

На правах рукописи



Ахметьянова Альбина Ильшатовна

**ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД МОДЕЛИРОВАНИЯ
ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена на кафедре математического моделирования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент, **Исмагилова Альбина Сабирьяновна**

Официальные оппоненты: **Туровцев Владимир Владимирович**, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой медицинской биофизики
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации,

Миненков Юрий Валерьевич, кандидат химических наук (PhD), ведущий научный сотрудник отдела кинетики и катализа, руководитель группы квантово-химических расчетов (0201)
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук (ФИЦ ХФ РАН) Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Ведущая организация: Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа.

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.04 на базе Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: ismagilovaas@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., доцент



А.С. Исмагилова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка и применение методов вычислительной квантовой химии для моделирования и прогнозирования физико-химических свойств новых материалов является важной и актуальной задачей физической химии.

Проведение экспериментов для нахождения энергетических характеристик химических соединений, как правило, является довольно затруднительным, дорогостоящим, сложным в исполнении. Для этого необходимо выполнение множества условий, которые трудно реализуемы.

Для решения данного вопроса актуальны теоретические методы оценки энтальпии образования, наиболее точные – композитные методы квантовой химии. Однако для большинства химических соединений, композитные методы расчета требуют значительных затрат компьютерных и временных ресурсов. Один из наиболее рациональных способов сокращения ресурсоемкости вычислений – использование концепции изодесмичности. Анализ квантово-химических методов определения термодинамических характеристик органических соединений показал, что наиболее надежным является метод сравнительного расчета, основанный на использовании гомодесмотических реакций.

Гомодесмотическими реакциями (ГДР) называют такие формальные химические реакции превращения «реагентов» в «продукты», строение которых обеспечивает выполнение ряда балансов: материального, связевого, изогирического, группового. Материальный баланс требуется для сохранения числа атомов каждого типа в гомодесмотических реакциях и его выход, связевой баланс – для сохранения числа связей каждого типа, изогирический баланс – для сохранения числа неспаренных электронов и неподеленных электронных пар, групповой баланс – для сохранения числа групп каждого типа. Следовательно, идеальная ГДР представляет собой термонейтральный процесс, т.е. выполняется энергетический баланс.

Гомодесмотический алгоритм предполагает сравнительный термодинамический анализ энергетики исследуемых соединений, т.е. для проведения такого анализа необходима априорная информация об энергетических величинах соединений сравнения, полученная либо экспериментально, либо с помощью очень надежных теоретических вычислений, доступных только для очень малых молекул.

Действительно, в общем случае для произвольного химического соединения, существует неоднозначность в выборе ГДР. Определение базиса ГДР, – полного независимого набора, – позволяет осуществлять независимые оценки, контролировать воспроизводимость результатов и повышать надежность теоретического определения стандартной энтальпии образования химического соединения. Тем самым возникает задача построения базиса ГДР, разработка математического и программного обеспечения.

При решении данных задач целесообразным является применение аппарата теории графов. Теоретико-графовая интерпретация органических соединений позволяет сконструировать базис ГДР.

Декомпозиция графа химического соединения всевозможными способами позволяет определить базис ГДР, в которых воспроизводится и дальнейшее окружение, что позволяет изучать валентные и невалентные эффекты строения в рамках одной расчетной схемы. Разнообразие базисных ГДР обеспечивает множественность оценок термодинамической величины.

Анализ базисного набора гомодесмотических реакций формирует некоторый блок соединений, энтальпии образования которых взаимосвязаны через комбинации различных ГДР, и представляется более надежным ввиду самосогласованности всех элементов блока.

Предлагаемый теоретико-графовый подход для анализа энергетики органических соединений является новым и оригинальным. Ранее близкие идеи использования матриц

смежности для подбора изодесмических реакций использовал Фиштик, однако в цитируемой работе не обсуждается идея применения такого представления для формирования базисного набора изо- или гомодесмотических процессов.

Цель диссертационной работы – определение базисного набора гомодесмотических реакций для расчета стандартной энтальпии образования органических соединений с применением теоретико-графового подхода.

Задачи исследования:

1) разработка метода конструирования базиса ГДР ациклических и циклических органических соединений на основе теоретико-графовой интерпретации;

2) проектирование реляционной базы данных, содержащей информацию о строении молекул, энергетических характеристиках органических соединений и квантово-химических методах расчета;

3) разработка компьютерной программы конструирования базисного набора ГДР с целью теоретического определения стандартной энтальпии образования органического соединения;

4) апробация теоретико-графового подхода для моделирования базисного набора ГДР с целью расчета стандартной энтальпии образования органических соединений на классах органических соединений: спиртов, газов, азотосодержащих, кислородосодержащих, простых и сложных эфирах.

Научная новизна. Впервые применена теоретико-графовая интерпретация органических соединений, как основа для создания алгоритма конструирования базиса участников гомодесмотических реакций (ГДР).

Главными преимуществами гомодесмотического подхода является повышение достоверности прогноза и возможность критического анализа и отсеивания ненадежных экспериментальных значений энтальпии образования реперных соединений.

Применение аппарата теории графов позволяет автоматизировать процедуру выделения базиса ГДР, что важно для последующего физико-химического анализа самых разнообразных задач молекулярной энергетики органических соединений. В частности, представленный метод может быть применен для расчетов энтальпий образования ациклических и циклических органических соединений, энергий напряжения циклов, разделения энергий невалентных взаимодействий различной природы, энтальпий образования алкильных свободных радикалов и т.д.

Практическая значимость результатов работы. Разработаны универсальные, теоретические методы расчета и прогнозирования свойств химических соединений, которые позволяют произвести независимую оценку энергосодержания вещества, выявить ошибочные данные и, как следствие, точно определить тепловые эффекты химических реакций, что важно для разработки технологических регламентов и осознанного управления химическими процессами.

Теоретико-графовый метод для определения базиса гомодесмотических реакций внедрен в учебную программу кафедры математического моделирования ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Личный вклад автора. Лично автору принадлежат: разработка теоретико-графового алгоритма определения базиса ГДР ациклических и циклических соединений; проведение вычислительных экспериментов; создание программного обеспечения определения базиса ГДР ациклических и циклических соединений, расчета и вывода стандартной энтальпии образования; формирование базы данных для хранения информации об энергетических характеристиках органических соединений и методах их расчета. Автор непосредственно участвовал в постановке целей и задач диссертационной работы, подготовке публикаций, обсуждении результатов и формулировке защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты были апробированы на различных международных и всероссийских конференциях, в том числе: Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019, 2020, 2021); Международные конференции по системам управления, математическому моделированию, автоматизации и энергоэффективности (International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency) SUMMA (Липецк, 2019, 2021, 2022); Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2022); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (Воронеж, 2020); XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019» (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийские научно-практические конференции с международным участием «Математика и междисциплинарные исследования» (Пермь, 2017, 2018, 2019, 2020); Международная конференция «Уфимская осенняя математическая школа» (Уфа, 2019, 2022); Международные молодежные научно-практические конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Уфа, 2017, 2019, 2021); Международная конференция «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2018); Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017); Международная конференция «Современная математика и ее приложения» (Уфа, 2017); III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017) и других.

Связь с научными программами:

Грант Российского фонда фундаментальных исследований 2018-2020 (грант № 18-07-00584 А) «Создание математического и программного обеспечения для оценки молекулярной энергетики химических соединений».

Грант Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (Приказ Министерства образования и науки Республики Башкортостан № 2449 от 10.12.2021 г.).

Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Естественные науки» (Уфа, 2019).

Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Математические науки» (Уфа, 2020).

Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Математические науки» (Уфа, 2022).

Государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

Результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах кафедры математического моделирования ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Института нефтехимии и катализа, а также Уфимского института химии – обособленных структурных подразделений Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 43 научные публикации, из которых 13 – это научные статьи, в том числе: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 2 статьи в отечественном издании, которое входит в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI), 5 статей в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 статьи в журналах, входящих в РИНЦ; а также 5

свидетельств о регистрации электронных ресурсов, 25 работ в трудах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Материалы диссертации изложены на 176 страницах машинописного текста, включающего 46 рисунков и 22 таблицы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и литературы из 157 наименований и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена обзору литературных источников результатов других авторов, использующих гомодесмотический подход в своих исследованиях. А также изодесмотического подхода, который был предшественником гомодесмотического. Кроме того, проанализированы существующие инструментальные средства и программные решения для моделирования ГДР химических соединений.

