

Отзыв официального оппонента на диссертацию Шадриной 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 диссертации

Органические гомополимеры представляют собой обширный класс высокомолекулярных органических соединений, макромолекулы которых построены из повторяющихся звеньев одного типа. Изучение зависимости их свойств от химического строения этих звеньев является классической задачей органической химии, развивающей теорию А.М. Бутлерова на макромолекулярные объекты. Температура стеклования – одно из ключевых физических свойств органических гомополимеров, определяющее их эксплуатационный диапазон. Прогнозирование температуры стеклования органических гомополимеров по структурной формуле повторяющегося звена сталкивается с трудностями из-за нелинейного влияния таких факторов, как изомерия заместителей, гибкость цепи, межмолекулярные взаимодействия и электронные эффекты. Инкрементальный подход А.А. Аскадского, хотя и широко применяется, не учитывает, например, положения заместителя в ароматическом кольце, что для органической химии является существенным недостатком. Методы машинного обучения, напротив, часто дают высокую точность, но остаются «черным ящиком» и не позволяют интерпретировать результаты в терминах теории химического строения. Диссертация Г.Р. Шадриной нацелена на преодоление этих проблем за счет модели машинного обучения, которая не только точно прогнозирует температуру стеклования органических гомополимеров, но и содержит параметры, интерпретируемые в рамках классических представлений о химическом строении органических гомополимеров на уровне их повторяющихся звеньев и природе стеклования полимеров. Это делает работу **актуальной** для органической химии (п. 4 и 7 паспорта специальности).

Структура и содержание диссертации

Диссертация (150 с.) включает введение, три главы, заключение, список литературы (147 названий) и два приложения.

Введение содержит обоснование актуальности, цель и задачи диссертации, научную новизну, значимость полученных результатов (теоретическую и практическую), защищаемые научные положения, краткое описание используемых методов и методологии, сведения о личном вкладе, публикациях и апробации полученных результатов с докладами на конференциях.

Глава 1 (литературный обзор) последовательно рассматривает историю развития исследований «структура-свойство» в органической химии, методы машинного обучения, применяемые в химии, принципы построения моделей «структура-свойство» в химии, а также теории стеклования и подходы к расчету температуры стеклования полимеров. Показано, что подавляющее

большинство моделей «структура – температура стеклования полимеров» не ориентировано на интерпретацию.

Глава 2 описывает методологию диссертационного исследования: база данных из 822 органических гомополимера; дескрипторы, описывающие структуры их повторяющихся звеньев (структурные ключи и молекулярные отпечатки Моргана); применяемые методы машинного обучения (Random Forest – метод случайного леса, kNN – метод k ближайших соседей, искусственная нейронная сеть – многослойный перцептрон); квантово-химические расчеты повторяющихся звеньев на уровне B3LYP/6-31G(d,p); процедура уточнения параметров A, B, C, смысл которых предстояло установить и которые изначально задавались как определяющие температуру стеклования органических гомополимеров по аналогии с инкрементальным подходом.

Глава 3 описывает результаты диссертационного исследования. Установлено, что метод случайного леса с отпечатками Моргана наиболее эффективен для прогнозирования температуры стеклования органических гомополимеров на основе структур их повторяющихся звеньев. На примере изомерных рядов полистиролов продемонстрировано, что учет положения заместителя в ароматическом кольце существенно повышает R^2 . После уточнения параметров A, B, C достигнут средний $R^2 = 0.85$. Выявлены корреляции: параметр A связан с молекулярным объемом повторяющегося звена (мерой гибкости макромолекул), параметр B – с электронными свойствами (межмолекулярные взаимодействия), параметр C – со свободным объемом.

Заключение содержит выводы и направления развития диссертационного исследования. Приложение А содержит фрагмент используемой для обучения модели базы данных. Приложение Б содержит модель в виде программного кода на языке Python.

Содержания диссертации и автореферата соответствуют друг другу. Оформление диссертации и автореферата выполнено в полном соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Впервые для органических гомополимеров построена модель машинного обучения на основе метода случайного леса, в которую структура повторяющихся звеньев заложена с помощью молекулярных отпечатков Моргана и которая прогнозирует температуры стеклования через параметры A, B, C, аналогичные инкрементальным, но позволяющие анализировать вклад структурных фрагментов повторяющихся звеньев в рамках теории химического строения.

Впервые для изомерных органических гомополимеров – полистиролов с заместителями в положениях 2, 3, 4 – показано, что учет положения заместителя является критическим для точности прогноза (R^2 возрастает с 0.12 до 0.81).

Впервые на количественном уровне установлено, что температура стеклования органических гомополимеров прямо пропорциональна параметру

А (мера гибкости, связанная с молекулярным объемом повторяющегося звена) и обратно пропорциональна сумме параметров В (электронно-обусловленные межмолекулярные взаимодействия) и С (доля свободного объема), что согласуется со всеми теориями стеклования полимеров.

