связей. Однако нескомпенсированность теплового эффекта от перераспределения связей или атомных групп может и не относиться к невалентным взаимодействиям. Следует отметить, что в квантовой химии в связи с отсутствием химических связей вообще нет валентных и невалентных взаимодействий. Указанные классические эффекты есть перераспределение электронной плотности и перемещение ядер. Однако в первом приближении аддитивность невалентных взаимодействий можно принять за правильное утверждение при использовании аддитивных моделей.
17. Нужно отметить, что энергия напряжения цикла не является «невалентным взаимодействием». Это невалентные взаимодействия приводят к энергии напряжения цикла в классическом атомарном рассмотрении.
18. На странице 103 вводится термин гош-эффект. Лучше использовать термин гош-взаимодействие, так как гош-эффект (<https://doi.org/10.1021/ar50051a003>) обычно относят к веществам, в которых гош-конформер лежит по энергии ниже транс-конформера.
19. На странице 106 вывод 7 не совсем корректен. Лучше говорить не об «отрицательной энергии гош-взаимодействий», а о «энергии сопряжения электронных облаков», так под «гош-взаимодействием» подразумевается отталкивание атомов.
20. Часть анализа невалентных взаимодействий включает величины, меньше 2 кДж/моль, что соответствует обычной экспериментальной погрешности. Такими величинами следовало бы пренебречь и не анализировать.
21. На странице 146 утверждается, что «обнаруженный эффект ранее не был описан в таких тщательно изученных структурах, как алкильные радикалы» (имеется в виду гош-эффект в алкильных радикалах). Это не так. Внутреннее вращение в алкильных радикалах хорошо изучено с выделением гош-эффекта. Недавно было доказано гош-эффект и в циклических радикалах

(<https://doi.org/10.1063/1.4963227>). Изначально гош-взаимодействие было разобрано в <https://doi.org/10.1021/jp992355e>.

22. Является ли ваш подход оригинальным? Существуют ли на сегодняшний день аналоги, например, как справочники инкрементов Бенсона?
23. Возможно ли рассчитывать с использованием вашей методики термохимические характеристики радикалов, содержащих гетероатомы? Или же она является применимой исключительно к алкильным радикалам?
24. Возможен ли расчет термохимических характеристик веществ с использованием вашей методики в жидкой фазе?
25. Каким образом производился расчет реакций в полном наборе ГДР? Каким будет число реакций для симметричных структур?
26. Анализировали ли вы автоматически эквивалентность фрагментов графов, на которую, на который вы разбиваете молекулы? То есть как вы проводили анализ графа?
27. Возможно ли оценить реакцию на термонеutralность без использования квантово-химических расчетов?
28. Как оценивали кривизну банановости C-C связи в циклопропанах?
29. Является ли ваша методика применимой для химиков-органиков?
30. Позволяет ли методика корректировать экспериментальные данные?
31. Сравнивали ли вы расчетные значения, полученные в работе, с экспериментальными и литературными данными? Особенно интересуют величины энергий напряжения.

Соискатель согласился с замечаниями 4-7, 9, 11-12, 16-19. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-3, 8, 10, 13-15, 20-31):

Ответ на вопрос 1: Методика расчета  $\Delta_f H^\circ$  является универсальной для радикалов любого строения. Более того, для алкоксильных радикалов была проведена такая работа, ее результаты не вошли в диссертацию, но были представлены на конференциях и опубликованы в виде тезисов: например, в рамках XII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» в 2022 году. Следует уточнить, что методика, примененная для алкоксильных радикалов, позволяет рассчитать энергии диссоциации O-H связей (по типу радикального центра). Для пероксильных радикалов это будут энергии ROO-H. Расчет энергий связей, не относящихся к радикальному центру также возможен.

Ответ на вопрос 2: Вопрос очень объемный, комплексный. Вычислительная квантовая химия все время находится на границе доступной в настоящий момент ресурсоемкости. С развитием аппаратных средств возможности квантовой химии расширяются. С появлением новых вычислительных методик – тоже. Действительно, для более сложных по структуре молекул будет труднее добиваться максимального подобия референсных структур (условия гомодесмотичности). Это потребует использования более ресурсоемких методов расчета или более совершенных расчетных методик для достижения термодинамической точности (1 кДж/моль). В то же время, уже существующие методы и приемы вполне могут быть апробированы к более сложным

системам. Формальных ограничений для этого нет, нужны активные исследования для определения уровня достоверности доступного для таких сложных систем уровня теории. Но это прогнозные рассуждения, прямо не относящиеся к теме диссертационного исследования.

