«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

акад. РАН, д.ф.-м.н., проф. Федорук М.П.

08 сентября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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»

Накопленная к настоящему времени информация о кристаллическом строении неорганических, органических, элементоорганических и координационных соединений и их практически важных свойствах в совокупности с развитием вычислительных возможностей и алгоритмов искусственного интеллекта обуславливает необходимость в развитии методов кристаллохимического анализа, которые могут быть использованы для поиска взаимосвязей «состав-структура-свойство». При этом особый интерес представляют подходы, использующие тем или иным образом анализ функции распределения электронной плотности.

В связи с этим диссертационная работа Вологжаниной Анны Владимировны, в которой сравниваются результаты кристаллохимического анализа широкого ряда органических, элементоорганических и координационных соединений с помощью трех методов, основанных на разбиении кристаллического пространства (теория «Атомы в молекулах», АМ; разбиение Вороного-Дирихле, ВД; метод поверхностей Хиршфельда, ПХ), показаны ограничения различных методов, применяемых для описания координационной сферы металлов, анализа межатомных взаимодействий, оценки их энергии, поиска области действия атома или молекулы, а также предлагаются новые

варианты использования разбиения Вороного-Дирихле и поверхностей Хиршфельда, обладает несомненной **целостностью, актуальностью, новизной и практической важностью**.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня сокращений, введения, шести глав, заключения, списка литературы (349 использованных источников) и приложения, содержащего таблицу структурно охарактеризованных автором соединений. Общий объем диссертации составляет 308 страниц; основная часть работы содержит 95 рисунков и 55 таблиц. Во введении сформулированы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, цель и задачи диссертационного исследования, основные положения, выносимые на защиту. Литературный обзор содержит информацию об использованных для кристаллохимического анализа методах разбиения кристаллического пространства на атомные и молекулярные домены, а также подходах для получения функции распределения электронной плотности, необходимой для проведения анализа в рамках теории «Атомы в молекулах». Показано, что несмотря на то, что ранее были сделаны предположения о наличии взаимного соответствия между координационными числами, объемами молекул и площадью их поверхности, оцененной в рамках теории АМ, разбиения Вороного-Дирихле или поверхностей Хиршфельда, систематический сравнительный анализ вышеуказанных и других характеристик химических связей, атомов или молекул до этой работы не проводился. Поскольку важная роль для сравнительного анализа отводится применению теории АМ, сравниваются особенности различных методов получения экспериментальной и теоретической функций распределения электронной плотности, воспроизводимость характеристик связей, атомов и молекул, полученных на основании разных методов.

В главах 2, 3 описаны результаты сравнительного анализа связывающих взаимодействий, координационных чисел, объемов различных структурных единиц и других параметров атомов и молекул в рамках трех подходов в структуре соединений различной природы, для которых автором получена функция распределения электронной плотности.

На основании полученных корреляций были предложены новые способы применения разбиения Вороного-Дирихле или поверхностей Хиршфельда для кристаллохимического анализа, которые рассмотрены в главах 4, 5. Показано, что парциальный вклад различных типов взаимодействий в молекулярную поверхность может быть использован для поиска взаимосвязей «структура-свойство» (склонность

образовывать полиядерные соединения, способность участвовать в фотоинициируемых реакциях, каталитическая активность и др.).

Шестая глава содержит описание проведенных рентгенодифракционных экспериментов, квантово-химических расчетов, особенностей проведения кристаллохимического анализа с помощью разбиения Вороного-Дирихле и поверхностей Хиршфельда. В заключении сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам.

Цели и задачи работы

Цель работы. Разработать общий подход к разбиению кристаллического пространства на области, отвечающие атомам, функциональным группам, молекулам или ассоциатам, в ходе которого предполагается сравнительный анализ дескрипторов химической связи, атомных и молекулярных доменов, для определения границ их применимости, а также установления новых возможностей их использования.

Для достижения поставленной цели в рамках разбиения ВД, поверхностей Хиршфельда и теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» было проведено сравнение ряда дескрипторов атомов и межатомных взаимодействий в кристаллах органических, элементоорганических и координационных соединений, которое позволило автору диссертации решить следующие **задачи:**

- Получить информацию о взаимной корреляции в описании связывающих и вынужденных межатомных взаимодействиях в рамках трех методов;
- Установить взаимное соответствие между результатами определения координационных чисел атомов-комплексообразователей или число ближайших соседей изолированной молекулы;
- Установить возможность оценки объема атомного или молекулярного домена на основании данных о размере соответствующего полиэдра Вороного-Дирихле или области, ограниченной поверхностью Хиршфельда;
- Проверить наличие корреляции между площадью межатомной или межмолекулярной поверхности и энергией соответствующих взаимодействий.