Впервые показана статистически значимая корреляция электронных свойств повторяющихся звеньев органических гомополимеров (поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергетический зазор ВЗМО-НСМО, химический потенциал, жесткость, электрофильность) с параметром В, что позволяет интерпретировать В как интегральную меру межмолекулярных взаимодействий, определяемых электронным строением повторяющихся звеньев органических гомополимеров.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность обеспечена:

а) использованием репрезентативной базы экспериментальных данных по 822 органическим гомополимерам;

б) применением методов машинного обучения, хорошо зарекомендовавших себя в химии для решения задач «структура-свойство», с оптимизацией гиперпараметров и 50-кратным повторением вычислительных экспериментов;

в) верификацией модели машинного обучения на тестовой выборке;

г) применением строгих квантово-химических расчетов с проверкой стабильности структур;

д) согласованием полученных зависимостей с теориями стеклования полимеров.

На основании вышеизложенных фактов, свидетельствующих о достоверности, можно заключить, что научные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации диссертации обоснованы.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации

Значимость выводов и рекомендаций диссертации для органической химии заключается в развитии теории химического строения органических соединений применительно к органическим гомополимерам: введены количественные параметры А, В, С, связанные с молекулярным объемом, электронным строением и долей свободного объема на уровне повторяющегося звена, которые позволяют прогнозировать и интерпретировать температуру стеклования органических гомополимеров. Установленные корреляции развивают представления о природе стеклования органических гомополимеров как структурно-чувствительного свойства.

Значимость выводов и рекомендаций диссертации для практики связана с возможностью использования построенной модели в качестве прогностического модуля в технологических моделях процессов синтеза органических гомополимеров, что позволит целенаправленно выбирать

строение повторяющегося звена органического гомополимера для придания полимеру требуемой температуры стеклования.

Полнота изложения результатов диссертации в публикациях

Результаты опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК Минобрнауки России и 5 тезисах докладов на конференциях всероссийского и международного уровней. В публикациях полностью приведены основные результаты диссертации.

Замечания по диссертации

1. Органические гомополимеры могут существовать в виде изотактических, синдиотактических и атактических форм, что существенно влияет на температуру стеклования (разница может достигать 50-100 К). В базе данных присутствуют полимеры, которые могут существовать в разных стереоизомерных формах. Однако в диссертации это не обсуждается.

2. В базе данных присутствуют кремнийорганические гомополимеры. Автор добавляет их для «проверки возможности потенциального расширения применения модели для прогнозирования температуры стеклования полимеров других классов», но в тексте диссертации отсутствует анализ того, как эти соединения влияют на качество модели.

3. В работе отсутствует анализ важности дескрипторов. Такой анализ мог бы выявить, какие именно структурные фрагменты повторяющихся звеньев органических гомополимеров наиболее сильно влияют на температуру стеклования.

4. На диаграммах размаха (рис. 12-16) видны точки-выбросы. Анализ этих выбросов не проведен. Являются ли они следствием ошибок в исходных данных, необычной структуры повторяющегося звена полимера или ограничений модели?

5. В разделе 2.5 указано, что молекулярные объемы рассчитывались с использованием метода Монте-Карло в программном пакете Gaussian 16. Однако не указано число пробных точек, алгоритм выборки, критерии сходимости. Без этих деталей невозможно оценить точность полученных значений.

Заключение

Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, а именно:

- п. 4 «Развитие теории химического строения органических соединений» – работа развивает теорию химического строения применительно к органическим гомополимерам, устанавливая количественные связи между строением повторяющегося звена (включая изомерию) и температурой стеклования;

- п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»» – построена и проанализирована модель «структура – температура стеклования» на основе дескрипторов и квантово-химических параметров.

Решенная задача – разработка интерпретируемой модели машинного обучения для прогнозирования температуры стеклования органических гомополимеров, позволяющей анализировать вклад структурных и электронных факторов в рамках теории химического строения – имеет существенное значение для органической химии, поскольку обеспечивает новый инструмент для направленного дизайна органических гомополимерных соединений с планируемыми термическими свойствами.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Шадрина Гузель Руслановна заслуживает ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии и химической технологии
Стерлитамакского филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

доктор технических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия,
доцент по специальности 1.4.3. Органическая химия
тел.: +7 (3473) 33-98-65 (доб. 362), e-mail: g.y.kolchina@struust.ru

Колчина Галина Юрьевна

10.06.2026г

Стерлитамакский филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (Стерлитамакский филиал УУНиТ, СФ УУНиТ, Стерлитамакский филиал Уфимского университета); почтовый адрес: 453103, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, проспект Ленина, д. 49; тел.: +7 (3473) 43-22-50, e-mail: sf@struust.ru, сайт: <https://str.uust.ru>

Вход. № 05-9071
« 17 » 06 2026 г.
подпись *Грау*



Подпись	<i>Колчиной Г. Ю.</i>	заверю
(должность)	отдела правового и кадрового обеспечения	
(подпись)	<i>Ваня</i>	(расшифровка подписи)