УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А.

_____

«30» января 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

расширенного заседания лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, выполнена в Лаборатории рентгеноструктурных исследований (№ 201) Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертационной работы Вологжанина Анна Владимировна работала в Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН в должности научного сотрудника (апрель 2007 – апрель 2014) и старшего научного сотрудника (март 2014 – по наст. вр.).

В 2003 г. Вологжанина А.В. окончила Самарский государственный университет с присуждением квалификации «Химик» по специальности «Химия». В 2006 г. Вологжанина А.В. закончила аспирантуру Самарского государственного университета и защитила кандидатскую диссертацию на тему «Анализ влияния природы координированных атомов на стереохимию лантанидов с помощью полиэдров Вороного Дирихле» по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- **чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А.**: Каковы перспективы дальнейшего развития данной темы? Есть ли практическое применение для использования доступных для расчета молекулярных дескрипторов при изучении каталитических, магнитных или других практически важных свойств?

- **д.х.н. Кочетков К.А.**: Какова причина того, что объем полиэдров Вороного и атомных доменов возрастает от углерода к азоту, кислороду и далее фтору, тогда как общепринято считать, что радиус атомов должен уменьшаться в периоде с увеличением заряда ядра?

- **д.х.н. Логинов Д.А.**: Поясните, насколько доступно программное обеспечение, использованное для расчета атомных и молекулярных дескрипторов.

- **д.х.н. Перекалин Д.С.**: Расскажите подробнее, возможно ли распространение полученных результатов на ассоциаты малых молекул с биомакромолекулами?

- **д.х.н. Волошин Я.З.**: Допустимо ли использовать термин «комплекс лиганд-белок» для описания ассоциатов молекул, образованных нековалентными взаимодействиями? В чем причины изоструктурности железо- и кобальт-содержащих гексахлоро- бис-борметильных клатрохелатов?

- **к.х.н. Федянин И.В.**: Каковы расхождения между экспериментальной и теоретической функциями распределения электронной плотности в изученных соединениях?

На все вопросы соискателем были даны исчерпывающие ответы и комментарии.

По итогам обсуждения было сделано заключение о том, что диссертационная работа Вологжаниной А.В. «Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами» вносит весомый вклад в развитие теории химической связи и кристаллохимии.

Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений. Выводы, сформулированные автором, обоснованы теоретически и экспериментально, их достоверность не вызывает сомнений. Решенные в работе задачи представляют интерес для фундаментальной и прикладной науки в области физической химии и химии твердого тела.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью развития методов кристаллохимического анализа, в том числе методов искусственного интеллекта, которые позволили бы возможность обработки больших массивов данных в поисках корреляций между составом, строением и свойствами кристаллических веществ. Точность таких корреляций можно повысить, если анализируемые дескрипторы будут учитывать в явном или неявном виде особенности функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Получение этой функции для больших рядов кристаллических соединений как с помощью экспериментальных данных, так и теоретических расчетов сталкивается с рядом затруднений. Поэтому сравнительный анализ дескрипторов химической связи, атомов и молекул, полученных в рамках различных методов описания кристаллической структуры, как опирающихся на функцию $\rho(\mathbf{r})$, так и анализирующих геометрические свойства точек, соответствующих атомам или группам атомов, является способом оценки взаимного согласования этих методов и границ их применимости, что обуславливает актуальность данного исследования. Так, с начала 2000-х гг. поиск новых типов межатомных взаимодействий или устойчивых ассоциатов нередко опирается на топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r})$ в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах». В то же время, после подтверждения связывающего характера таких взаимодействий и оценки их энергии другими независимыми способами (например, методами магнетохимии, термографии, различными видами спектроскопии и т. п.), поиск таких контактов в кристаллах новых и ранее опубликованных соединений заметно упрощается и возможен на основании

анализа геометрических критериев – взаимного расположения структурных фрагментов или даже атомов.