Во второй главе был разработан и описан алгоритм конструирования базиса ГДР для ациклических органических соединений. Проведен вычислительный эксперимент для определения стандартной энтальпии образования молекул бутанамида, бутанола и 3-метилпентана.

В общем случае для произвольного химического соединения существует неоднозначность в выборе гомодесмотических реакций (ГДР). Определение всех базисных (независимых) ГДР позволяет осуществлять независимые оценки $\Delta_f H^0$, контролировать воспроизводимость результатов и тем самым повышать надежность теоретического определения стандартной энтальпии образования химического соединения.

Использование методов теории графов позволяет автоматизировать процедуру выделения базиса, получить наглядную геометрическую интерпретацию базиса, что важно для последующего физико-химического анализа.

Каждое ациклическое органическое соединение всегда можно представить в виде специального класса графов – дерева: вершинами дерева химического соединения являются атомы, составляющие молекулу, ребрами, соединяющими соответствующие вершины дерева химической реакции, являются связи между атомами.

Инструменты теории графов могут быть полезны при поиске количественных соотношений «структура-свойство», и, кроме того, в решении теоретико-графовых и комбинаторно-алгебраических вопросов, образующихся в процессе сбора, хранения и обработки данных согласно структуре и свойствам веществ. Соединение интерпретируется в виде молекулярного графа. В молекулярном графе вершины соответствуют атомам, а ребра – химическим связям.

Для получения базисного набора ГДР применен модифицированный подход разделения групп по Бенсону. Исследуемое органическое соединение может быть представлено в виде соответствующего набора внутренних и концевых термодинамических групп. В данной реакции разделения групп выполняются материальный, связевой, изогирический, групповой балансы. И, как следствие, выполняется энергетический баланс.

Математическая модель алгоритма представляется в виде атомной матрицы, матрицы связей и матрицы групп.

Атомная матрица – матрица $\|a_{ij}\|$ ($1 \leq i \leq M, 1 \leq j \leq L$) размера $M \times L$, где M – число различных простых и сложных¹ атомов, L – различные типы атомов, элемент матрицы равен количеству атомов типа j в i -й группе. Другими словами, атомная матрица представляет собой матрицу смежности вершин графа, вершинами которого являются атомы, а ребрами – связи между атомами.

Матрица связей – матрица $\|b_{ig}\|$ ($1 \leq i \leq M, 1 \leq g \leq T$) размера $M \times T$, где M – число различных простых и сложных атомов, T – различные типы связей исследуемого соединения, элемент матрицы характеризует количество g -й связи в i -й группе. Другими словами, матрица связей представляет собой матрицу смежности ребер графа, вершинами которого являются атомы, а ребрами – связи между атомами.

Матрица групп – матрица $\|c_{ik}\|$ ($1 \leq i \leq M, 1 \leq k \leq N$) размера $M \times N$, где M – число различных простых и сложных групп, N – различные типы простых групп, элемент матрицы указывает на количество простых групп типа k в i -й группе. Другими словами, матрица групп представляет собой матрицу смежности вершин графа, вершинами которого являются группы.

Разработан алгоритм конструирования базиса ГДР:

1. Выявить все возможные комбинации внутренних групп, образующих органическое соединение. Под комбинацией внутренних групп будем понимать сумму сочетаний внутренних групп, взятых по N соседних групп из M ($N < M$), образующих химическое соединение. Каждое такое сочетание представляет собой независимые (отличные друг от друга) подграфы молекулярного графа.

2. Для каждого слагаемого подобрать концевые группы из тех, что присутствуют в исходном химическом соединении или получить «новую», путем замены лиганда на атом водорода в смежной простой внутренней группе. Сформировать правые части ГДР.

3. Для определения реагента (реагентов) для исходного химического соединения учесть групповой состав продуктов правой части ГДР. Реагенты составляются из концевых групп, входящих в продукты. Проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР, согласно групповому балансу для сохранения числа групп (внутренних и концевых) каждого типа.

Для ациклического соединения бутанамида PrCONH_2 существует три типа внутренних (V_{01} , V_{08} и V_{23}) и два типа концевых (K_{01} и K_{14}) термохимических групп, которые содержат пять типов химических связей: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ (рис. 1).

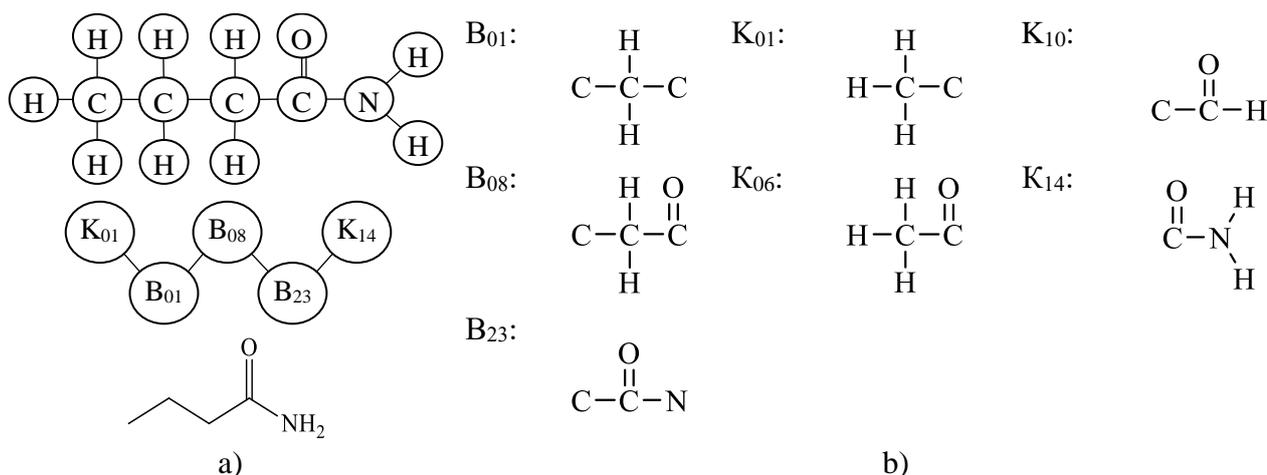


Рисунок 1 – а) Молекула бутанамида PrCONH_2 ; Групповой состав и структурная формула молекулы; б) Концевые группы K_{01} , K_{06} , K_{10} и K_{14} ; внутренние группы V_{01} , V_{08} и V_{23}

Существуют три возможных декомпозиции молекулы бутанамида PrCONH_2 (рис. 2).

¹ В случае двойной $\text{C}=\text{C}$ или тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связей

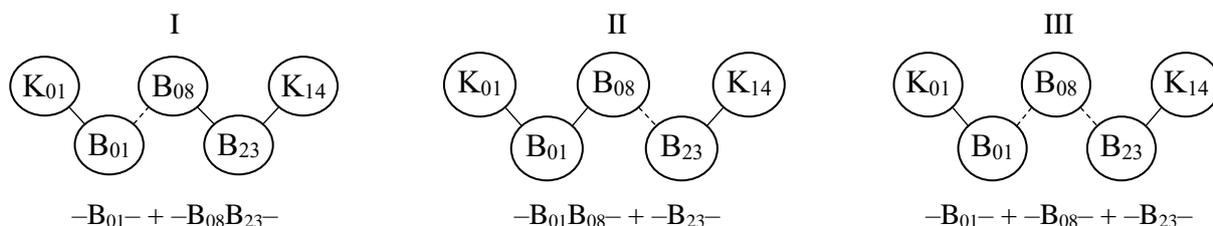


Рисунок 2 – Декомпозиция молекулы бутанамида PrCONH_2

Количество всех гомодесмических реакций рассчитывается по формуле:

$$K = 2^N - 1, \quad (1)$$

где N – количество связей между внутренними группами.

