ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертацию Вологжаниной Анны Владимировны "Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами", представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа относится к экспериментально-теоретическим исследованиям; оно сфокусировано на сравнительном анализе возможностей, преимуществ и границ применимости трех крупных подходов к разбиению кристаллического пространства на его составные части: во-первых, это разбиение с помощью многогранников Вороного-Дирихле на основе стереоатомной модели строения кристаллических веществ; во-вторых, это разделение на основе поверхностей Хиршфельда и, в-третьих, используется поиск границ атомов в молекулах и кристаллах на основе квантово-топологического анализа электронной плотности Бейдера. Все эти подходы объединяет их ориентированность на описание и прогноз атомно-молекулярных свойств в кристаллах, а также глубокая история развития концепций и теорий, стоящих за каждым из этих подходов. Каждый из указанных подходов зарекомендовал себя как авторитетный источник дескрипторов, пригодных для поиска корреляций между составом, строением и свойствами кристаллических соединений. Используя базу трех подходов, автор диссертации на основе глубокого анализа выясняет границы применимости каждого из них в отношении структуры кристаллов, относящихся к разным классам органических и элементорганических соединений. Основной акцент при этом делается на топологических свойствах структуры и графах связности, ассоциируемых автором с химическими связями. Отправной точкой авторских суждений служит разделение межатомных взаимодействий на "связывающие и вынужденные".

Экспериментальные данные включают низкотемпературные и многотемпературные рентгенодифракционные исследования; автором были получены решения и уточнения 78 новых кристаллических структур (в Приложении имеется таблица, для которой указаны кристаллографические данные структур), среди которых 12 прецизионных рентгенодифракционных экспериментов. Теоретические данные базируются на массивах теоретических распределений электронной плотности, полученных с помощью квантово-химических расчетов молекул и кристаллов.

Среди объектов исследований молекулярные и ионные кристаллы, молекулы, металлокомплексы, кристаллы координационных соединений s-, p-, d- и f-элементов, полиэдрические соединения бора, биологически активные и фоточувствительные соединения на основе замещенных N-гетероциклов, соли полибромид-анионов.

Актуальность темы. Насущная потребность в совершенствовании методов искусственного интеллекта для его эффективного применения в физической химии и материаловедении делает эту работу, направленную на систематический анализ разнообразных кристаллографических данных, чрезвычайно актуальной. Обнаруживаемые корреляции между составом, строением и свойствами кристаллических соединений нуждаются в интерпретации, проверке, обосновании. Все это требует глубокой проработки и фундаментальной теоретической основы, что, собственно, и положено, как цель данной диссертационной работы. Лишь после этой стадии следует заботиться о внедрении дескрипторов, как рабочих элементов прогноза, в развиваемые платформы для теоретической поддержки процессов разработки новых материалов с требуемыми свойствами. В этом отношении диссертация Вологжаниной А.В. является и актуальной, и своевременной. В этом же заключается и практическая значимость работы – выявленные границы применимости методов, области взаимозаменяемости и взаимодополняемости дескрипторов объема, формы, связности могут быть использованы при автоматизации процессов моделирования цифровых двойников химических соединений и материалов и прогнозе их физико-химических свойств. Кроме того, в работе присутствует детальное изучение структурных особенностей соединений с такими практически значимыми свойствами, как фоточувствительность, способность к твердотельным реакциям и биологическая активность.

В качестве научной новизны можно отметить следующее. Предложен ряд новых применений многогранников Вороного-Дирихле и поверхностей Хиршфельда. На основе этих подходов развита методология анализа твердофазных реакций и анализа взаимосвязи между нековалентными взаимодействиями и конформационной подвижностью цепей в гибких молекулах. Развит новый подход, позволяющего идентифицировать “связывающие” и “вынужденные” нековалентные взаимодействия, что также произведено на основе многогранников Вороного-Дирихле. В работе тщательно проработано уточнение и получена новая информация о тех позициях, по которым три сравниваемых подхода на основе многогранников Вороного-Дирихле, поверхностей Хиршфельда и теории Бейдера дают разную оценочную информацию, в частности, это атомные объемы и координационные числа.

Развитие и уточнение теоретических представлений об эффективности методов и подходов, позволяющих получать достоверную информацию, следующую из разбиения кристаллического пространства на его составные части, а также поиск факторов, определяющих реакционную способность и фоточувствительность некоторых классов

соединений, несут теоретическую и практическую значимость данной диссертационной работы.

Достоверность выводов диссертации базируется на том, что были рассмотрены представительные выборки координационных соединений разных классов, а теоретические модели, построенные на базе трех крупных подходов к разбиению кристаллического пространства, сопровождались экспериментальными данными о структуре соединений, полученными с помощью методов монокристального РСА.