Научная новизна работы заключается в разработке нового подхода, позволяющего разделить с помощью разбиения Вороного-Дирихле связывающие и вынужденные межмолекулярные взаимодействия, получении зависимостей, позволяющих оценить объем домена атома-комплексообразователя или молекулы на основании объема пространства, ограниченного полиэдром Вороного-Дирихле или поверхностью Хиршфельда, информации о разнице между молекулярными координационными числами,

вычисленными в рамках трех методов кристаллохимического анализа. Получена кристаллическая структура 78 новых соединений, в том числе представлены результаты 12 прецизионных экспериментов и 39 квантово-химических расчетов, направленных на изучение распределения электронной плотности. Предложены новые способы кристаллохимического анализа кристаллосольватов, фоточувствительных и ион-проводящих соединений.

Достоверность выводов и полученных результатов

Диссертационная работа выполнена на высоком методологическом уровне. Достоверность результатов основывается на применении современных экспериментальных и расчетно-теоретических методов, современного рентгенодифракционного оборудования, а также использовании широкого ряда объектов различной природы - органических, металлоорганических, координационных соединений и, наконец, комплексов малых молекул с белками. Выводы, сделанные в ходе исследования, не противоречат сложившимся представлениям о закономерностях строения вещества, изложенных в специализированной научной литературе. Результаты выполнения диссертационной работы представлены в высокорейтинговых научных журналах и докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Личное участие соискателя в данной работе является определяющим, поскольку им лично проведен анализ структурных данных в рамках трех методов и систематизированы полученные результаты. Выбор объектов исследования, постановка задач исследования и систематизация результатов были выполнены лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Предложенная в ходе выполнения работы методология может быть применена в дальнейшем для проверки соответствия между областями минимума электронной плотности и вершинами и ребрами полиэдров Вороного-Дирихле (гомеоморфизма графов связанности, полученных с помощью этих двух подходов). Представляется, что возможность комбинировать сложные расчеты или эксперименты, направленные на получение информации о распределении электронной плотности, с более простыми расчетами атомных полиэдров, позволит охватить широкий ряд однотипных соединений, что приведет, в частности, к повышению точности предсказаний ионной проводимости с

помощью второго подхода. Представляет несомненный интерес предложенный способ корреляционного анализа для оценки влияния различных типов внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформацию малых молекул. Требует более полной проверки полученный вывод о постоянстве площади поверхности молекулы с большим числом степеней свободы вне зависимости от конформации. Применение k-Ф критерия, который позволяет установить область существования различных фаз одного и того же соединения на основании анализа внутри- и межмолекулярных взаимодействий, к анализу фазовых переходов, перспективно для понимания и визуализации особенностей теплового движения различных функциональных групп и молекул в целом при изменении внешних условий. В соответствии с вышеперечисленным, результаты работы могут быть востребованы многими учебными заведениями, научными центрами и организациями РАН, занимающимися координационной химией, неорганической химией, кристаллохимией и материаловедением, а именно МГУ, СПбГУ, РУДН, КФУ, НГУ, ННГУ, ЮФУ, УрФУ, НИИ ФОХ ЮФУ, НИЦ «Курчатовский институт», ИНХ СО РАН, ИОНХ РАН, ИОХ РАН, НИОХ СО РАН и др.

Вопросы и замечания

По тексту диссертации сформулирован ряд замечаний и вопросов, касающихся в основном представления результатов и неудачных фраз и выражений.

1. Можно ли говорить, что в данной работе теория «Атомы в молекулах» используется в качестве эталона сравнения для двух других методов кристаллохимического анализа?

2. Насколько корректно использовать поверхности Хиршфельда для анализа координационных соединений f-элементов?

3. Насколько корректно использовать термин «большие массивы структурных данных» в главе 4 для анализа нескольких десятков соединений? Какого размера выборки обычно анализируются с помощью полиэдров Вороного-Дирихле?

4. Отсутствует определение агостических взаимодействий и описание того, какие межмолекулярные взаимодействия отнесены к гидрофобным.