К каждому слагаемому комбинации необходимо подобрать подходящие концевые группы. В случае если среди концевых групп исходного соединения нет подходящих, необходимо получить «новую» концевую группу заменой лиганда на атом водорода (H) в смежной простой внутренней группе (рис. 3).

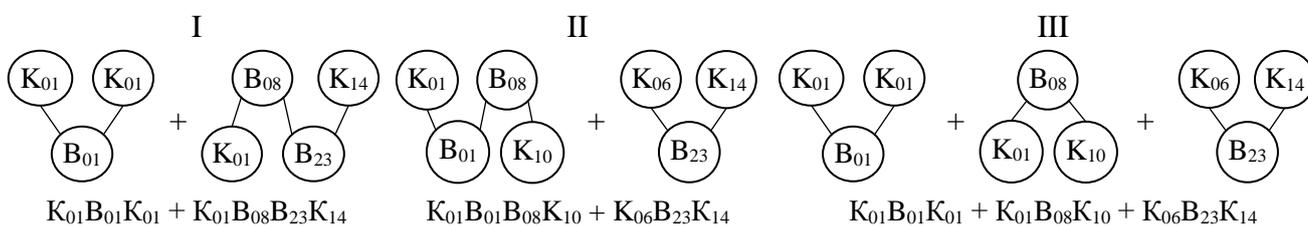


Рисунок 3 – Правые части гомодесмотических реакций

Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагенты для исследуемого органического соединения (рис. 4).

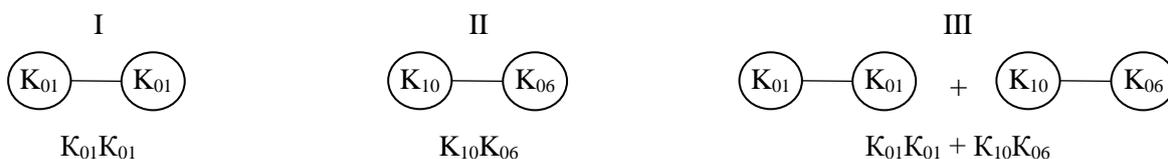


Рисунок 4 – Реагенты ГДР молекулы бутанамида

Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагенты для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР.

Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР. В данном примере стехиометрические коэффициенты равны единице.

Расчет тепловых эффектов производится по формуле:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta_f H_{\text{продуктов}} - \sum \Delta_f H_{\text{реагентов}}, \quad (2)$$

Энтальпия образования рассчитывается по формуле:

$$\Delta_f H^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{продуктов}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{реагентов}}, \quad (3)$$

Стандартное отклонение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

Результаты расчетов стандартной энтальпии образования бутанамида PrCONH_2 приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования бутанамида PrCONH₂

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект		Энтальпия образования	
	G3	G4	G3	G4
PrCONH ₂ + C ₂ H ₆ → C ₃ H ₈ + EtCONH ₂	0,3	0,2	-279,9	-279,8
PrCONH ₂ + MeCHO → PrCHO + MeCONH ₂	0,5	0,1	-279,9	-279,5
PrCONH ₂ + C ₂ H ₆ + MeCHO → C ₃ H ₈ + EtCHO + MeCONH ₂	0,2	-0,3	-277,2	-276,7
Среднее значение			-279,0	-278,7
Стандартное отклонение			1,5	1,7
Эксперимент			-279,17	-279,17

Среднее значение стандартной энтальпии образования бутанамида, полученное по методу G3 равно -279,0 кДж/моль; по методу G4 – равно -278,7 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 1,6 кДж/моль и 1,7 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты соответствуют термодинамической точности.

В третьей главе был разработан и описан алгоритм конструирования ГДР для циклических органических соединений. Проведен вычислительный эксперимент расчета стандартной энтальпии образования для следующих циклических молекул: оксетана, 1,4-диоксана, пирролидина, 3-метилциклопентена, 1-метилциклопентена, 4-метилциклопентена, транс-1,3-диметилциклобутана и цис-1,3-диметилциклобутана. Кроме того, для оценки стандартной энтальпии образования циклических соединений, были вычислены стандартные энтальпии образования всех участников ГДР, для которых экспериментальные значения отсутствуют в двух базах данных «Национальный институт стандартов и технологий (NIST)» и «Активные термодинамические таблицы (АТСТ)»: метилэтилэфир триметиленгликоль, 2-(2-метоксиэтокси)-этанол, 2,2-оксибис-этанол, 1-этокси-2-метокси-этан, 2-этокси-этанол, N-пропил-1-пропанамин, N-этил-1-бутанамин, C₅H₁₄N₂, N-этил-1-пропанамин, N-этил-этиламин, 1,4-бутилдиамин, C₄H₁₁N, N-метил-1-бутиламин, N-метил-этиламин, 4-метил-2,6-октадиен, C₉H₁₆, 2-метил-3-гептен, 3-метилгепт-3-ен, 3-метил-1-пентен, C₈H₁₄, 2-метил-3-гексен, 4-метил-2-пентен, 4-метил-2-гексен, C₉H₁₆, 2 метил-4-гептен, 2-метил-3-гексен, 4-метил-1,6-гептадиен, 3-метил-3-гептен, 4-метилгепт-3-ен, 7-метил-1,6-октадиен, 1,6-гептадиен, 3-метил-2-гексен, 2-метил-2-гексен, 2-метил-2-пентен, 3-метил-3-гексен.

Следует отметить, что алгоритм конструирования базиса ГДР может быть применен как для ациклических, так и для циклических соединений, однако в ряде случаев у циклических соединений может не быть концевых групп.

Алгоритм конструирования базиса гомодесмотических реакций для циклических органических соединений (ГДР):

- 1) определение всевозможных комбинаций внутренних и сложных внутренних групп;
- 2) разрыв цикла в циклическом соединении (или циклов, поочередно);
- 3) получение продуктов ГДР путем добавления к каждому слагаемому комбинации подходящих концевых групп. В случае если среди концевых групп исходного соединения нет подходящих, необходимо получить «новую» концевую группу заменой лиганда на атом водорода (H) в смежной простой внутренней группе;
- 4) определение реагентов для исходного соединения с учетом группового баланса и вычисление стехиометрических коэффициентов ГДР.

Алгоритм конструирования ГДР проиллюстрируем на молекуле 3-метилциклопентена C₆H₁₀. Соединение представляется в виде четырех внутренних и одной концевой термодинамических групп. Групповой состав и молекулярный граф исследуемого соединения представлены на рисунке 5. Типы связей в данной молекуле: C=C, C-C и C-H.

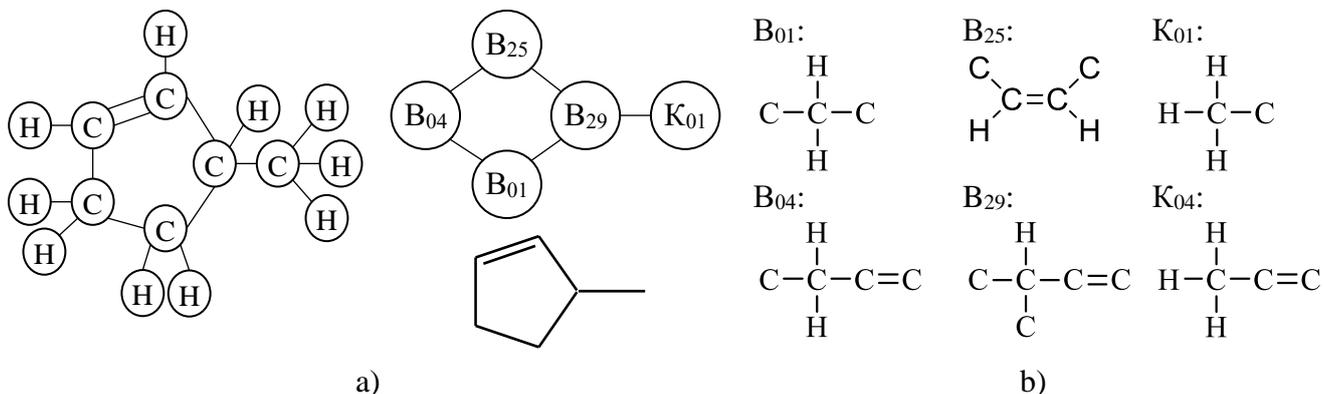


Рисунок 5 – а) Молекула 3-метилциклопентена; Групповой состав и структурная формула молекулы; б) Внутренние группы B_{01} , B_{04} , B_{25} , B_{29} , концевая группа K_{01}

Согласно формуле (1), для соединения 3-метилциклопентена можно выписать 15 гомодесмотических реакций (рис. 6).

