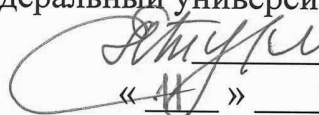


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», доцент, д.ф.-м.н.


« » _____ Е.А. Турилова
2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шадринной Гузель Руслановны
«Анализ связи «структура – температура стеклования органических
гомополимеров» в рамках теории химического строения органических
соединений и теорий стеклования полимеров», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

*Актуальность темы исследования. Связь темы исследования с
планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства*

Прогнозирование температуры стеклования органических гомополимеров по химической формуле повторяющегося звена – задача, востребованная как в фундаментальной органической химии, так и в прикладных разработках полимерных материалов. В Российской Федерации действуют отраслевые программы импортозамещения в химической промышленности, а также стратегические направления развития цифровых технологий в химии и материаловедении (включая «дорожные карты» Национальной технологической инициативы по направлению «Технет»). Создание программных модулей для ускоренного прогнозирования свойств органических соединений соответствует этим планам.

Диссертация Г.Р. Шадринной нацелена на разработку такого модуля для прогнозирования температуры стеклования органических гомополимеров – одной из важнейших характеристик, определяющих их эксплуатационный диапазон. Использование методов машинного обучения, способных улавливать нелинейные зависимости между структурой и свойствами органических гомополимеров (п. 7 паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия), и одновременная возможность интерпретации результатов моделирования в рамках теории химического строения органических соединений (п. 4 паспорта специальности) и теорий стеклования полимеров делает работу актуальной для органической химии как фундаментальной науки и одновременно для химической технологии как отрасли промышленности. Тема исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки и технологий Российской Федерации в области создания новых материалов и цифрового моделирования химических процессов.

Структура и содержание работы

Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (147 источников) и двух приложений (база данных, программный код). Диссертация изложена на 150 страницах.

Во Введении даны сведения об актуальности и степени разработанности темы исследования. Кроме того, автор обосновывает выбор органических гомополимеров как объектов исследования, формулирует цель и три задачи, перечисляет позиции научной новизны, теоретическую и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Приводится информация о методологии и методах исследования, личном вкладе, апробации результатов на конференциях, а также информация о публикациях.

Глава 1 содержит литературный обзор. Автор последовательно рассматривает историю моделирования «структура-свойство» в химии (QSAR/QSPR) от работ XIX века до современности, этапы построения моделей, различные классификации дескрипторов, наиболее востребованные в химии при решении задач «структура-свойство» методы машинного обучения. Особое внимание уделено теориям стеклования полимеров и трем расчетным подходам для прогнозирования свойств полимеров (Д.В. ван Кревелена, Дж. Бицерано, А.А. Аскадского). Затем анализируются и критикуются существующие модели машинного обучения для прогнозирования температуры стеклования полимеров (все они сосредоточены на точности прогнозирования и не анализируют результаты в аспекте химического строения полимеров). Литературный обзор обосновывает цель и задачи диссертации.

Глава 2 содержит подробное описание методов и методологии исследования: исходная база данных (1050 органических гомополимеров, после фильтрации 822), дескрипторы (структурные ключи и молекулярные отпечатки Моргана), три метода машинного обучения (метод случайного леса, к ближайших соседей, многослойный перцептрон как искусственная нейронная сеть), два этапа моделирования (прогнозирование температуры стеклования через параметры А, В, С, введенные по аналогии с инкрементальным подходом; последующее уточнение параметров А, В, С с помощью комбинированных дескрипторов и кросс-валидации). Также для замещенных полистиролов описаны квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G(d,p)), необходимые для интерпретации параметров А, В, С.

Глава 3 содержит основные результаты: выбор метода случайного леса как наилучшего; сравнение дескрипторов (молекулярные отпечатки Моргана уступают в общей точности, но критически важны для различения изомеров); уточнение параметров А, В, С; корреляционный анализ параметров А и В с квантово-химическими характеристиками. В конце главы приведена интерпретация параметров А, В, С.

Заключение содержит три вывода, соответствующих задачам. Также приведены перспективы исследования – улучшение модели за счет учета

молекулярно-массовых характеристик и стереорегулярности полимеров и распространение модели на сополимеры.

Приложения содержат фрагмент итоговой базы данных и программный код на Python.

Автореферат и диссертация идентичны по содержанию и оформлены на основе ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Научная новизна исследования, результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Оценивая работу с точки зрения научной новизны, выделяются следующие положения, ни одно из которых ранее не публиковалось в совокупности.

1. Впервые модель машинного обучения (на основе метода случайного леса) прогнозирует температуру стеклования органических гомополимеров не напрямую, а через три параметра А, В, С, аналогичные инкрементальным, но затем уточняемые по экспериментальным данным. Это позволило добиться высокой точности модели за счет учета не различаемых в инкрементальном подходе индивидуальных особенностей строения повторяющихся звеньев органических гомополимеров.