С учетом того, что распределение $\rho(\mathbf{r})$ в твердом теле является непрерывным, а применение теории Р. Бейдера приводит к разбиению кристаллического пространства на атомные и молекулярные домены, перспективно сравнить дескрипторы атомов, молекул и химической связи, получаемые в рамках этого метода, с аналогичными дескрипторами, вычисленными в рамках разбиений иного типа. Такими методами являются разбиение кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле, которое с единых позиций позволяет выявить межатомные взаимодействия в разных типах кристаллических соединений, оценить объем и площадь поверхности любых структурных единиц, и поверхностями Хиршфельда, которые помимо вышеперечисленных величин позволяют оценить энергию парных взаимодействий и выявить области разрежения/концентрации электронной плотности, но применимы к ограниченному кругу объектов. Вышеуказанные дескрипторы атомов и молекул уже получили широкое использование в кристаллохимии, химии твердого тела и инженерии кристаллов, позволяя находить комплиментарные молекулы и фрагменты для образования сокристаллов, систем «гость-хозяин», выявлять каналы проводимости в протонных и ионных проводниках и пористых соединениях, оценивать правильность расшифровки и уточнения кристаллической структуры макромолекулярных соединений, определять электронное состояние катионов металлов, предсказывать ряды замещения лигандов, стабильность комплексов и сокристаллов, активность катализаторов и т.д.. Ни для разбиения Вороного-Дирихле, ни для разбиения Хиршфельда сравнение дескрипторов атомов, молекул и химической связи, полученных для кристаллического вещества, с таковыми, найденными в рамках теории «Атомы в молекулах», не проводилось. Следовательно, проведенный Вологжаниной А.В. сравнительный анализ выявленных в рамках трех методов анализа кристаллических веществ дескрипторов атомов и химических связей, позволивший выявить сходства и

различия в описании межатомных и межмолекулярных взаимодействий, координационных чисел, атомных и молекулярных объемов, определяет **новизну** данной работы.

Полнота изложения основных результатов диссертационного исследования. Основные научные результаты диссертации представлены в 32 статьях в отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ (согласно рекомендациям № 3-пл/1 от 21.12.2023 и № 2-пл/1 от 26.10.2022 г.), а также в тезисах 11 докладов на конференциях.

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., **Vologzhanina A.V.**, Lyssenko K.A., Nechaev M.S., Antipin M.Yu. Bis(μ_2-2-(dimethylamino)ethoxo-N,O,O)-di(phenolato-O)ditin(II): a high-resolution single-crystal X-ray diffraction and quantum chemical study // Acta Crystallogr. – 2011. – Vol. B67. – I. 4. – P. 315–323.
2. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., **Vologzhanina A.V.** Voronoi-Dirichlet tesselation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with $C_wH_xN_yO_z$ composition and photochromic properties // Acta Crystallogr. – 2012. – Vol. B68. – I. 3. – P. 305–312.
3. **Vologzhanina A.V.**, Korlyukov A.A., Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Theoretical QTAIM, ELI-D, and Hirshfeld surface analysis of the Cu–(H)B Interaction in $[Cu_2(bipy)_2B_{10}H_{10}]$ // J. Phys. Chem. — 2013. — Vol. A117. — P. 13138–13150.
4. **Вологжанина А.В.**, Лысенко К.А. Межатомные взаимодействия в структуре $(C_4H_{11}N_2)_2(C_4H_{12}N_2)[Mo(CN)_8]$: сравнение двух методологий // Изв. Академии наук., сер. химич. — 2013. — Т. 62. — № 8. — С. 1786–1792.
5. Lyssenko K.A., **Vologzhanina A.V.**, Torubaev Y.V., Nelyubina Y.V. A comparative study of a mixed-ligand copper(II) complex by the theory of atoms in molecules and the Voronoi tessellation // Mendeleev Commun. — 2014. — Vol. 24. — I. 4. — P. 216–218.
6. **Vologzhanina A.V.**, Savchenkov A.V., Dmitrienko A.O., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Electronic Structure of Cesium Butyratouranylate(VI) as Derived from DFT-assisted Powder X-ray Diffraction Data // J. Phys. Chem. — 2014. — Vol. A118. — I. 41. — P. 9745–9752.

7. Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., **Vologzhanina A.V.**, Romanenko G.V., Budnikova Yu.G., Zelinskii G.E., Buzin M.I., Voloshin Ya.Z. First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox, and electrocatalytic behavior // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – I. 48. – P. 17934–17948.

8. **Vologzhanina A.V.**, Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54. – I. 12. – P. 5827–5838.

9. Savchenkov A.V., Klepov V.V., **Vologzhanina A.V.**, Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Trinuclear $\{Sr[UO_2L_3]_2(H_2O)_4\}$ and pentanuclear $\{Sr[UO_2L_3]_4\}^{2-}$ uranyl monocarboxylate complexes (L-acetate or n-butyrate ion) // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – I. 4. – P. 740–746.

10. **Vologzhanina A.V.**, Kats S.V., Penkova L.V., Pavlenko V.A., Efimov N.N., Minin V.V., Eremenko I.L. Combined analysis of chemical bonding in a Cu^{II} dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches // Acta Crystallogr. – 2015. – Vol. B71. – I. 5. – P. 543–554.