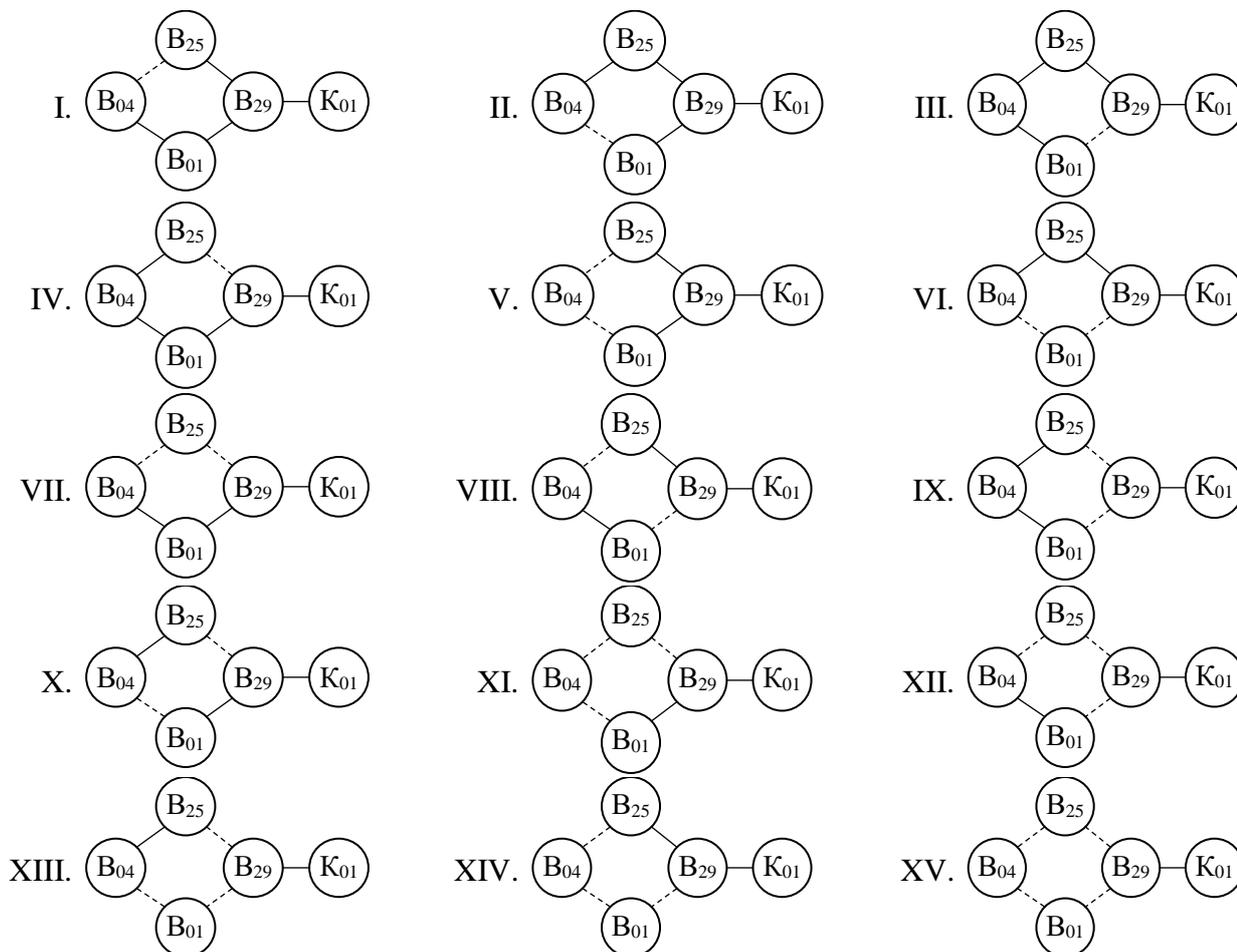


Рисунок 6 – Декомпозиция молекулы 3-метилциклопентена

Результаты расчетов стандартной энтальпии образования ациклической молекулы бутанамида $PrCONH_2$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования молекулы 3-метилциклопентена

№	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1.		-23,4	-23,8	8,6*	9,1*
2.		-23,6	-24,2	8,1*	8,6*
3.		-25,1	-26,0	8,6*	9,1*
4.		-25,9	-26,6	8,1*	8,6*
5.		-23,9	-24,7	11,0	11,8
6.		-24,5	-25,0	8,2*	8,8*
7.		-22,2	-22,7	8,1*	8,6*
8.		-23,9	-24,6	8,1*	8,6*
9.		-24,1	-24,9	8,3*	8,9*
10.		-25,1	-25,7	8,0*	8,5*
11.		-22,9	-23,4	8,8	9,3
12.		-23,5	-24,1	8,3	8,9
13.		-24,1	-24,6	8,0*	8,5*
14.		-23,1	-23,8	8,0*	8,5*
15.		-22,4	-22,9	8,0	8,5
	Среднее значение			9,04	9,62
	Стандартное отклонение			1,2	1,3
	Эксперимент			9,67	9,67

Среднее значение стандартных энтальпий при расчете методом G3 получилось равным - 8,41 кДж/моль, а при методе G4 - 8,96 кДж/моль. Стандартное отклонение получилось меньше 1 ккал/моль, что соответствует термодинамической точности.

В четвертой главе разработан математический метод определения базиса ГДР. Разработано программное обеспечение, включающее в себя компьютерную программу и базу данных, реализующее предложенный метод. Проведенный сравнительный анализ примененных квантово-химических методов расчета стандартной энтальпии образования органических соединений позволил выявить, что ациклические соединения малочувствительны к уровню сложности квантово-химических приближений. Создана база данных, необходимая для расчета структуры и состава, а также энергетических свойств химического соединения, хранится в реляционной базе данных. Рассчитаны стандартные энтальпии образования около 200 органических соединений и всех реперных структур с помощью композитных методов G3 и G4, что позволило вычислить тепловые эффекты всех ГДР.

* Расчетные данные

Алгоритм конструирования базиса ГДР состоит из следующих шагов:

Шаг 1: Считывание информации из базы данных. Эта информация состоит из матриц смежности (атомной матрицы, матрицы связей), и группового состава соединения (матрицы групп);

Шаг 2: Подсчет количества единиц z в матрице смежности и определение их местоположения в матрице;

Шаг 3: Получение различных вариантов матриц смежности путем последовательного обнуления единиц в матрице. Обнуление единиц на основе алгоритма выделения z единиц m ;

Шаг 4: Расширение матрицы смежности за счет присоединения концевых групп;

Шаг 5: Выбор подходящих концевых групп из базы данных и получение правых частей ГДР;

Шаг 6: Инициализация правых частей полученных реакций из базы данных;

Шаг 7: Расчет тепловых эффектов и энтальпий образования всех полученных соединений.

Опишем работу алгоритма программы на примере молекулы 3-метиленициклопентена C_6H_{10} . Концевой группой в данном соединении является K_{01} . Для подбора слагаемых нам необходимо будет, в соответствии алгоритмом, получить новые концевые группы заменой лиганда на атом водорода в смежной внутренней группе (рис. 7).

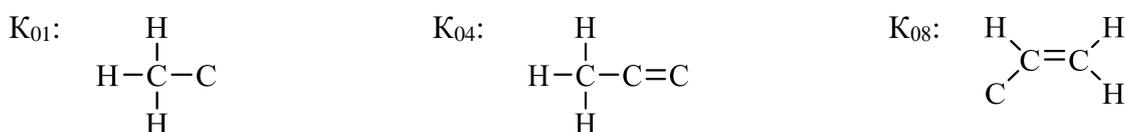


Рисунок 7 – Концевые группы K_{01} , K_{04} , K_{08}

Шаг 1: Для работы программы необходимо заполнить матрицу смежности групп, соответствующую графу молекулы 3-метиленициклопентена C_6H_{10} (рис. 8).