2. Впервые для полистиролов с заместителями в положениях 2, 3, 4 показано, что структурные ключи (не чувствующие положения заместителя) дают $R^2 = 0.12$, а молекулярные отпечатки Моргана (чувствительные к связности) – $R^2 = 0.81$. Это прямое подтверждение известных экспериментальных данных о том, что позиционная изомерия на уровне повторяющегося звена критически важна для температуры стеклования органических гомополимеров и что ее можно улавливать дескрипторами высокого порядка.

3. Впервые установлено, что параметр В (входящий в знаменатель формулы, используемой для расчета температуры стеклования органических гомополимеров) имеет статистически значимые корреляции с рядом электронных свойств повторяющихся звеньев: средней поляризуемостью, дипольным моментом, потенциалом ионизации, сродством к электрону, шириной запрещенной зоны, химическим потенциалом, жесткостью и электрофильностью. Это позволило интерпретировать В как интегральную меру межмолекулярных взаимодействий, зависящую от электронного строения.

4. Впервые на примере органических гомополимеров показано, что температура стеклования прямо пропорциональна параметру А, связанному с молекулярным объемом и гибкостью, и обратно пропорциональна сумме параметров В и С, связанных с межмолекулярными взаимодействиями и свободным объемом соответственно. Эти закономерности согласуются со всеми теориями стеклования и впервые представлены в численной форме на массиве более 800 полимеров.

Значимость полученных результатов для органической химии

Работа расширяет классическую теорию химического строения органических соединений на макромолекулярные объекты: получено теоретическое подтверждение факта, многократно наблюдаемого экспериментально, о том, что даже в пределах одного ряда соединений с позиционной изомерией температура стеклования может различаться на десятки градусов. Показано, что это различие можно спрогнозировать, используя дескрипторы, отражающие связность атомов.

Значимость полученных результатов для практики

Разработанное программное обеспечение позволяет по SMILES-формуле повторяющегося звена органического гомополимера получить прогноз температуры стеклования. Это программное обеспечение может быть интегрировано в системы компьютерного дизайна органических гомополимеров.

Построенная модель машинного обучения позволяет отсеять заведомо неподходящие органические соединения, способные выступить в качестве мономеров и воплотить в полимере нетребуемую температуру стеклования. По оценкам автора, уточненная модель имеет средний $R^2 = 0.85$, что достаточно для такой «фильтрации».

Результаты, полученные диссертантом, целесообразно применять в дисциплинах «Органическая химия», «Хемоинформатика» и «Технология органических веществ». Необходимо отметить, что эти результаты будут интересны учреждениям и организациям, занимающимся исследованиями в области «структура-свойство» в органической химии: Казанский (Приволжский) федеральный университет, Уфимский университет науки и технологий, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Национальный исследовательский университет ИТМО, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ООО «Сибур-Инновации».

Об обоснованности и достоверности результатов работы и следующих из них защищаемых положений и выводов свидетельствует следующее.

А) Использована база данных из авторитетного источника, содержащая экспериментальные данные по температуре стеклования для 1050 полимеров. После фильтрации неоднозначных структур (по критериям SMARTS) осталось 822 объекта – объем, достаточный для обучения моделей средней сложности.

Б) Применена кросс-валидация (8-кратная) с 50 независимыми повторениями и последующим взятием медианных значений параметров А, В и С. Это снижает влияние случайных разбиений на результаты.

В) Высокий уровень статистической обработки: коэффициенты детерминации R^2 приведены для обучающей и тестовой выборок, а также для отдельных изомерных рядов. Для корреляций параметров А и В с квантово-химическими свойствами рассчитаны корреляционные коэффициенты Пирсона.

Г) Выявленные зависимости соответствуют теориям стеклования полимеров, что повышает доверие к интерпретации параметров А, В, С.

Д) Уровень проверки квантово-химических расчетов: оптимизация структур проведена на уровне V3LYP/6-31G(d,p) с проверкой отсутствия отрицательных частот колебаний. Хотя для фторпроизводных отмечена ошибка самовзаимодействия, это честно обсуждается.

Е) Выводы логически вытекают из представленных результатов.

Представление результатов диссертации в опубликованных работах

Результаты диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах из перечня ВАК – это Вестник технологического университета и Журнал структурной химии. Кроме того, опубликовано 5 тезисов докладов на конференциях. В публикациях отражены все ключевые этапы работы: от выбора дескрипторов до уточнения параметров и квантово-химической интерпретации. Замечаний по неполноте изложения нет.

