

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу 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

Органическая химия материалов – это междисциплинарное направление, находящееся на стыке органической химии, химии высокомолекулярных соединений и материаловедения. В отличие от классической органической химии, которая изучает строение, свойства и методы синтеза индивидуальных органических соединений (включая мономеры), органическая химия материалов делает акцент на том, как органическая структура определяет функциональные свойства материала, пригодного для практического использования.

Объектами органической химии материалов являются полимеры (гомополимеры, сополимеры, сетчатые полимеры), олигомеры и дендримеры, органические стекла и полимерные композиты, полимерные мембраны, органические полупроводники и светоизлучающие диоды – то есть результаты исследований нацелены на создание материалов для конкретных отраслей: конструкционные пластики, эластомеры, полимерные пленки для электроники, биосовместимые покрытия, адгезивы, полимерные электролиты и т.п.

В отличие от смежных дисциплин в органической химии материалов более сильный акцент сделан на физико-химических и механических свойствах, а не только на строении и реакционной способности (это отличие от классической органической химии), большее внимание уделяется междисциплинарным подходам, в частности, компьютерному моделированию, машинному обучению, связи с технологией (это отличия от химии высокомолекулярных соединений), при этом сохраняется методология органического синтеза как основа для получения материала (это отличие от материаловедения).

Органическая химия полимеров сосредоточена на синтезе новых мономеров и изучении влияния их химического строения на свойства получаемых материалов. Однако многомерность и нелинейность связей между структурой органического повторяющегося звена и свойствами полимера делает экспериментальный поиск полимеров с требуемыми эксплуатационными свойствами чрезвычайно трудоемким и затратным. Задача оптимизации температуры стеклования органических полимеров стоит особенно остро: от нее зависит верхняя граница работоспособности детали в стеклообразном (жестком) состоянии и нижняя граница эластичности уплотнений, покрытий, клеев. Поэтому разработка методов прогнозного органического синтеза – возможность еще до получения мономера оценить, какой будет температура стеклования у его гомополимера – является приоритетом для органической химии полимеров как части органической химии материалов.

Диссертация Шадриной Г.Р. решает именно эту задачу, но не путем создания очередного «черного ящика» на основе нейронных сетей (что характерно для многих современных работ «структура-свойство»), а через построение интерпретируемой

модели, параметры которой имеют ясный теоретический смысл и могут быть проанализированы в рамках теории химического строения органических соединений (например, влияние электронных эффектов заместителей, объема и поляризуемости повторяющегося звена). Особенно важно, что модель различает изомеры (это показано на примере орто-, мета-, пара-замещенных полистиролов), то есть улавливает те нюансы строения, которые для химика-органика очевидны, но традиционные прогностические подходы (ван Кревелена, А.А. Аскадского, Бицерано) и многие упрощенные модели «структура-свойство» игнорируют. Автор не только строит модель, но и количественно интерпретирует ее параметры через квантово-химические расчеты (энергии орбиталей, дипольные моменты, поляризуемость), что напрямую выводит работу на современный уровень теории строения органических соединений.

С точки зрения технических наук работа имеет четкую прикладную ценность: разработанное программное обеспечение на Python позволяет любому технологу или инженеру-химику, имея структуру повторяющегося звена в виде SMILES, получить прогноз температуры стеклования органических гомополимеров без проведения синтеза и физико-химических испытаний. Модель может быть встроена в системы автоматизированного проектирования полимерных материалов, что ускоряет процесс импортозамещения и оптимизации рецептур в реальном секторе экономики (производство конструкционных пластиков, покрытий, пленок, композитов). Таким образом, диссертация находится на пересечении фундаментальной органической химии (исследование связи строения и свойств) и органической химии материалов (инструмент для рационального дизайна полимеров), что и определяет ее высокую актуальность.

Структура и содержание диссертации. Оформление диссертации и автореферата. Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Диссертация Шадринной Г.Р. изложена на 150 страницах и включает введение, три главы, заключение, список литературы (147 наименований) и два приложения.

Во **Введении** обосновывается актуальность, сформулированы цель и три задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

Глава 1 охватывает историю исследований «структура-свойство» в химии, этапы построения моделей, типы дескрипторов и методы машинного обучения. Подробно рассмотрены теории стеклования полимеров и подходы к расчету температуры стеклования полимеров. Показано, что существующие модели «структура-свойство» на основе машинного обучения носят методический характер и не интерпретируются в рамках теории строения, что и определяет актуальность, цель и задачи работы.