Защищаемые положения отражают научную новизну и подтверждены результатами исследований, представленными в 32 статьях в рецензируемых ряд из которых индексируются как высокорейтиноговые в базах Scopus и Web of Science; результаты работы обсуждались на 11-ти международных и всероссийских конференциях в период с 2013 – 2024 г.

Структура и содержание работы. Диссертация начинается с раздела, озаглавленного как "Общая характеристика работы", далее изложены шесть глав, имеется раздел "Заключение", список литературы и приложение. Список использованных источников содержит 349 наименований. Общий объем работы составляет 308 страниц и содержит 95 рисунков и 55 таблиц.

Первая глава, обозначенная как "Обзор литературы", включает весьма краткое изложение сути трех концепций разбиения кристаллического пространства на его составные части. Начинается изложение с указания некоторых базовых элементов теории Бейдера, затем описывается стереоатомная модель строения кристаллических веществ, уточняется, что критическая точка клетки в электронной плотности является топологическим эквивалентном многогранника Вороного-Дирихле. Далее дано описание поверхностей Хиршфельда. После этого сделано краткое обобщающее сравнение подходов, отмечено, что все они требовательны отсутствию разупорядоченных фрагментов и чувствительны к наличию пустот. Теоретические методы получения расчетной электронной плотности описаны довольно скромно, среди методов, учитывающих периодические граничные условия упомянут лишь подход на основе плоских волн. Чуть больше внимания уделено изложению сути мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных в экспериментальных оценках распределения электронной плотности.

Вторая глава диссертации озаглавлена как "Качественные данные, получаемые из полуэмпирических подходов", и она посвящена преимущественно вопросам идентификации графа связности для ряда кристаллических комплексов s-, p-, d- и f-металлов и соединений бора. Здесь обсуждаются результаты, полученные автором. Сравниваются три подхода к

разбиению пространства и идентификации химических связей, соответственно. Представлены результаты кристаллохимического анализа координационных связей и нековалентных взаимодействий: водородных связей, стекинг-взаимодействий, взаимодействий с участием атомов галогенов. В подходе, опирающемся на распределения электронной плотности, рассматриваются данные как теоретических моделей, так и экспериментальные, полученные в ходе прецизионных рентгенодифракционных исследований.

В Третьей главе диссертации, озаглавленной как "Количественные данные, получаемые из полуэмпирических подходов", рассматриваются оценки объемов атомов, ионов и молекул, получаемые в трех анализируемых подходах. Величины атомных объемов, получаемые для Бейдеровского атома и для многогранника Вороного-Дирихле для органогенов в целом не коррелируют, но согласуются в том, что внутри периода более электроотрицательные атомы имеют больший объем, чем менее электроотрицательные. Объемы молекул в кристалле, вычисляемые в рамках трех анализируемых подходов, хорошо согласуются. Также в третьей главе дана оценка парциальным вкладам разных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию решетки. Оценивались и сравнивались корреляции энергетических вкладов с площадью молекулярной поверхности. Выводы не содержат позитивных заключений о возможностях использования этих взаимосвязей с низкими коэффициентами корреляции в количественных оценках энергии решетки.

Четвертая глава посвящена использованию подхода на основе стереоатомной модели строения кристаллических веществ для систематизации больших массивов структурных данных. Здесь тщательно проанализированы особенности подрешеток, образованных взаимодействиями галогенов, в частности, входящих в состав полибромидов; уделено внимание представлениям о галогенной связи. Представлен анализ межмолекулярных взаимодействий в полиморфах различных соединений с помощью критерия, предложенного Сережкиным В.Н. и Сережкиной Л.Б. в 2012 г., который позволяет установить область существования различных фаз одного и того же соединения на основании анализа дескрипторов для граней полиэдров, оценивающих количество внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Представлен конформационный анализ солей, полиморфов и комплексов с макромолекулами иматиниба, использующегося для лечения хронического миелогенного лейкоза; эта задача сосредоточена на влиянии конформаций на долю гидрофобной поверхности.

В пятой главе автор возвращается к использованию так называемых полуэмпирических подходов для поиска корреляций "состав – структура – свойства". Здесь

обсуждаются разнообразные соединения или их ряды с фокусом на их практически значимые свойства. Рассматриваются свойства координационной связи с помощью атомных поверхностей Хиршфельда, низкокоординированные соединения d-металлов, обладающих каталитическими свойствами, фотоизомеризации эйкозаборат-аниона в кристаллах, гидрофобно-гидрофильный баланс.

