

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Феединой Юлии Алексеевны
«КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МОДЕЛИ В КОРРЕЛЯЦИЯХ “СТРУКТУРА-СВОЙСТВО”
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ЗАМЕЩЕННЫХ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность работы

Поиск закономерностей между строением соединений и их свойствами является важной задачей современной науки. В этой сфере продолжает использоваться популярные расчетные подходы QSPR (количественные соотношения структура свойство) и QSAR (количественные соотношения активность свойства). Эти методы хорошо зарекомендовали себя в связи с различными трудностями получения экспериментальных данных. Это обусловлено, например, неустойчивостью структур к определенным экспериментальным условиям, риском для экологии и здоровья при работе с токсичными соединениями, дороговизной методов синтеза и экспериментов, недостаточной очисткой и др. Теоретические расчетные методы открывают возможности для оптимальной разработки веществ с заданным набором интересующих свойств и их последующего синтеза. Методы QSPR/QSAR стремительно развиваются в течение многих лет. Спрос на достоверные расчетные методы определения физико-химических и термодинамических свойств высок. Ученые также направляют свои усилия на другие методы расчета, одним из вариантов которых является аддитивный подход. При QSPR - моделировании используются молекулярные дескрипторы, где топологические индексы выступают значимой группой. Исследования свойств молекул с учетом их структуры, несомненно, относятся к приоритетным направлениям. В связи с этим, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Работа Ю. А. Феединой изложена на 130 страницах, проиллюстрирована на 45 рисунках с обобщением результатов в 20 таблицах. Она построена из введения, обзора основных направлений по теме исследования, глав, описывающих построение моделей и оценку их возможностей, заключения и списка литературы, включающего 184 источника.

Во введении автор работы обосновывает актуальность данного направления; приводит цель и задачи; подчеркивает научную новизну работы, показывает на её практическую значимость и личный вклад автора.

Первая глава включает информацию о методах моделирования QSAR/QSPR и некоторые аспекты выбора молекулярного дескриптора, концентрируясь на топологических индексах. Автор обращает внимание на определения теории графов, построение молекулярных графов, создание на их основе матриц с последующим расчетом топологических индексов и их использование в качестве независимой переменной величины в количественных моделях "структура — свойство". Приводит список и определения многих топологических индексов, базирующихся на матрицах. Выведены изомеры замещения бензола с использованием теории Пойя.

Во вторую главу включен обзор строения алканов, их физико-химические и термодинамические свойства, приводятся топологические индексы, примененные для построения QSPR - моделей. Указаны значения физико-химических характеристик из опубликованных изданий и их топологические индексы. Автор отражает QSPR — модели, построенные с применением общепризнанных топологических индексов базируясь на линейно - регрессионном анализе с построением двумерных графиков. Автор создает две группы моделей — контрольную и экспериментальную — и отражает статистические параметры, подготавливая предпосылки для сравнения прогностической возможности моделей и топологических индексов. Построенные QSPR — модели позволяют рассчитать температуру кипения и энтальпию образования алканов в газовой фазе.

Третья глава посвящена исследованию взаимосвязи между строением и свойствами циклоалканов, описана особенность строения молекул этого класса, их топологические индексы. Автор описывает использование модифицированного индекса Винера для нечетных колец и индекса Гутмана для четных колец при создании QSPR — моделей контрольной группы. Автор использует метод линейной регрессии для создания контрольной группы QSPR - моделей для расчета температуры кипения и энтальпии образования циклоалканов в газовой фазе. Далее автор использует формулу топологического индекса среднего расстояния и включает полученные значения в таблицу. Эти величины выступают независимой переменной величиной при создании экспериментальной группы QSPR - моделей для прогнозирования температура кипения и энтальпии образования циклоалканов в газовой фазе. При оценке результатов моделирования интенсивного свойства циклоалканов, автор тестирует двухстороннюю статистическую гипотезу при заданном уровне значимости. Проверка односторонней статистической гипотезы проведена для оценки результатов моделирования экстенсивного качества циклоалканов на предмет дискриминирующей способности топологического индекса среднего расстояния по сравнению с общеизвестными топологическими индексами.

В четвёртой главе автор выполняет процедуру моделирования свойств полициклических ароматических углеводородов. Созданы контрольная и экспериментальная группы QSPR — моделей для прогнозирования температуры плавления, температуры кипения, коэффициента распределения в среде этанол - вода и энтальпии образования в газовой фазе и применены для определения их значений. Автор указывает статистические показатели рассчитанных величин и QSPR - уравнений. Далее, автор обращает основное внимание к QSPR - модели для расчета энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов в газовой фазе, сопоставляет ее качество с другими общеизвестными методами, в том числе и аддитивными. Данная модель применяется для расчета энтальпии

образования соединений, полученных из бензольных колец, соединенных в один, два и три ряда с вытекающим анализом энергетического изменения системы при химических изменениях. Автор определяет величину приращения энергии соотнесенную к одному бензольному кольцу.

Замечания

1. Статистический анализ качества созданной модели можно было бы расширить дополнительными величинами.
2. Многие QSPR - модели построены с использованием логарифма определенного топологического индекса, к примеру индекса Рандича и индекса Винера. Отсутствует обоснование почему эта величина соответствует критерию принадлежности к контрольной группе.
3. При проверке статистических гипотез наблюдается непостоянство в выборе одностороннего и двухстороннего критерия. Приходится догадываться, что односторонний тест сделан чтобы подчеркнуть, что стандартное отклонение в экспериментальной группе значительно меньше чем в контрольной группе.
4. В работе встречаются отдельные грамматические ошибки и опiski.
5. В работе нет постоянства в использовании единиц измерения энтальпии образования (Джоуль и калория).

Отмеченные недостатки не затрагивают основные результаты, рекомендации и заключения.

Диссертация Ю.А. Фединой представляет целостное исследование, проведенное в соответствии с актуальными тенденциями физической химии на современном теоретическом уровне. Во время осуществления поставленных целей автором было продемонстрировано глубокое знание методов статистического анализа, основ множественной линейной регрессии и матричной алгебры. В работе получены QSPR - модели для строго определенной группы молекул, многие из которых не синтезированы. Она прошла апробацию на конференциях различного уровня, ее содержание отражено в публикациях и автореферате. Выводы логичны и следуют из представленного материала и его обсуждения.

Диссертационная работа Фединой Юлии Алексеевны является законченной научно квалификационной работой, вносящей вклад в развитие физической химии углеводов. Диссертации присущи актуальностью, научная новизна, практическая значимость, обоснованность заключения и достоверность полученных результатов что соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, и п. 1 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. В связи с вышеуказанным считаю, что автор рассматриваемой работы Федина Юлия Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04),
старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник лаборатории
термодинамики высокоэнергетических систем
ФГБУН Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

Мирошниченко Евгений Александрович

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4.
Тел. 8(495) 939-7463
8(915)474-6040
Email: eamir02@mail.ru
25.05.2017



Собственноручную подпись
сотрудника Е.А. Мирошниченко
удостоверяю
Секретарь Е.А. Мир