Глава 2 описывает исходную базу данных (1050 полимеров, после фильтрации – 822), выбор дескрипторов (структурные ключи MACCS и молекулярные отпечатки Моргана) и методов машинного обучения (метод случайного леса, метод ближайших соседей, многослойный перцептрон). Изложена двухэтапная процедура моделирования: сначала прогнозирование параметров A, B, C, введенных по аналогии с инкрементальным подходом, затем их уточнение с помощью комбинированных дескрипторов и кросс-валидации. С целью интерпретации

параметров проведены DFT-расчеты (B3LYP/6-31G(d,p)) для повторяющихся звеньев замещенных полистиролов и корреляционный анализ.

Глава 3 показывает, что лучшая модель – метод случайного леса с молекулярными отпечатками Моргана. На примере изомерных полистиролов доказано, что отпечатки различают положение заместителя, повышая R^2 с 0.12 до 0.81. Уточнение параметров с помощью комбинированных дескрипторов и 50-кратной кросс-валидации дает средний $R^2 = 0.85$. Корреляционный анализ интерпретирует параметр А как меру гибкости макромолекул, В – как меру межмолекулярных взаимодействий (коррелирует с электронными свойствами), С – как меру свободного объема.

Заключение содержит три вывода, соответствующие задачам, и перспективы развития темы. **Приложения** включают фрагмент базы данных и программный код на Python.

Диссертация и автореферат оформлены по ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Автореферат в полной мере передает содержание диссертации.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В диссертации впервые получены следующие оригинальные результаты.

1. Построена модель машинного обучения (метод случайного леса, дескрипторы – молекулярные отпечатки Моргана), которая прогнозирует температуру стеклования органических гомополимеров не напрямую, а через три параметра А, В и С, определяющие ее по аналогии с инкрементальным подходом А.А. Аскадского. Это позволяет сохранить интерпретируемость модели, что выгодно отличает ее от «черных ящиков» на основе нейронных сетей.

2. Впервые на количественном уровне показано, что учет положения заместителя в ароматическом кольце (на примере орто-, мета- и пара-замещенных полистиролов) является определяющим фактором точности прогноза: коэффициент детерминации возрастает с 0.12 (без учета положения) до 0.81 (с учетом положения). Этот результат имеет прямое методическое значение для всех будущих исследований полимеров в аспекте «структура-свойство».

3. Выявлены количественные закономерности связи температуры стеклования органических гомополимеров со структурными параметрами:

- температура стеклования прямо пропорциональна параметру А, который коррелирует с молекулярным объемом повторяющегося звена и интерпретируется как мера гибкости макромолекул (согласуется с термодинамическими и кинетическими теориями стеклования);

- температура стеклования обратно пропорциональна сумме параметров В и С, где В характеризует совокупность всех типов межмолекулярных взаимодействий (согласуется с теорией Журкова и флуктуационной теорией), а С – долю свободного объема (согласуется с теорией свободного объема).

4. Впервые установлены статистически значимые корреляции параметра В с электронными свойствами повторяющихся звеньев (средняя поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергетический зазор между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями, химический потенциал, химическая жесткость, электрофильность). Это дает обоснование того, что параметр В действительно отражает межмолекулярные взаимодействия, включая диполь-дипольные и водородные связи.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность результатов диссертации обеспечивается следующими факторами.

1. Объем и качество исходных данных. Использована база данных из 1050 органических гомополимеров, приведенная в монографии А.А. Аскадского (2003). После исключения структур, неоднозначно интерпретируемых в формате SMARTS, выборка составила 822 полимера. Нормальное распределение экспериментальных значений температуры стеклования подтверждено гистограммой, что является важным условием применимости методов регрессии.

2. Корректный выбор методов моделирования. Автор сравнил три метода машинного обучения (метод случайного леса, метод k ближайших соседей, многослойный перцептрон) и два типа дескрипторов (структурные ключи MACCS и молекулярные отпечатки Моргана). Наилучшие результаты показала модель «метод случайного леса + молекулярные отпечатки Моргана».

3. Валидация модели на изомерных рядах органических гомополимеров. Наиболее убедительным доказательством качества модели служит ее способность различать орто-, мета- и пара-изомеры полистиролов, для которых структурные ключи дают практически одинаковые прогнозы, а молекулярные отпечатки Моргана – разные, причем коррелирующие с экспериментальными значениями температуры стеклования.

4. Согласие с фундаментальными теориями. Выявленные количественные зависимости (прямая пропорциональность температуры стеклования параметру A , обратная – сумме $B + C$) не противоречат ни одной из известных теорий стеклования полимеров (Волькенштейна-Птицына, Готлиба-Птицына, Журкова, флуктуационной теории, теории свободного объема). Более того, корреляции параметра B с электронными свойствами, рассчитанными методом DFT (B3LYP/6-31G(d,p)), подтверждают физический смысл этого параметра как меры межмолекулярных взаимодействий.

5. Статистическая надежность. Для уточнения параметров A , B , C автор использовал 50 независимых вычислительных экспериментов с перекрестной проверкой (кросс-валидацией), а в качестве итоговых значений принимались медианы. Такой подход минимизирует влияние случайных разбиений выборки.