По тексту диссертационной работы можно сделать ряд замечаний:

1. В диссертации важнейшая роль, как объектам исследования, уделена "дескрипторам атомов и молекул", а также "дескрипторам химических связей". У меня, в связи с этим возник терминологический диссонанс: в качестве дескрипторов, т. е. единиц или величин, дающих альтернативный, как правило, упрощенный способ описания, обычно подразумеваются дескрипторы свойств: физико-химических, реакционной способности или биологической активности, а не дескрипторы объектов, как таковых, т. е. атомов или молекул, что следует из формулировок в диссертации. В результате возникает неясность, как предложенные дескрипторы объектов соотносятся с дескрипторами их свойств, и как их следует различать. Таким образом, в диссертации не хватает определения понятия "дескриптор", который применяется по отношению к объектам (атомы, молекулы), а не к их свойствам.

2. В разделах, касающихся обсуждения химических связей в комплексах координационных соединений и графов связности, устанавливаемых в трех подходах разными инструментами, констатируется, что результат определения координационного числа зависит от выбранного алгоритма расчетов. Можно ли утверждать, что совершенствование алгоритмов, повышение точности и затрат ресурсов на вычисления в итоге позволят получать сходящиеся оценки на базе разных подходов? Необходимо пояснение того, для каких физико-химических характеристик, рассмотренных автором, такая сходимость невозможна в принципе.

3. В Заключении первым пунктом следует констатация того, что автором разработан новый комплексный подход к разбиению кристаллического пространства на области действия атомов и молекул, но не приводится итогового пояснения того, в чем этот новый подход, собственно, состоит. Приветствовалось бы четкое пояснение того, какие базовые компоненты трех исторически сложившихся и зарекомендовавших себя концепций (стереоатомной модели строения кристаллических веществ, поверхностей Хиршвельда, теории Бейдера) автор рекомендует использовать, в какой комбинации и для каких свойств.

4. В подзаголовках и в тексте оглавления диссертации присутствуют названия подглав, состоящие из одних формульных обозначений соединений, причем, некоторые из них могут дублироваться в разных главах, например, 2.2.2.4. [Sn(Saldbh)Cl_3] и 3.3.3.4.

[Sn(Saldbh)Cl_3] или 2.2.2.2. M(Cl_2Gm)$_3$(BMe)$_2$ (M = Fe^{2+}, Co^{2+}) и 3.3.3.3. M(Cl_2Gm)$_3$(BMe)$_2$ (M = Fe^{2+}, Co^{2+}). Такая ситуация может вызывать путаницу при интерактивном поиске, хотелось бы в подзаголовках видеть не только формулы, но их сопровождение лаконичным смысловым контентом (текстом).

5. Как известно, функция локализации электронов изменяется в диапазоне от 0 до 1. Автор не дает пояснений, для чего понадобилось использовать два цвета, синий и красный, например, на Рисунке 9 – Сечения экспериментальной (a, c) и теоретической (b, d) ELF. Нет ни легенды, ни расшифровки того, на каком контуре происходит смена цвета и что он определяет.

6. На рисунках графиков автореферата и большинстве рисунков диссертации обозначение величин, заданных для осей абсцисс и ординат дано в подписи к рисунку, а не на самом графике, что производит ощутимое неудобство при их сравнении.

7. Отмечены следующие неточности при использовании обозначений:

- Общепринятая формулировка и аббревиатура ОЭПВО – это концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки, а не ОВПЭО – концепция отталкивания валентных пар электронной оболочки, как это использовано в диссертации.

- В русскоязычном изложении сокращенное изложение атомных единиц обычно принято заканчивать на согласную: ат. ед. вместо примененного: а.е.

8. Встречаются опечатки, особенно в части, связанной с описанием методов квантово-химических расчетов.

- Формулировка "…использовать (поверхность нулевого потока) для определения, являются ли… атомы в молекуле, молекулы в кристалле изолированными или находятся в тесном контакте" (стр. 18) крайне неудачна – в кристалле не может быть изолированных молекул. Тем более, это противоречит концепции разбиения пространства в QTAIM Бейдера.

- "Полная энергия… может быть записана через систему уравнений Кона Шэма": далее приводится не система, а одно уравнение (4); пропущен дефис в обозначении метода по двум фамилиям. (стр. 39).

- "Поскольку для описания остовных электронов необходимо очень большое число псевдопотенциалов, для их описания используют псевдопотенциалы" (стр. 40).