11. Voronova E.D., Golovanov A.A., Suponitsky K.Yu., Fedyanin I.V., **Vologzhanina A.V.** Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones // Cryst. Growth Des. — 2016. — Vol. 16, № 7. — P. 3859–3868.

12. Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Balagurova E.V., Chizhevsky I.T., **Vologzhanina A.V.** Studies of Multicenter and Intermolecular Dihydrogen B-H…H-C Bonding in $[4,8,8\text{-exo-}\{PPh_3Cu\}\text{-}4,8,8\text{-}(H)_3\text{-}commo\text{-}3,3\text{-}Co(1,2\text{-}C_2B_9H_9)(1,2\text{-}C_2B_9H_{10})]$ // Eur. J. Inorg. Chem. — 2016. — I. 36. — P. 5847–5855.

13. Korlyukov A.A., Shmatkova N.V., Seifullina I.I., **Vologzhanina A.V.** Understanding the structure of salicyl hydrazone metallocomplexes: crystal structure, AIM and Hirshfeld surface analysis of trichloro-(N-salicylidenebenzoylhydrazinato-N,O,O′)-tin(IV) // Struct. Chem. — 2016. — Vol. 27. — P. 25–36.

14. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., **Vologzhanina A.V.**, Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T. Secondary interactions in decachloro-*closo*-decaborates $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ (R = Et_3NH^+, Ph_4P^+, and $[Ag(NH_3)_2]^+$): ^{35}Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies // Inorganica Chim. Acta. — 2016. — Vol. 447. — P. 22–31.

15. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O., Dorovatovskii P.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Voronova E.D., Zubavichus Y.V., **Vologzhanina A.V.** Solid-State Reactions of Eicosaborate $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ Salts and complexes // Chem. – Eur. J. — 2017. — Vol. 23. — I. 26. — P. 16819–16828.

16. **Вологжанина А.В.,** Зорина-Тихонова Е.Н., Чистяков А.С., Сидоров А.А., Корлюков А.А., Еременко И.Л. Исследование межмолекулярных взаимодействий в кристаллах фоточувствительных координационных соединений цинка(II) // Коорд. химия. — 2018. — Т. 44. — № 6. — С. 371–375.

17. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., **Vologzhanina A.V.** Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer // Chem. Commun. — 2018. — Vol. 54. — P. 13861–13864.

18. **Vologzhanina A.V.,** Aleshin D.Y., Volodin A.D., Savchenkov A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. Solid-State Photoinitiated Cycloaddition Reaction of 4,4 '-(Ethene-1,2-diyl)bis(pyridinium) Dinitrate: Charge-Density Perspective on Initial Stage of the Reaction // Crystals. — 2019. — Vol. 9. — I. 12. — No 613.

19. Korlyukov, A.A., Malinska M, **Vologzhanina A.V.**, Goizman M.S., Trzybinski D., Wozniak K. Charge density view on bicalutamide molecular interactions in the monoclinic polymorph and androgen receptor binding pocket // IUCrJ. — 2020. — Vol. 7. — I. 1. — P. 71–82.

20. Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., **Vologzhanina A.V.**, Shubina E.S., Dorovatovskii P.V., Shul'pin G.B. Coordination Affinity of Cu(II)-Based Silsesquioxanes toward N,N-Ligands and Associated Skeletal Rearrangements: Cage and Ionic Products Exhibiting a High Catalytic Activity in Oxidation Reactions // Inorg. Chem. — 2020. — Vol. 59. — I. 7. — P. 4536–4545.

21. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., **Vologzhanina A.V.** Silver(I) and Copper(I) Complexation with Decachloro-Closo-Decaborate Anion // Crystals. — 2020. — Vol. 10. — I. 5. — No 389.

22. **Vologzhanina A.V.,** Buikin P.A., Korlyukov A.A. Peculiarities of Br…Br bonding in crystal structures of polybromides and bromine solvates // CrystEngCommun. — 2020. — Vol. 22. — I. 43. — P. 7361–7370.

23. Goloveshkin A.S., Korlyukov A.A., **Vologzhanina A.V.** Novel Polymorph of Favipiravir—An Antiviral Medication // Pharmaceutics. – 2021. – Vol. 13. – I. 2. – No. 139.

24. **Vologzhanina A.V.**, Ushakov I.E., Korlyukov A.A. Intermolecular Interactions in Crystal Structures of Imatinib-Containing Compounds // Int. J. Mol. Sci. — 2020. — Vol. 21. — I. 23. — No. 8970.