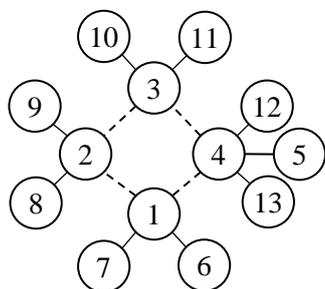
		1	2	3	4	5
		V_{01}	V_{04}	V_{25}	V_{29}	K_{01}
1	V_{01}	0	1	0	1	0
2	V_{04}	1	0	1	0	0
3	V_{25}	0	1	0	1	0
4	V_{29}	1	0	1	0	1
5	K_{01}	0	0	0	1	0

Рисунок 8 – Матрица смежности и граф группового состава молекулы 3-метиленициклопентана

Шаг 2: Происходит подсчет количества единиц z в матрице смежности групп и определение их местоположения в матрице.

Шаг 3: Получение различных вариантов матриц смежности путем последовательного обнуления единиц в матрице. Другими словами, получить все возможные варианты разрывов связей по исследуемому соединению (рис. 6). Из рисунка 6 видно, что существует 15 гомодесмотических реакций.

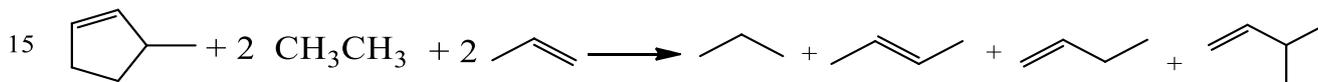
Шаг 4. Происходит расширение матрицы смежности за счет присоединения концевых групп. Разберем этот этап на примере пятнадцатого разрыва всех связей между группами в молекуле 3-метиленициклопентена. Концевую группу программа выбирает на основании вида центрального атома внутренней группы, с которой был произведен разрыв. Подходящими концевыми группами в данном случае стали группы K_{01} и K_{04} . Когда концевые группы подобраны, происходит расширение матрицы смежности для измененных графов. Расширенной матрицей смежности групп является матрица, полученная с помощью добавления строк и столбцов, соответствующих добавленным концевым группам модифицированного графа (рис. 9).



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		B ₀₁	B ₀₄	B ₂₅	B ₂₉	K ₀₁	K ₀₁	K ₀₁	K ₀₁	K ₀₈	K ₀₄	K ₀₄	K ₀₁	K ₀₈
1	B ₀₁	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
2	B ₀₄	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
3	B ₂₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
4	B ₂₉	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1
5	K ₀₁	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	K ₀₁	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	K ₀₁	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	K ₀₁	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	K ₀₈	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	K ₀₄	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	K ₀₄	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	K ₀₁	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	K ₀₈	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Рисунок 9 – Модифицированный граф и соответствующая расширенная матрица смежности

Шаг 5: Подбор соответствующих концевых групп для тех внутренних групп, между которыми произошел разрыв связи и получение правых частей ГДР. Подробнее разберем на пятнадцатом варианте разрывов связей, где произошел разрыв всех четырех связей между внутренними группами.



На рисунке 10 приведено соответствие структур и скелетов.

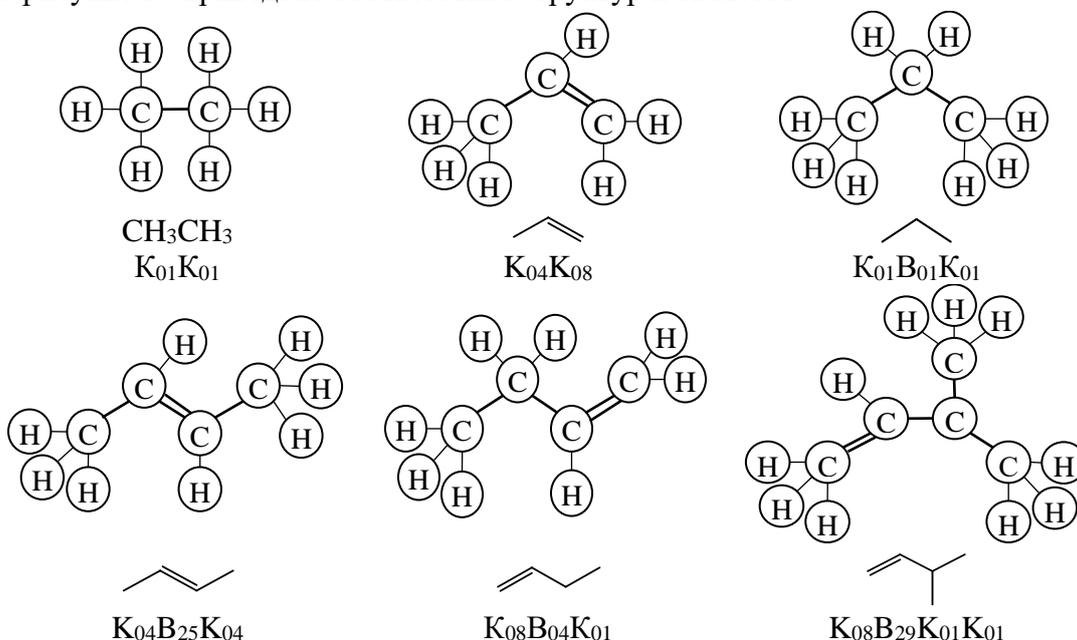


Рисунок 10 – Соответствие структур и скелетов 15-ому варианту разрывов связей молекулы 3-метилциклопентена

Шаг 6: Инициализация правых частей полученных реакций из базы данных. Требуется выделить в полученном графе подграфы (связные) или же из расширенной матрицы смежности выделить отдельные подматрицы, соответствующие подграфам. Компоненты связности в исследуемом графе – это разбиение вершин графа на несколько групп таким образом, что внутри

одной выделенной группы можно дойти от одной вершины до любой другой, а между разными группами – пути не существует. Разделение матрицы на подматрицы идентично появлению новых соединений – правых частей ГДР. Матрица разбивается на подматрицы с использованием алгоритма на основе метода Depth-First Search (DFS). Стратегия поиска в глубину заключается в том, что необходимо идти «вглубь» графа, который соответствует полученному новому соединению. Обходя граф в глубину, метод DFS дает возможность определить вершины, достигаемые из выбранной. Механизм поиска базируется на рекурсивном методе, т.е. перебираются все ребра, которые могут исходить из рассматриваемой вершины. Если какое-то ребро направляется в вершину, ранее еще не рассмотренную, тогда будет запущен механизм уже от новой вершины, еще не рассмотренной, а после будет возврат и продолжение перебора ребер. Возврат будет осуществлен в случае, если в рассматриваемой вершине не останется таких ребер, которые будут вести в нерассмотренную вершину. Если такой механизм поиска в глубину пройден, но остались какие-то нерассмотренные вершины, тогда следует запустить поиск заново от одной из нерассмотренных вершин.

Рассмотрим данный механизм поиска на графе пятнадцатого варианта разрывов связей, представленный на рисунке 9. Механизм поиска запускается со строки, которая соответствует вершине графа.

1) Первоначально происходит проверка первой строки – вершины. По матрице смежности из рисунка 9 мы можем видеть, что первая вершина – внутренняя группа V_{01} соединяется с шестой вершиной, а из шестой вершины есть ребро, которое приводит нас обратно в первую вершину. Таким образом, мы возвращаемся в первую вершину и проверяем другие ребра, исходящие из данной вершины. Обнаружено, что из первой вершины существует ребро, приводящее в седьмую вершину, а седьмая вершина соединяется только с первой вершиной. Повторно проверено и получено, что из первой вершины ведут только два ребра, направленных к шестой и седьмой вершинам, т.е. $1 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 7$, $7 \rightarrow 1$. Следовательно, получена компонента связности модифицированного графа с первой, пятой и шестой вершинами.