Ответ на вопрос 3: Действительно, диапазон 2-4 характеризуется разбросом в значениях. Вполне возможно, что в уравнениях ГДР, определяющих эти значения  $\Delta_r H^\circ$ , есть иные некомпенсированные минорные неучтенные невалентные взаимодействия в формальных участниках превращения. Отметим, что погрешность значений диапазона 2-4 для обоих методов остается в целом удовлетворительной, так для метода G4 и точки 3 среднее значение характеризуется величиной  $-227.6 \pm 4.2$  кДж/моль, т.е. 2%! Для многих экспериментальных методов такая относительная точность труднодостижима!

Ответ на вопрос 8: Возможно, не стоило так прицельно рассматривать экспериментальные методики, они были приведены в качестве небольшого сравнительно анализа для подчеркивания необходимости разработки теоретических методов в качестве альтернативы.

Ответ на вопрос 10: Действительно, макроинкрементирование – довольно известный метод для теоретических термодимических расчетов. В представляемой концепции он удачно встраивается в общую схему метода, позволяя, например, добиваться термонеutrальности ГДР (как в случае с алкильными радикалами), а также уменьшать число возможных формальных превращений (для соединений с большим числом неводородных атомов). Все же следует отметить, что мы не «изобретали метод макроинкрементирования». Концепция полного набора предполагает, что при единичном обнулении матрицы связей термодимических групп исследуемое соединение «разбивается» на два больших фрагмента, что соответствует макроинкрементному подходу. То есть концепция полного набора органично включает в себя макроинкрементирование. Равно как и обратное: исчерпывающее обнуление матрицы ведет к предельной дефрагментации исследуемой молекулы, что соответствует гомодесмотическому подходу СВН2 (doi: 10.1021/ct500484f), предлагаемому авторами Sengupta A., Raghavachari K. для анализа молекулярной энергетики органических соединений. В этом мы видим еще одно преимущество концепции полного набора ГДР.

Ответ на вопрос 13: Форма расчета ошибки, приведенная Владимиром Владимировичем, справедлива для случайных погрешностей. Квантовохимические вариационные методы характеризуются систематической ошибкой, которая тем больше, чем проще метод. При разностном расчете теплового эффекта ГДР эти систематические ошибки взаимно уничтожаются весьма эффективно, как это показано в работе (Хурсан С.Л. Вестник Башкирского университета. 2014). Ключевым условием для этого является использование принципа максимального подобия «реагентов» и «продуктов» формального гомодесмотического процесса. При «условно совершенном» подобии сравниваемых соединений ГДР становится термонеutrальной, что нами и было использовано в работе в качестве критерия качества формального процесса. Добавим также, что такой способ учета (исключения) систематической погрешности является

широко распространенным в метрологии (например, «метод противопоставления», калибровочные графики).

Ответ на вопрос 14: Термин «базовая энергия» предложен авторами композитного метода ([https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01126-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01126-4)). Это не замена термина «полная электронная энергия», а энергия, относительно которой вычисляются различные поправки (a-c) композитного метода.

Ответ на вопрос 15: Нет, имеется в виду именно циклогексан. В зависимости от выбора минимальной термодимической группы его действительно можно представить четырьмя разными графами, например, при последовательном объединении двух термодимических групп  $\underline{C}-(C)_2(H)_2$  в одну сложную группу  $\underline{CH_2CH_2}-(C)_2$ . Впрочем, такой подход работает и для циклогексена, но в рамках наших представлений для него невозможен первый граф с шестью вершинами.

Ответ на вопрос 20: Если это одно взаимодействие, то, конечно, такая точность расчета может показаться избыточной. Однако при их накоплении и в случае реализации различных типов таких взаимодействий в одном формально превращении, погрешность расчета возрастает кратно их количеству. Например, для 1,1,2,3-тетрафторциклопропана можно было бы оценить энергию напряжения по тепловому эффекту референсной реакция равному  $-213.3$  кДж/моль (G4). В этом превращении нескомпенсированными являются 2 1,2-F<sub>2</sub>-F (3 кДж/моль), 6 1,5-F-H взаимодействий ( $-1,1$  кДж/моль). Их учет приводит к значению энергии напряжения структуры, которая значительно отличается от значения  $\Delta_r H^\circ$  (245.0 кДж/моль). Нужно разделять понятия – точность эксперимента, точность расчета и достоверность расчета. Погрешность экспериментального определения менее 2 кДж/моль зачастую бывает недостижимой, это так. Точность (воспроизводимость) расчета (например, получение одного и того же результата из разных начальных приближений в популярных квантовохимических программах – менее миллионной доли Хартри, т.е. тысячные доли кДж/моль. Но при этом возможна существенная систематическая погрешность расчета, которая эффективно сокращается как усложнением квантовохимического метода, так и применением хорошо сбалансированных референсных процессов. Практика (как критерий истины) показывает, что методика ГДР позволяет радикально снизить систематическую погрешность при вычислении относительных величин, коими являются энтальпии образования, величины невалентных эффектов. Это позволяет достоверно выявлять и низкоэнергетические вклады невалентных эффектов.