25. Korlyukov A.A., **Vologzhanina A.V.**, Trzybinski D., Malinska M., Wozniak K. Charge density analysis of abiraterone acetate // Acta Crystallogr. – 2020. – Vol. B76. – I. 6. – P. 1018–1026.

26. Брель В.К., Артюшин О.И., Моргалюк В.П., **Вологжанина А.В.**, Туранов А.Н., Карандашев В.К. Исследование экстракционных и координационных свойств 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена. // Коорд. Химия. – 2022. – Т. 48. – № 4. – С. 206–214.

27. Limarev I.P., Zelinskii G.E., Belova S.A., Dorovatovskii P.V., **Vologzhanina A.V.**, Lebed E.G., Voloshin Ya.Z. Monoribbed-functionalized iron(II) cage complexes decorated with terminal reactive and vector groups: synthetic strategy towards, chemical transformations and structural characterization // Chin. J. Chem. – 2022. – Vol. 40. – I. 17. – P. 2089–2105.

28. Бондарева Н.А., Пурыгин П.П., Зарубин Ю.П., Дороватовский П.В., Корлюков А.А., **Вологжанина А.В.** Синтез, строение и распределение электронной плотности в кристаллах $K_2(L\text{-}Trp)_2(H_2O)$ (HTrp = триптофан) // Коорд. Химия. – 2023. – Т. 49. – № 5. – С. 269-277.

29. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A., Knyazev D.A., Gogoleva N.V., Blinou D.O., Efimov N.N., Dorovatovskii P.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., **Vologzhanina A.V.** Design and synthesis of copper(II) malonates with N,N′-containing linkers // CrystEngComm. – 2023. – Vol. 25. – P. 2859-2870.

30. Korlyukov A.A., Buikin P.A., Dorovatovskii P.V., **Vologzhanina A.V.** Synthesis, NoSpherA2 refinement and Non-Covalent Bonding of Abiraterone Bromide Monohydrate // Struct. Chem. — 2023. — Vol. 34. — P. 1927 — 1934.

31. Korlyukov A.A., Stash A.I., Romanenko A.R., Trzybinski D., Wozniak K., **Vologzhanina A.V.** Ligand-Receptor Interactions of Lamivudine: A View from Charge Density Study and QM/MM Calculations // Biomedicines. — 2023. — Vol. *11*. — *I.* 3. — No. 743.

32. **Vologzhanina A.V.** Atomic and molecular volumes from three crystal tessellations: a comparison of the QTAIM, Hirshfeld, and Voronoi data // Struct. Chem. — 2025. — Vol. 36. — P. 113-123.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Вологжаниной Анны Владимировны соответствует паспорту специальности 1.4.4. – «Физическая химия» в пунктах:

П.1. 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.

П.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 среди и белковом окружении.

П.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертационная работа Вологжаниной Анны Владимировны «Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами» является законченным исследованием и полностью соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени доктора наук, и рекомендуется к защите по специальности 1.4.4. –

«Физическая химия» на диссертационном совете 01.4.004.93 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума Лаборатории рентгеноструктурных исследований, Лаборатории гидридов металлов, Лаборатории алюминий- и борорганических соединений, Лаборатории пи-комплексов переходных металлов, Лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений с участием членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 23 января 2025 года.

На заседании присутствовали 24 человека: чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А. (член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Брегадзе В.И. (член совета), д.х.н. Брель В.К. (член совета), д.х.н. Волошин Я.З. (член совета), д.х.н. Кочетков К.А. (член совета), д.х.н. Козлов В.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Любимов С.Е. (член совета), к.х.н. Ольшевская В.А. (член совета), д.х.н. Фёдорова О.А. (член совета), д.х.н. Шубина Е.С. (член совета), д.х.н. Айсин Р.Р., д.х.н. Корлюков А.А., д.х.н. Перекалин Д.С., д.х.н. Серенко О.А., д.х.н. Фёдоров Ю.В., д.х.н. Филиппов А.О., к.х.н. Гулакова Е.Н., к.х.н. Голубь А.С., д.ф.-м.н. Ананьев И.В., к.х.н. Анисимов А.А., к.х.н. Федянин И.В., к.х.н. Матвеева А.Г.,

Результаты голосования:

«За» - 24 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Председатель коллоквиума д.х.н. Логинов Д.А.

Секретарь коллоквиума к.х.н. Анисимов А.А.

Подписи заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН к.х.н. Гулакова Е.Н.