2) На втором этапе механизм поиска запускается по второй строке – вершине V_{04} . Из выбранной вершины также имеется два ребра. Которые приводят к восьмой и девятой вершинам (концевые группы K_{01} и K_{08} соответственно). А восьмая и девятая вершины, в свою очередь, соединяются лишь со второй вершиной, т.е. $2 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 9$, $9 \rightarrow 2$. Это означает, что получена уже вторая компонента связности модифицированного графа со второй, восьмой и девятой вершинами.

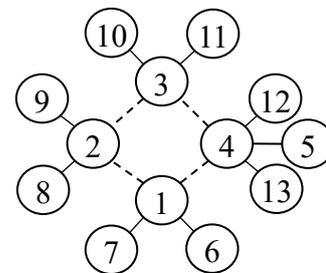
3) Следующим этапом рассмотрена третья строка - вершина V_{25} . Из этой вершины исходящие ребра приводят в десятую и одиннадцатую вершины (K_{01} и K_{04}). Данные вершины соединяются только с третьей вершиной, т.е. $3 \rightarrow 10$, $10 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 11$, $11 \rightarrow 3$. Итак, третья компонента связности модифицированного графа с третьей, десятой и одиннадцатой вершинами.

4) Наконец, четвертая строка – вершина V_{29} . Из данной вершины исходящие ребра приводят в пятую, двенадцатую и тринадцатую вершины (K_{01} , K_{01} и K_{08}). Они соединяются только с четвертой вершиной, т.е. $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 12$, $12 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 13$, $13 \rightarrow 4$. Получена четвертая компонента связности модифицированного графа с четвертой, пятой, двенадцатой и тринадцатой вершинами.

После окончания механизма поиска по четвертой вершине, алгоритм по поиску компонент связности будет завершен, т.к. достижимы все вершины графа. По итогам выполнения алгоритма из модифицированного графа выделены четыре компонента связности, которые представлены на рисунке 11. Из данной матрицы получаются четыре различные подматрицы матрицы смежности графа исследуемого соединения, содержащие соответственно строки и столбцы (V_{01}, K_{01}, K_{01}), (V_{04}, K_{01}, K_{08}), (V_{25}, K_{01}, K_{04}), ($V_{29}, K_{01}, K_{01}, K_{08}$) (рис. 11).

		1	6	7
		B ₀₁	K ₀₁	K ₀₁
1	B ₀₁	0	1	1
6	K ₀₁	1	0	0
7	K ₀₁	1	0	0

		3	10	11
		B ₂₅	K ₀₁	K ₀₄
3	B ₂₅	0	1	1
10	K ₀₁	1	0	0
11	K ₀₄	1	0	0



		2	8	9
		B ₀₄	K ₀₁	K ₀₈
2	B ₀₄	0	1	1
8	K ₀₁	1	0	0
9	K ₀₈	1	0	0

		4	5	12	13
		B ₂₉	K ₀₁	K ₀₁	K ₀₈
4	B ₀₄	0	1	1	1
5	K ₀₁	1	0	0	0
12	K ₀₁	1	0	0	0
13	K ₀₈	1	0	0	0

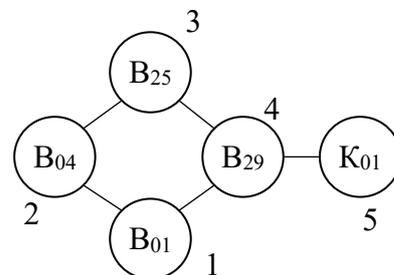


Рисунок 11 – Подматрицы матрицы смежности графа исследуемого соединения

В соответствии с формулой (1) всего получено 15 ГДР и соответственно расширенных матриц. Расширенные матрицы, которые были получены, хранятся в переменной «*tipe*» массив. С помощью «*local*» переменной *matr_new2* в процедуру *FindSubMatrix* передается одна из этих матриц, а так как мы рассматриваем пятнадцатую ГДР, то ей соответствует матрица, представленная на рисунке 9. Для молекулы 3-метилциклопентена *Kgg* содержит в себе следующие внутренние и концевые группы: B₂₉, B₂₅, B₀₄, B₀₁, K₀₁, K₀₄, K₀₈. Итогом исполнения вышеописанной процедуры является информация о полученных подматрицах.

Алгоритм DFS действует рекурсивно, при каждом вызове процедуры, программа контролирует на связывание вершин и пометку о непосещении вершины. Если проверочное условие выполняется, тогда программа отмечает и запоминает пройденную вершину. Процедура выполняется до того, пока выполнены указанные условия. Затем в *procedure FindSubMatrix* передается перечень вершин, которые образуют цепочку соединений.

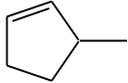
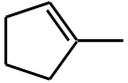
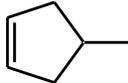
Программа инициализирует сконструированные ГДР: определяет продукты и реагенты, исходя из строения молекул и состава групп, их энергетические характеристики (а именно определяет их названия, используя созданные нами базы данных. В случае отсутствия, какого-либо соединения в базе данных, программа отображает соединение как последовательность внутренних и концевых групп (например, B₀₄K₀₁K₀₄). После того, как получен базис гомодесмотических реакций, программа выполняет расчёт тепловых эффектов и энтальпий образования. В случае, если по полученной правой части ГДР отсутствуют экспериментальные данные, необходимо ввести данное соединение в базу данных и запустить приложение для расчета энтальпии образования данного соединения. Полученное значение ввести в качестве экспериментального. При расчете энтальпии образования молекулы 3-метилциклопентена по экспериментальным данным правых частей ГДР информации недостаточно. Каждое из таких соединений было введено в базу данных и по ним программа рассчитала энтальпии образования.

Шаг 7: Расчет тепловых эффектов и энтальпий образования всех полученных соединений, производится на основе формул (2) и (3).

После заполнения таблиц, программа получает все возможные разрывы химических связей между внутренними группами для исследуемого органического соединения.

В таблице 3 представлены результаты расчетов по трем молекулам, содержащим двойную связь между молекулами углерода.

Таблица 3 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования молекул 3-метилциклопентена, 1-метилциклопентена, 4-метилциклопентена

Значения	3-метилциклопентен		1-метилциклопентен		4-метилциклопентен	
						
	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G3)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G4)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G3)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G4)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G3)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль (G4)
Среднее значение	8,41	8,96	-6,6	-6,1	4,7	5,0
Стандартное отклонение	0,76	0,81	1,01	0,97	0,32	0,27
Эксперимент	9,67	9,67	-4,39	-4,39	15,0	15,0

Как видно из таблицы 3, среднее значение стандартных энтальпий образования 1-метилциклопентена при расчете методом G3 получилось равным -6,6 кДж/моль, а при методе G4 -6,1 кДж/моль. А стандартное отклонение получилось меньше 1 ккал/моль, что соответствует термодинамической точности.

В ходе проведения расчетов было обнаружено, что экспериментальное значение стандартной энтальпии образования молекулы 3-гексена $-49,3 \pm 1,0$ кДж/моль, полученное учеными Рождерсом Д.У. и Круксом Э.Л. в 1987 году является ошибочным.

Экспериментальное значение стандартной энтальпии образования 3-метилциклопентана 9,67 кДж/моль получено в 1982 году учеными Алиндером Н.Л. и Додзюком Х.. В 1979 году учеными Фуксом Р. и Пикоком Л.А. $7,36 \pm 0,71$ кДж/моль и в 1961 году учеными А. Лаббауфом и Ф.Д. Россини $8,0 \pm 2,0$.

Экспериментальное значение стандартной энтальпии образования 4-метилциклопентена $15,0 \pm 2,0$ кДж/моль получено в 1961 году учеными А. Лаббауфом и Ф.Д. Россини. Исходя из вышеприведенных расчетов эти данные являются ошибочными. Стандартная энтальпия образования 4-метилциклопентена, полученное при помощи квантово-химического метода G3 равно 4,7 кДж/моль, а по методу G4 – 5,0 кДж/моль. Стандартные отклонения соответствуют термодинамической точности.