Ответ на вопрос 21: Благодарю уважаемого рецензента за статьи, выпавшие из нашего поля зрения. По существу замечания: в работе <https://doi.org/10.1021/jp992355e> проведены расчеты алкильных радикалов методом CBS-4, в котором оптимальную структуру радикала находили в приближении UHF/3-21G(\*). Этот уровень теории слишком прост и не позволяет выявить энергетическую предпочтительность скошенной формы углеродной цепи радикала. В статье нет указаний, что радикалы бутил-1, пентил-1, гексил-1 рассчитывали в скошенной трансформации. В этой работе энергию гош-взаимодействия рассчитывали для 1,4-взаимодействия радикального центра в разветвленной углеродной цепи, где такой контакт неизбежен. Суть нашего

утверждения состоит в том, что скошенная форма углеродной цепи в алкильном радикале имеет место во всех случаях, поскольку она энергетически выгоднее линейной формы радикала. В более поздней статье <https://doi.org/10.1063/1.4963227> с помощью спектроскопии двойного резонанса исследованы  $\alpha$ -этилбензильный и  $\alpha$ -пропилбензильный радикалы. В первом случае гош-взаимодействие отсутствует по определению. Для второго радикала авторы демонстрируют спектральные доказательства сосуществования линейной и скошенной формы без указания на предпочтительность конформера. DFT расчеты авторов с функционалами B3LYP и  $\omega$ B97X свидетельствуют о предпочтительности линейной формы углеродного скелета, что, на наш взгляд, связано с недостаточно сложным уровнем теории. Характерно, что включение дисперсионной поправки в функционал делает разницу между конформерами существенно меньше.

Ответ на вопрос 22: Да, методика является оригинальной, впервые она была предложена научной группой под руководством С.Л. Хурсана в 2016 году. Конечно, существуют и похожие модели, в том числе, основанные на инкрементной схеме. Например, метод Джобэка. Также существуют подходы, основанные на гомодесмотической методологии.

Ответ на вопрос 23: С помощью разработанной методики можно рассчитывать термодинамические величины радикалов любого строения, в этом смысле она является универсальной и адаптируемой. Более того, для алкоксильных радикалов она уже была успешно применена к расчетам стандартных энтальпий образования, но результаты не вошли в диссертационную работу.

Ответ на вопрос 24: Да, возможен. Для этого потребуются справочные референсные величины, измеренные для условий жидкой фазы.

Ответ на вопрос 25: Согласно предложенной концепции, общее число ГДР полного набора составляет  $2^{(n-1)} - 1$  формальных превращений, где  $n$  – число термодинамических групп. Для симметричных соединений эта величина будет меньше, так как некоторые реакции в полном наборе будут повторяться ввиду симметрии. Отбор этих реакций производился вручную.

Ответ на вопрос 26: Нет, весь анализ производился вручную.

Ответ на вопрос 27: Без использования квантово-химических расчетов проверить ГДР на термодинамическую нейтральность возможно с использованием анализа структурного подобия исследуемого вещества и реперных структур. Например, для алкильных радикалов очевидно, что неспаренный электрон радикального центра будет влиять на соседние атомы углерода, поэтому необходимо при конструировании термодинамических групп объединять в общую группу радикальный центр и соседние атомы углерода.

Ответ на вопрос 28: Для оценки кривизны C-C связи использовали данные, полученные в программе AIMMALL.

Ответ на вопрос 29: Да, является. Последующее развитие методики предполагает ее перевод в автоматический режим, чтобы сделать ее применимой для широкого ряда пользователей, в том числе и не специалистов.

Ответ на вопрос 30: Да, и это является преимуществом предлагаемой концепции. В полном наборе не все реакции могут иметь референсные соединения с известными надежными энтальпиями образования. А если есть разброс при расчете, то большее количество ГДР позволяет более надежно определить причину невоспроизводимости и отбросить ГДР с ненадежными референсными данными.

Ответ на вопрос 31: Полученные расчетные значения сравнивали с экспериментальными данными базы NIST, для энергий напряжения цикла также использовали данные метода Бенсона.

Диссертационная работа Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» полностью соответствует критериям, содержащимся в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 25 сентября 2024 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи разработки метода анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы, имеющей важное научное и практическое значение в области физической химии, присудить Ахметшиной Екатерине Степановне ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 16, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

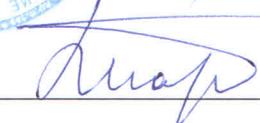
Председательствующий на заседании  
диссертационного совета 24.1.218.02  
25 сентября 2024 г., д.х.н., проф.

  
/ Ишмуратов Гумер Юсупович

Председатель диссертационного совета  
24.1.218.02, д.х.н., проф.

  
/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.1.218.02, д.х.н., проф.

  
/ Шарипов Глюс Лябибович

25.09.2024