Замечания по диссертационной работе

1. Исключение 228 полимеров из-за проблем с интерпретацией SMARTS – значительная потеря данных. В диссертации не проведен анализ того, какие именно классы органических соединений пострадали. Без этого трудно оценить, насколько модель применима к структурно сложным мономерам. Кроме того, отсутствует анализ области применимости модели. Не определено, для каких классов органических гомополимеров прогнозы надежны, а для каких – нет.

2. В литературном обзоре (табл. 5) для многих моделей не указаны конкретные значения метрик качества, что снижает информативность этой части обзора.

3. Используемый автором радиус молекулярных отпечатков Моргана, равный 2, выбран без предварительного тестирования. Известно, что для разных свойств оптимальный радиус может быть разным. Для обоснования необходимо было привести график зависимости R^2 от радиуса.

4. В квантово-химических расчетах использован функционал V3LYP, который дает ошибку самовзаимодействия для фторсодержащих молекул. Автор упоминает это, но не предпринимает попыток скорректировать результаты (например, с помощью функционалов с дальнедействующей коррекцией).

5. В работе используется только одна метрика качества модели – R^2 . Это затрудняет сравнение с другими работами, где используются альтернативные метрики MAE, RMSE.

6. При квантово-химических расчетах повторяющихся звеньев концевые валентности закрыты атомами водорода, но не обсуждается, насколько такая модель адекватно передает электронное окружение реального звена в полимерной цепи (эффекты соседних звеньев не учтены).

7. В диссертации автор использует инкрементальный подход А.А. Аскадского в качестве базовой модели. В чем, на Ваш взгляд, его ключевое

отличие от других аддитивных подходов и чем был обусловлен выбор именно данного метода?

8. В обзоре литературы (табл. 5) приведено множество моделей «структура-свойство» на основе машинного обучения. В чём заключается преимущество Вашей модели над описанными ранее?

9. По причине неоднородности интерпретации структур Вы исключили из исходной базы 228 полимеров (из 1050). Могло ли это исключение повлиять на область применимости модели для полимеров со сложным строением (например, содержащих атомы серы в основной цепи)?

10. В заключении Вы указываете перспективу учета стереорегулярности макромолекул. Как, по Вашему мнению, нужно модифицировать модель (дескрипторы, алгоритм), чтобы она различала изотактический, синдиотактический и атактический полистиролы?

11. Поддерживает ли разработанное Вами ПО работу с полимерами, у которых известен только SMILES код, но нет экспериментальных данных?

12. Какая основная сложность, с вашей точки зрения, помешает сразу применить ту же методологию для сополимеров, если не считать увеличения размерности задачи?

13. Автор утверждает, что разработанная модель позволяет получать результаты, которые согласуются с теориями стеклования. Однако $R^2 = 0.81$ на тестовой выборке означает, что около 20% дисперсии модель не объясняет. Какие физические факторы, не учтенные моделью, могут объяснить оставшиеся 20%?

14. В табл. 8 указано, что R^2 для T_g (расчет по формуле) с T_{g_exp} составляет 0.81, в то время как для инкрементального подхода этот показатель (по вашим данным) — 0.90. Почему модель машинного обучения показала более низкий результат, чем классический аддитивный метод?

Указанные замечания не являются критическими и не снижают общей высокой оценки работы.

Заключение и итоговая оценка

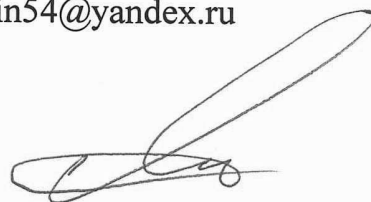
Диссертация Г.Р. Шадринной является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по пунктам 4 и 7. В ней решена задача, имеющая существенное значение для развития органической химии как отрасли науки: создана интерпретируемая модель машинного обучения для прогнозирования температуры стеклования органических гомополимеров, которая на количественном уровне связывает строение повторяющегося звена с макроскопическим свойством через физически осмысленные параметры (гибкость, межмолекулярные взаимодействия, свободный объем). Модель верифицирована на независимой выборке и оформлена в виде программного кода. Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по соответствующей специальности.

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на заседании кафедры органической и медицинской химии ФГАОУ ВО КФУ, протокол №26 от 09.06.2026.

Отзыв подготовил:

Профессор кафедры органической
и медицинской химии ФГАОУ ВО КФУ,
доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия),
профессор (1.4.3. Органическая химия),
член-корреспондент Российской академии наук
Тел.: 8-903-306-40-80; e-mail: iantipin54@yandex.ru

Антипин Игорь Сергеевич



10.06.2026

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (сокращенные наименования: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГАОУ ВО КФУ, КФУ, Казанский федеральный университет, Казанский университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет); почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18; тел.: +7 (843) 233-71-09; e-mail: public.mail@kpfu.ru; сайт: <https://kpfu.ru>



Зход. № 05-90 40
« 17 » 06 20 26
подпись *Ратхуллина*