В программе имеется возможность добавления нового соединения, для этого нужно будет указать обозначение нововведенного соединения, групповой состав его и заполнить матрицу смежности.

Если при добавлении нового соединения оказывается, что в предложенном списке нет необходимой группы, то пользователю нужно добавить новую группу (концевую или внутреннюю).

После ввода какого-либо нового соединения необходимо будет ввести экспериментальные значения энтальпии и данных, полученные с помощью квантово-химических методов. Имеется возможность добавления нового квантово-химического метода.

При любом нажатии кнопки «сохранить» пользователь получает подтверждение внесенного изменения.

В конце выполнения программы получаем на выводе базис гомодесмических реакций и независимые оценки энтальпии образования исследуемого органического соединения. Кроме того, рассчитывается среднее значение выходных результатов для создания, а также отклонение среднего и представляется экспериментальное значение сгенерированных значений. Все результаты отображаются в главном окне программы.

Предлагаемый подход определения базиса ГДР при помощи алгоритма DFS повышает надежность термодинамических оценок и проясняет термодинамическую картину широкого набора органических соединений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ физико-химических и термодинамических свойств органических соединений, позволил сделать вывод, что гомодесмотический метод определения невалентных эффектов для органических соединений можно рассматривать в качестве альтернативы дорогостоящим и затратным по времени экспериментальным методам. Исследование известного массива экспериментальных данных по энтальпиям образования органических соединений позволило сформировать репрезентативный набор соединений для дальнейшего анализа энергетических характеристик.

2. Предложенная теоретико-графовая интерпретация и разработанный метод конструирования всевозможных ГДР является принципиально новым решением задач определения термодинамических свойств органических соединений. Большинство имеющихся данных ряда исследуемых структур, показало высокую степень сходимости расчетных и экспериментальных данных. В то же время, данный подход позволил выявить ошибочные данные и, как следствие, точно определить стандартную энтальпию образования органических соединений, что важно для разработки технологических регламентов и осознанного управления химическими процессами.

3. Проведенный сравнительный анализ примененных квантово-химических методов расчета стандартной энтальпии образования органических соединений позволил выявить, что ациклические соединения малочувствительны к уровню сложности квантово-химических приближений. Квантово-химические методы B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ дают достаточно отдаленную информацию и являются недостаточно точными для того, чтобы применять их для циклических органических соединений. Таким образом, для циклических соединений применены квантово-химические методы более высокой точности G3 и G4 для оценки стандартной энтальпии образования.

4. Гомодесмотический метод, реализованный в программном коде, позволяет повысить эффективность теоретического расчета стандартной энтальпии образования органического соединения. Спроектирована реляционная база данных, содержащая информацию о строении молекул, энергетических характеристиках репрезентативного набора органических соединений и квантово-химических методах расчета, пополнение которой предусмотрено программным кодом. Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования в различных квантово-химических приближениях для органических соединений, представляющих классы спиртов, простых и сложных эфиров, карбонильных соединений, алканов, алкинов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации

1. Бурцева Е.С. Гомодесмический метод определения невалентных эффектов в ряду производных циклопропана / Е.С. Бурцева, **А.И. Ахметьянова**, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. – № 4. – С. 946-952.
2. Ахметшина Е.С. Гомодесмотический метод определения энтальпий образования свободных радикалов I. Первичные алкильные радикалы / Е.С. Ахметшина, **А.И. Ахметьянова**, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – № 4. – С. 731-736.

Статьи в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI)

3. Хурсан С.Л. Конструирование полного набора гомодесмических реакций с использованием метода Depth-First Search / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, Ф.Т. Зиганшина, **А.И. Ахметьянова** // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 7. – С. 1059-1067. (Khursan S.L. Constructing a Complete Set of Homodesmic Reactions Using the Depth-First Search Procedure / S.L. Khursan, A.S. Ismagilova, F.T. Ziganshina, A.I. Akhmetyanova // Russian Journal of Physical Chemistry [Athis link is disabled](#). – 2021. – Т.95. – №7. – С. 1386–1393.)
4. Хурсан С.Л. Определение базиса гомодесмотических реакций циклических органических соединений с использованием теории графов / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, **А.И. Ахметьянова** // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 7. – С. 1076-1085. (Khursan S.L. Determining the Basis of Homodesmotic Reactions of Cyclic Organic Compounds by Means of Graph Theory / S.L. Khursan, A.S. Ismagilova, A.I. Akhmetyanova // Russian journal of physical chemistry A. – 2018. — Т.92. – №7. – С. 1312–1320.)

Статьи в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

5. **Akhmetyanova A.I.** Development and automation of the algorithm for determining the enthalpy of formation for organic compounds / A.I. Akhmetyanova // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1902(1). – С. 012099.
6. **Akhmetyanova A.I.** Mathematical Apparatus for the Construction of Homodesmic Reactions / A.I. Akhmetyanova, F.T. Ziganshina, A.S. Ismagilova // I-st International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency. – 2019. – pp. 69- 72.
7. **Akhmetyanova A.I.** Development and Automation of an Algorithm for Determining the Basis of Homodesmic Reactions / A. Akhmetyanova, A. Ismagilova // 2021 3rd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2021. – pp. 27-31.
8. **Akhmetyanova A.I.** Mathematical modeling of organic compounds on the example of the cyclic compound cyclobutanecarbonitrile /A. Akhmetyanova, A. Ismagilova // 4-th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2022. – pp. 88–91.

9. **Akhmetyanova A.I.** Description of Next-Generation Software and a Historical Overview of the Rise of the Homodesmic Approach / A. Akhmetyanova, A. Kuznetsov // 4-th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2022. – pp. 143-146.

Статьи в журналах, входящих в РИНЦ

10. Зиганшина Ф.Т. Теоретико-графовый метод определения гомодесмических реакций для циклических химических соединений / Ф.Т. Зиганшина, **А.И. Ахметьянова**, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан, А.А. Ахмеров // Системы управления и информационные технологии. – 2018. – № 4 (74). – С. 72-77.
11. Зиганшина Ф.Т. Компьютерное моделирование задачи определения базиса гомодесмических реакций / Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова, **А.И. Ахметьянова**, Е.С. Ахметшина, А.А. Ахмеров // Системы управления и информационные технологии. – 2019. – № 4 (78). – С. 10-15.
12. Зиганшина Ф.Т. Применение алгоритма DFS к гомодесмическому анализу химических соединений / Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова, **А.И. Ахметьянова**, Д.С. Юнусова // Системы управления и информационные технологии. – 2020. – № 4 (82). – С. 47-50.
13. Исмагилова, А.С. Теоретико-графовая интерпретация химических соединений и химических реакций / А.С. Исмагилова, **А.И. Ахметьянова**, С.И. Спивак // Доклады Башкирского университета. – 2016. – Т. 1. – № 1. – С. 36-39.

Свидетельства о регистрации электронных ресурсов

14. Конструирование базиса гомодесмических реакций органических соединений: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Хурсан С.Л., **Ахметьянова А.И.**, Зиганшина Ф.Т., Ахметшина Е.С. // ФСИС (Роспатент) № 2018662274, дата рег. 03.10.2018.
15. Энергетические характеристики ациклических и циклических соединений: свидетельство о государственной регистрации базы данных / Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Хурсан С.Л., **Ахметьянова А.И.**, Зиганшина Ф.Т., Ахметшина Е.С. // ФСИС (Роспатент) № 2018621520, дата рег. 27.09.2018.
16. Теоретический расчет энергетических характеристик органических соединений: свидетельство о государственной регистрации базы данных / Ахмеров А.А., Зиганшина Ф.Т., **Ахметьянова А.И.**, Исмагилова А.С., Юнусов А.А. // ФСИС (Роспатент) № 2020619528, дата рег. 02.09.2020.
17. Энергетические характеристики органических соединений для расчета стандартной энтальпии образования и энергии напряжения циклов: свидетельство о государственной регистрации базы данных / **Ахметьянова А.И.**, Зиганшина Ф.Т., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А. // ФСИС (Роспатент) № 2020621479, дата рег. 02.09.2020.
18. Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С. Программа для теоретического расчета стандартной энтальпии образования: свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2023662135, Дата регистр. 24.08.2023.