Научные положения, выносимые на защиту (два положения), и три вывода диссертации полностью обоснованы представленными расчетами и экспериментальными данными. Рекомендации о применении модели в качестве прогностического модуля при технологическом моделировании имеют под собой количественную основу (достигнутый $R^2 = 0.85$ в среднем по результатам уточнения).

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации

Теоретическая значимость работы состоит в том, что в ней впервые предложена и верифицирована модель «структура – температура стеклования», которая одновременно обладает высокой прогностической способностью (R^2 до 0.90 в лучших случаях) и полной интерпретируемостью. Показано, что параметры A , B и C могут быть связаны с молекулярным объемом, электронными свойствами и

свободным объемом, то есть с величинами, имеющими ясный физический смысл. Это открывает путь к целенаправленному дизайну новых органических гомополимеров с требуемой температурой стеклования без проведения дорогостоящих синтезов и испытаний. Кроме того, работа вносит вклад в развитие органической химии полимеров, демонстрируя, что даже относительно простые дескрипторы (молекулярные отпечатки) в сочетании с ансамблевыми методами обучения позволяют «вытащить» информацию о положении заместителей, которая отсутствует в инкрементальном подходе.

Практическая значимость работы сосредоточена в двух аспектах. Во-первых, разработано программное обеспечение на языке Python (код приведен в Приложении Б), которое позволяет любому исследователю или технологу, имея структуру повторяющегося звена полимера в формате SMILES, получить прогноз значения температуры стеклования. Во-вторых, построенная модель машинного обучения может быть встроена в системы технологического моделирования промышленных процессов синтеза полимеров для оперативной оценки влияния изменения мономерного состава на эксплуатационные свойства конечного продукта. Это особенно важно для импортозамещения и оптимизации рецептур полимерных материалов.

По объектам, методам исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия (пункты 4 и 7).

Апробация и публикации результатов диссертации

Результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях (это подтверждается 5 тезисами докладов в сборниках материалов конференций) и опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК Минобрнауки России (Журнал структурной химии, Вестник технологического университета). Публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе (не влияющие на общую положительную оценку)

1. Корреляционный анализ проведен только для замещенных полистиролов (фтор-, хлор-, бром-, метил-, этил-). Не ясно, будут ли выявленные корреляции (например, зависимости параметра В от поляризуемости) справедливы для других классов органических гомополимеров – полиакрилатов, полиамидов, полиэфиров. Автор не обсуждает это ограничение.

2. В диссертации указано, что значения температуры стеклования органических гомополимеров взяты из монографии А.А. Аскадского, где они получены разными методами (термомеханический, дилатометрический и др.). Однако не проведено количественной оценки того, как разброс экспериментальных значений (например, для поли-4-хлорстирола указано 388-401 К) влияет на обучение модели и на устойчивость найденных параметров А, В, С.

3. Модель оперирует только структурой повторяющегося звена, но не учитывает молекулярную массу и полидисперсность полимера, которые, как известно, влияют на температуру стеклования. Это ограничивает область применимости модели только высокомолекулярными образцами с молекулярной массой выше некоторого порога.

4. Точность всех моделей в диссертации оценивается с помощью R^2 . Однако R^2 в данном случае – это не мера точности, а мера объясненной дисперсии. Более корректно было бы сравнивать MAE или RMSE. В работе такие метрики не приведены.

Заключение

Диссертационная работа Шадриной Гузель Руслановны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача создания интерпретируемой модели машинного обучения «структура повторяющегося звена – температура стеклования органического гомополимера», согласующейся с теорией строения органических соединений и теориями стеклования полимеров, что вносит существенный вклад в фундаментальную органическую химию (исследование связи строения и свойств) и органическую химию материалов (инструмент для рационального дизайна полимеров). Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия (пункты 4 и 7). По актуальности, научной новизне, объему и достоверности полученных результатов, теоретической и практической значимости, опубликованным работам диссертация Шадриной Гузель Руслановны является научно-квалификационной работой и полностью соответствует критериям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции). Соискатель, Шадрина Гузель Руслановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор химических наук (1.4.7.(02.00.06) Высокомолекулярные соединения), доцент (1.4.7.(02.00.06) Высокомолекулярные соединения)
Тел.: 8-926-549-69-85, e-mail: valsorja@mail.ru

Межуев Ярослав Олегович

01.06.2026

Подпись доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Ярослава Олеговича Межуева

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.т.н. проф.

Н.А. Макаров

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева; ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева; РХТУ); почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9; тел.: +7 (499) 978-86-60, e-mail: pochta@muctr.ru, сайт: <https://www.muctr.ru>

Вход. № 05-9002
«03» 06 2026 г.
подпись *сфв*