5. В работе площадь граней, соответствующих полиэдру Вороного, сравнивается со значением потенциальной энергии в критической точке, пересчитанной в единицы

энергии межмолекулярных взаимодействий в рамках корреляционной формулы Эспинозы-Моллинса-Лекомта. В ряде работ предложены и корреляционные формулы, но их использование вряд ли способно улучшить ситуацию. Действительно, аналогом грани в теории Бейдера будет часть поверхности нулевого потока, приходящаяся на участок соприкосновения атомов, образующих химическую связь или слабое межатомное взаимодействие. Представляется, что такое сопоставление будет более физически обоснованным, хотя и потребует значительно больших усилий для определения поверхностных интегралов электронной плотности или потенциальной энергии и разделения их на вклады каждой связи/взаимодействия. Возможно ли, что отсутствие корреляции между парциальными вкладами различных типов взаимодействий в полную энергию или площадь молекулярной поверхности обусловлено самим подходом, подразумевающим сопоставление потенциальной (или кинетической) энергии с площадью грани?

6. В положениях, выносимых на защиту, стоило указать данные о впервые расшифрованных кристаллических структурах.

7. Наличие некоторого количества неудачных формулировок («атом металла» вместо «катион металла» при описании координационных соединений, «гидрофобные взаимодействия» по отношению к различным типам взаимодействий, а не функциональным группам, решение структур «методом обратного пространства») и опечаток.

Заключение

Несмотря на сформулированные замечания и вопросы, 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 по специальности 1.4.4 – «Физическая химия», является самостоятельным завершенным научно-квалификационным исследованием, которое вносит значительный вклад в развитие физической химии и химии координационных соединений.

Выдвинутые вопросы и замечания не ставят под сомнение результаты проведенных исследований и уровень их интерпретации, не позволяют сомневаться в обоснованности и научной состоятельности сделанных выводов. Научные и практические положения работы

можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в решении такой актуальной задачи в области физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, как разработку подходов, необходимых для анализа больших массивов структурных данных и автоматизированного поиска взаимосвязей между составом, строением и свойствами кристаллических соединений. Методологический подход, объём исследований и научный уровень работы соответствуют современным требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 32 статьях в журналах, входящих в основные научно-информационные базы данных и перечень ВАК РФ. Публикации, в которых описаны результаты работы, соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (отрасль наук – химические) в пунктах:

П1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

П.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

П.10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

Таким образом, диссертационная работа «Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами» соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями, в редакции, актуальной на 08.09.2025), а также пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук, а ее

автор, Вологжанина Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Настоящий отзыв рассмотрен и обсужден на расширенном заседании кафедры химии твердого тела 08.09.2025, протокол № 1.

Отзыв ведущей организации составлен: Захаровым Борисом Александровичем, доктором химических наук (шифр специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов), заведующим кафедрой химии твердого тела Факультета естественных наук НГУ, Болдыревой Еленой Владимировной, доктором химических наук (шифр специальности 02.00.21 – Химия твердого тела), профессором кафедры химии твердого тела Факультета естественных наук НГУ, Сереткиным Юрием Владимировичем, доктором химических наук (шифр специальности 02.00.04 – Физическая химия), старшим преподавателем кафедры химии твердого тела Факультета естественных наук НГУ.

Дата: 08.09.2025

Д.х.н., доцент., зав. кафедрой ХТТ ФЕН НГУ _____/ Захаров Б.А.

Д.х.н., проф., профессор кафедры ХТТ ФЕН НГУ _____/ Болдырева Е.В.

Д.х.н., ст. преп. кафедры ХТТ ФЕН НГУ _____/ Сереткин Ю.В.

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.
Тел.: +7 383 363-40-00, e-mail: rector@nsu.ru, адрес сайта: https://www.nsu.ru

Контакты д.х.н., доц. Захарова Б.А.: b.zakharov@g.nsu.ru, тел. +7 383 363-42-72
Контакты д.х.н., проф. Болдыревой Е.В.: e.boldyreva@g.nsu.ru, тел. +7 383 363-42-72
Контакты д.х.н.Сереткина Ю.В.: i.seretkin@g.nsu.ru, тел. +7 383 363-42-72

Подписи Захарова Б.А., Болдыревой Е.В., Сереткина Ю.В. заверяю:

Ученый секретарь НГУ, к.х.н. _____/ Тарабан Е.А.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Вологжаниной Анны Владимировны

на тему: «Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами» по специальности 1.4.4 – Физическая химия (Химические науки), на соискание ученой степени доктора химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Сокращенное наименование организации	Новосибирский государственный университет, НГУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес организации	630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
Телефон организации	+7 (383) 363-40-00 (приемная ректора)
Факс организации	+7(383) 363-42-80
Адрес электронной почты, сайт организации	rector@nsu.ru https://www.nsu.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме оппонируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет *(не более 15 публикаций)*:

1.	Sharaya S.S. , Bogdanov N.E. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. High-Pressure and Low-Temperature Behaviour of Organic Ferroelectric (R)-3-Quinuclidinol // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2025. V.B81. P.104-113. DOI: 10.1107/s2052520624012010.
2.	Sharaya S.S. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. Structural Changes in Rochelle Salt on Phase Transitions Revisited in a Multi-Temperature Single-Crystal X-ray Diffraction Study // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2024. V.B80. N2. P.94-104. DOI: 10.1107/s205252062400115x.
3.	Kalinina P.P. , Marchuk A.S. , Sahoo S. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. A Comparison of the Isostructural [Co(NH3)5NO2]XNO3 and [Co(NH3)5ONO]XNO3, X = Cl− or Br− in Relation to Nitro–Nitrito Linkage Isomerization and Photomechanical Effects // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2024. V.B80. N3. P.171-181. DOI: 10.1107/s2052520624002816

4.	Gaydamaka A. , Bogdanov N. , Zakharov B. , Goryainov S. , Boldyreva E. A Comparative Study of the Effect of High-Pressure and Low Temperature on the Crystal Structure of Lithium Xanthinate Hydrate // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2024. V.B80. N4. P.311-325. DOI: 10.1107/s2052520624005201.
5.	Seryotkin, Y. V., Rashchenko, S. V. & Likhacheva, A. Y. The evolution of yugawaralite structure at high pressure: A single-crystal X-ray diffraction study // Materials Chemistry and Physics. 2024, V. 325, 129753. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129753
6.	Gaydamaka A.A. , Rashchenko S.V. , Semerikova A.I. , Smirnova E.S. , Ivanova A.G. , Arkhipov S.G. , Zakharov B.A. , Bogdanov N.E. , Boldyreva E.V. A High-Pressure Single-Crystal X-ray Diffraction Study of Potassium Guaninate Hydrate, K+·C5H4N5O−·H2O // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2023. V.79. N6. P.495-509. DOI: 10.1107/s2052520623008740.
7.	Seryotkin, Y. V., Kupriyanov, I. N. & Ignatov, M. A. Single-crystal X-ray diffraction and IR-spectroscopy studies of potassium-deficient fluorapophyllite-(K) // Physics and Chemistry of Minerals. 2023. V.50. 6. DOI: 10.1007/s00269-022-01229-y
8.	Bogdanov N.E. , Korabel'nikov D.V. , Fedorov I.A. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. The Effect of Hydrostatic Compression on the Crystal Structure of Glycinium Phosphite // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2022. V.78. N5. P.756–762. DOI: 10.1107/S2052520622008289.
9.	Seryotkin, Y. V. High-pressure behaviour of stellerite: single-crystal X-ray diffraction study // Physics and Chemistry of Minerals. 2022. V. 49. 25. DOI: 10.1007/s00269-022-01205-6
10.	Losev E.A. , Pishchur D.P. , Boldyreva E.V. A New Monohydrated Molecular Salt of GABA with L-tartaric Acid: The Structure-Forming Role of Water // CrystEngComm. 2021. V.23. N35. P.6086-6092. DOI: 10.1039/d1ce00470k.
11.	Zakharov B.A. , Miletich R. , Bogdanov N.E. , Boldyreva E.V. N2–O2 Icing in Single-Crystal In-House X-ray Diffraction Experiments Using an Open-Flow Helium Cryostat // Journal of Applied Crystallography. 2021. V.54. P.1271-1275. DOI: 10.1107/S1600576721006440.
12.	Zakharov B.A. UnwarpCalculator: A Utility to Estimate Intensity Distribution in Reciprocal Space for an Arbitrary 3D Set of Atoms // Journal of Applied Crystallography. 2023. V.56. P.1874-1878. DOI: 10.1107/S1600576723009317.
13.	Bogdanov N.E. , Korabel'nikov D.V. , Fedorov I.A. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. The Effect of Hydrostatic Compression on the Crystal Structure of Glycinium Phosphite Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2022. V.78. N5. P.756–762. DOI: 10.1107/S2052520622008289.

14.	Bogdanov N.E. , Zakharov B.A. , Chernyshov D. , Pattison P. , Boldyreva E.V. Phase Transition in an Organic Ferroelectric: Glycinium Phosphite, with and without X-ray Radiation Damage // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2021. V.77. N3. P.365-370. DOI: 10.1107/s2052520621003127
15.	Bogdanov N.E. , Milašinović V. , Zakharov B.A. , Boldyreva E.V. , Molčanov K. Pancake-Bonding of Semiquinone Radicals under Variable Temperature and Pressure Conditions // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2020. V.B76. N2. P.285-291. DOI: 10.1107/s2052520620002772.

Проректор по научно-исследовательской деятельности
д.ф.-м.н. Чуркин Д.В.