ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Вологжаниной Анны Владимировны

«Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами»,

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности

1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа посвящена разработке нового комплексного подхода к разбиению кристаллического пространства на области действия атомов и молекул путём сравнительного анализа дескрипторов химической связи, атомных и молекулярных доменов, получаемых с использованием различных методов кристаллохимического анализа.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью развития методов кристаллохимического анализа для поиска корреляций между составом, строением и свойствами кристаллических веществ при обработке больших массивов структурных данных. Цель работы заключается в разработке общего подхода к разбиению кристаллического пространства на основе сравнительного анализа дескрипторов, получаемых с использованием разбиения Вороного-Дирихле, поверхностей Хиршфельда и теории «Атомы в молекулах» Р. Бейдера, для определения границ их применимости и установления новых возможностей использования в кристаллохимическом анализе. Актуальность темы подтверждается стремительным ростом количества структурно охарактеризованных соединений различных классов и потребностью в развитии эффективных методов анализа этих данных, включая методы искусственного интеллекта, для предсказания свойств материалов на основе их структурных характеристик.

Научная новизна работы заключается в разработке нового комплексного подхода, позволяющего разделить связывающие и вынужденные межмолекулярные взаимодействия с помощью разбиения Вороного-Дирихле, и получении информации о различиях между молекулярными координационными числами и объёмами атомов и молекул, вычисленными в рамках трех методов кристаллохимического анализа. Впервые показано, что с помощью атомных поверхностей Хиршфельда можно выявить двух- и трехцентровые взаимодействия между катионами металла и полиэдрическими соединениями бора. Предложены новые методы использования разбиения Вороного-Дирихле для анализа твердофазных реакций и корреляционного анализа взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями и молекулярной конформацией гибких молекул. Установлено, что величины атомных и молекулярных объёмов, вычисленные различными методами, демонстрируют высокую степень корреляции для многоатомных структурных единиц при существенных различиях для отдельных атомов лёгких элементов. Впервые проведён систематический анализ корреляций между энергией парных взаимодействий и площадью соответствующей межатомной поверхности для различных типов химических связей.

Теоретическая значимость исследования состоит в развитии фундаментальных представлений о природе химического связывания в кристаллах и создании универсального подхода для сравнения различных методов описания межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Практическая значимость работы определяется возможностью применения разработанных методов для анализа фармацевтически активных субстанций, фоточувствительных соединений, катализаторов и других функциональных материалов, а также для предсказания свойств новых соединений на основе их кристаллической структуры.

Методологическая основа исследования включает низкотемпературные, многотемпературные и прецизионные рентгенодифракционные исследования, квантовохимические расчёты кристаллических соединений в рамках теории функционала плотности, получение и анализ экспериментальной и теоретической функции распределения электронной плотности. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, решением и уточнением 78 новых структур, проведением 12 прецизионных рентгенодифракционных экспериментов и обработкой 39 массивов данных о теоретическом распределении электронной плотности.

Основные выводы работы демонстрируют создание принципиально нового подхода к анализу кристаллических структур, позволяющего с единых позиций описывать межатомные и межмолекулярные взаимодействия в соединениях различных классов. Впервые установлено, что стереоатомная модель строения кристаллических веществ может быть использована для разделения связывающих и несвязывающих взаимодействий, а также для выявления координационных, водородных и галогенных

связей, связей металл-металл и агостических взаимодействий. Показано, что объем многоатомных структурных единиц остаётся постоянным в кристаллическом поле независимо от окружения и конформации молекулы, что открывает новые возможности для предсказания упаковочных свойств соединений. Разработанные методы анализа многоцентровых координационных взаимодействий с использованием атомных поверхностей Хиршфельда впервые позволили визуально различить двух- и трехцентровые взаимодействия и сравнить прочность координационных связей. Установленные закономерности в изменении парциальных вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию и площадь молекулярной поверхности создают основу для рационального дизайна новых функциональных материалов.

Работа выглядит завершённым исследованием, которое прошло независимую экспертизу при рецензировании 32 статей, которые были опубликованы по теме диссертации (Acta Crystallographica Section B – 4, Inorganic Chemistry – 2, The Journal of Physical Chemistry A – 2, CrystEngComm – 2, Crystals – 2, Координационная химия – 3, Dalton Transactions, Chemistry – A European Journal, Chemical Communications, Crystals, IUCrJ, International Journal of Molecular Sciences, Pharmaceutics, Biomedicines, Structural Chemistry – 2, Chinese Journal of Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, Mendeleev Communications, Inorganica Chimica Acta, Crystal Growth & Design, Известия Академии Наук. Серия химическая и другие).

В целом диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а диссертант Вологжанина Анна Владимировна заслуживает присвоения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Кукушкин Вадим Юрьевич академик РАН, доктор химических наук, профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф Контактные данные: Тел.: +7 812 428 6890; e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

Бокач Надежда Арсеньевна профессор РАН, доктор химических наук

Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф. Контактные данные: Тел. +7 (905) 218-52-54; e-mail: n.bokach@spbu.ru

Подпись руки Кукушкина В. Ю.
Подпись руки Бокач
Удостоверяю
Начальник о/кр
В. Владимиров
23.08.2025