Материалы международных конференций

19. **Ахметьянова А.И.** Определение базиса гомодесмических реакций для циклогексана / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Материалы VII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» Часть 1. – Уфа, 2017. – С. 88-92.
20. **Ахметьянова А.И.** Конструирование гомодесмических реакций на примере циклопентана / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Современная математика и ее приложения: материалы Международной научно-практической конференции, 18-20 мая 2017 г., г. Уфа. – Часть I. / отв. ред. С.А. Мустафина. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ. – Стерлитамак, 2017. – С. 137-141.
21. **Akhmetyanova A.I.** Determination of the basis of homodesmic reactions and calculation of enthalpies of education by mathematical methods from the economic view of vision // Материалы XVII Международной конференции «Наука в современном информационном обществе». / A. Akhmetyanova, A. Ismagilova, F. Ziganshina. – США, 2018. – С. 66-70.
22. **Ахметьянова А.И.** Математическое моделирование базиса гомодесмических реакций для оценки энтальпии образования / А.И. Ахметьянова // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов X Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию первого декана математического факультета БашГУ Зигандара Иргалеевича Биглова (г. Уфа, 16 – 20 октября 2018 г.) / отв. ред. Б.Н. Хабибуллин. – Уфа, 2018. – С. 182.
23. Исмагилова, А.С. Конструирование гомодесмических реакций для циклических химических соединений / А.С. Исмагилова, **А.И. Ахметьянова**, Ф.Т. Зиганшина // Материалы докладов VIII Международной научной молодежной школы-семинара «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского. Саранск: СВМО. – Саранск, 2018. – С.58-60.
24. **Akhmetyanova A.I.** Development of software in the problems of mathematical modeling of chemical reactions / A.I. Akhmetyanova // В книге: Сборник тезисов международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа» (г. Уфа, 16-19 октября 2019 г.): Тезисы докладов. Уфа, 2019. – С. 19-20.
25. **Ахметьянова А.И.** Программное обеспечение для термодимического анализа энергетики химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, Ф.Т. Зиганшина, А.А. Ахмеров // Математическое моделирование процессов и систем: Материалы IX Межд. молодежн. науч.-практ. конф., 30 октября – 1 ноября 2019 г., г. Стерлитамак / отв. ред. С.А. Мустафина. – Стерлитамак, 2019. – С.55-59.
26. **Akhmetyanova A.I.** Modeling The Basis Of Homodesmic Reactions Of Chemical Compounds // XI International Conference on Chemistry for Young Scienyists «Mendeleev 2019» / A.I. Akhmetyanova. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 383.
27. **Ахметьянова А.И.** Применение численных методов для определения базиса гомодесмических реакций химических соединений // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019». Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. – 1600 Мб. – 11000 экз. / А.И. Ахметьянова. – Москва, 2019.
28. **Ахметьянова А.И.** Разработка программного обеспечения для анализа энергосодержания химических соединений / А.И. Ахметьянова // В Юбилейном сборнике научных трудов

Конкурса научных работ по химии и наукам о материалах «ЛОМОНОСОВ 2.0» – Москва, 2019. – С.38.

29. **Ахметьянова А.И.** Преимущества и использование науки о данных и больших данных / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова // В сборнике: Наука о данных. Материалы международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2020. – С. 35-37.
30. **Akhmetyanova A.I.** Modeling the basis of homodesmotic reactions of chemical compounds / A.I. Akhmetyanova // В книге: Сборник тезисов международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа» в 2 ч.. – Уфа, 2020. – С. 171-173.
31. **Ахметьянова А.И.** Математическое моделирование базиса гомодесмических реакций химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, Ф.Т. Зиганшина, А.А. Ахмеров // Материалы XXXVII Международной конференции «Математика. Компьютер. Образование.». – Дубна, 27 января-1 февраля 2020.
32. **Ахметьянова А.И.** Теоретический анализ энергетических характеристик химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова // Математическое моделирование процессов и систем: Материалы XI Межд. молодежн. науч.-практ. конф. Часть 1, 10–12 ноября 2021 г., г. Стерлитамак / отв. ред. С.В. Викторов. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2021. – С. 65-70.
33. **Ахметьянова А.И.** Разработка и автоматизация алгоритма определения энтальпии образования органических соединений / А.И. Ахметьянова // В сборнике: Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики. сборник трудов Международной научной конференции. ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». Воронеж, 2021. – С. 502-508.

Материалы всероссийских конференций

34. **Ахметьянова А.И.** Разработка программного обеспечения гомодесмического метода расчета энтальпии образования органических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (г. Уфа, 13-17 ноября 2017г.): сб. тез. докл./под ред. С.Л. Хурсана. – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 29.
35. Хурсан, С.Л. Гомодесмический метод исследования молекулярной энергетики / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, А.А. Ахмеров, **А.И. Ахметьянова** // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (г. Уфа, 13-17 ноября 2017 г.): сб. тез. докл./под ред. С.Л. Хурсана. – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 58.
36. **Ахметьянова А.И.** Проектирование программного обеспечения в задачах математического моделирования химических процессов / А.И. Ахметьянова // Конкурс на лучшую работу студентов высших учебных заведений в городе Уфе и Республике Башкортостан: сборник материалов. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью «Аэтерна», 2017. – С.11-13.
37. **Ахметьянова А.И.** Программное обеспечение для определения гомодесмических реакций / А.И. Ахметьянова, Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции «Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы»: (к 100-летию со дня рождения д.т.н., профессора Варфоломеева Д.Ф.): сборник материалов. – Уфа: Фонд поддержки и развития науки Республики Башкортостан, 2018. – С. 25-28.
38. **Ахметьянова А.И.** Определение гомодесмических реакций в молекуле циклопропана / А.И. Ахметьянова // Сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции

- «Проблемы и достижения химии кислород- и азотосодержащих биологически активных соединений (г. Уфа, 14-17 ноября 2018 г.) / отв. ред. Р.Ф. Талипов. –Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С.7-10.
39. **Ахметьянова А.И.** Разработка программного обеспечения для термодинамического анализа энергетики химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан, Ф.Т. Зиганшина // Математика и междисциплинарные исследования – 2018: материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. (г. Пермь, 14-19 мая 2018 г.) / Главный редактор А.П. Шкарапута. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед.ун-т, 2018. – С. 224-227.
40. **Ахметьянова А.И.** Программное обеспечение для конструирования гомодесмических реакций химических соединений / А.И. Ахметьянова // Тезисы XX Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. г. Новосибирск, Россия, 28 октября – 1 ноября 2019 г. – Новосибирск: ИВТ СО РАН, 2019. – С.54-55.
41. **Ахметьянова А.И.** Моделирование базиса гомодесмических реакций для термодинамического анализа энергетики химических соединений / А.И. Ахметьянова // Математика и междисциплинарные исследования – 2019: материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием (г. Пермь, 15–18 мая 2019 г.). / гл. ред. А. П. Шкарапута; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Электрон. дан.. – Пермь, 2019. – С.40-44.
42. **Ахметьянова А.И.** Программное обеспечение для анализа энергетики циклических химических соединений / А.И. Ахметьянова // В сборнике: Математика и междисциплинарные исследования – 2020. Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. – Пермь, 2020. – С. 16-20.
43. **Ахметьянова, А.И.** Математическое моделирование гомодесмических реакций органических соединений / А.И. Ахметьянова // В книге: Тезисы XXI Всероссийской конференции молодых учёных по математическому моделированию и информационным технологиям. – Новосибирск, 2020. – С. 24-25.

Автор выражает благодарность за помощь в выборе темы научного исследования и участие в обсуждении результатов диссертационной работы научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Исмагиловой А.С., признательность за плодотворное обсуждение результатов работы на различных этапах ее выполнения д.х.н., профессору Хурсану С.Л. и м.н.с. лаборатории химической физики Ахметшиной Е.С. Уфимского института химии УФИЦ РАН, а также всем соавторам совместных публикаций за плодотворное сотрудничество и коллегам за очень полезную критику результатов.