Сделанные замечания являются частными и не снижают общей ценности работы. Автор продемонстрировал осознанное понимание границ применимости обсуждаемых подходов и внес существенный вклад в *углубленный анализ и систематизацию топологических подходов к изучению молекул в кристаллическом поле*.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия: (1) Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений…; (11) Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

Общее заключение. Диссертация Вологжаниной Анны Владимировны "*Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами*", представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и представляет собой законченную научно-квалификационную работу и полностью соответствует требованиям п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. и пунктам 2.1-2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном Государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук" от 29.03. 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, с учетом соответствия паспорта специальностей, по которым проходит защита диссертации, а её автор, Вологжанина Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, заведующий
НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных
функциональных материалов, профессор кафедры
теоретической и прикладной химии ЮУрГУ,
д.х.н., профессор Барташевич Екатерина Владимировна
тел. +79123137705; e-mail: bartashevichev@susu.ru

01.09.2025

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»,
адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
Тел.: +7 (351) 267-99-00, e-mail: info@susu.ru, сайт: http://www.susu.ru/

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ РАБОТНИКОВ УНИВЕРСИТЕТА
СТАРИКОВА Е.А.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Вологжаниной Анны Владимировны "Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами" на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Фамилия Имя Отчество	Барташевич Екатерина Владимировна
Гражданство	РФ
Ученая степень официального оппонента, и наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация	доктор химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»
Ученое звание	профессор
Место работы	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
Наименование структурного подразделения	НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов; кафедра теоретической и прикладной химии
Должность	Ведущий научный сотрудник; заведующий НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов;профессор
Почтовый адрес	454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
Официальный сайт	http://www.susu.ru/
Контактный телефон	+7-912-313-77-05
e-mail	bartashevichev@susu.ru
Дополнительные сведения	–

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Structural organization of the self-healing copolymers of polydimethylsiloxane and Ni(II)pyridinedicarboxamide by the molecular dynamic and fragment condensation approach. G.I. Makarov, K.V. Deriabin, R.M. Islamova, E.V. Bartashevich. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2025, №1. https://doi.org/10.1007/s10904-024-03580-9 (Q1, WoS, Scopus, RSCI, РИНЦ).
2. Молекулярно-механическое моделирование никель(II)-2,6-пиридиндикарбоксамидных комплексов в сополимерах полидиметилсилоксана. И.В. Клюев, Регель Р.Л., Макаров Г.И., Барташевич Е.В. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2025, т. 74, № 1, 223-234. (Scopus, RSCI, РИНЦ К2).
3. Covalent Organic Frameworks in Computational Design of Second-Harmonic Generation Materials: Role of Tetrel Atoms and Their Interactions. I. D. Yushina, A. E. Masunov, E. V. Bartashevich // J. Phys. Chem. A 2024, 128, 38, 8105–8110 (Q2, WoS, Scopus) https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c04633
4. Noncovalent Interactions of Silatranes and Germatranes with the Surface of Stoichiometric and Hydroxylated 2D Silica. Y. V. Matveychuk, R. L. Regel, E. V. Bartashevich // Langmuir 2024, 40, 25, 13227–13235 https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01367 (Q2, WoS, Scopus).
5. Electron delocalization in defect-containing graphene and its influence on tetrel bond formation. E.V. Bartashevich, Levina E.O., Yushina I.D., Sozykin S.A., Tsirelson V.G. Phys. Chem.

Chem. Phys., 2023, 25, 24342-24354. https://doi.org/10.1039/d3cp03127f (Q1, WoS, Scopus, RSCI, РИНЦ).

6. Negative Linear Compressibility of Formate Crystals from the Viewpoint of Quantum Electronic Pressure. Y.V., Matveychuk, S.A. Sobalev, P.I., Borisova, E.V., Bartashevich, V.G., Tsirelson // Crystals 2023, 13(7), 1147; https://doi.org/10.3390/cryst13071147 (Q2, WoS, Scopus)

7. Molecular Dynamics Study of Cured ED-20 Epoxy Resin for Predicting the Glass Transition Temperature and Relationship with Structure Features. G. Makarov, O. Borodina, T. Makarova, A. Ignatova, N. Olivenko, E. Bartashevich, S. Sapozhnikov // J Phys Chem A, 2023 May 4;127(17):3894-3905. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c00425 (Q2, WoS, Scopus)

8. Масштабируемость квантово-химических расчетов кристаллических материалов на суперкомпьютере «ТОРНАДО ЮУРГУ». И.Д. Юшина, Матвейчук Ю.В., Барташевич Е.В. Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2022, 11, 3, С. 59-68. https://doi.org/10.14529/cmse220304 (RSCI, РИНЦ К2).

9. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression. Y.V. Matveychuk, E V. Bartashevich, K K. Skalyova, V G. Tsirelson // Materials Today Communications, 2021, Volume 26, 101952 https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101952 (Q2, WoS, Scopus)

Ведущий научный сотрудник, заведующий
НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных
функциональных материалов, профессор кафедры
теоретической и прикладной химии ЮУрГУ,
д.х.н., профессор Барташевич Екатерина Владимировна
тел. +79123137705; e-mail: bartashevichev@susu.ru

01.05.2025

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»,
адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
Тел.: +7 (351) 267-99-00, e-mail: info@susu.ru, сайт: http://www.susu.ru/

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ РАБОТНИКОВ УНИВЕРСИТЕТА

СТАРИКОВА Е.А.

Управление по работе с кадрами