

Отзыв официального оппонента

профессора, докт. физ.-мат. наук Цирельсона Владимира Григорьевича
на диссертацию Ананьева Ивана Вячеславовича на тему: “Устойчивость молекул,
супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в
теории «Атомы в Молекулах»”, представленную на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Современная квантово-топологическая теория молекулярной и кристаллической структуры (теория атомов в молекулах, ТАМ) основана на анализе функции одноэлектронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ – следа одноэлектронной матрицы плотности. То обстоятельство, что электронная плотность может быть реконструирована из данных по когерентной дифракции рентгеновских лучей, определяет ее важность для физической химии как источника структурной информации. Это, в первую очередь, касается химической связи. ТАМ определяет связанные атомы в виде топологических бассейнов электронной плотности, включающих одно ядро и образуемых сетью градиентных линий, разделенных поверхностями нулевого потока $\rho(\mathbf{r})$ в координатном пространстве. Пары градиентных линий, проходящих через общие для пар атомов поверхности нулевого потока $\rho(\mathbf{r})$ и заканчивающихся на ядрах смежных бассейнов (т.н. топологические связи), ассоциируются с химическими связями в системе.

К сожалению, трактовка электронной плотности, получаемой из рентгенодифракционного эксперимента или вычисленной теоретически, пока обеднена по сравнению с данными о химической связи, получаемыми на основании широко распространенной на практике орбитальной модели электронной структуры. При этом орбитали определяются принципиально неоднозначно и зависят от применяемых базисных волновых функций. Не преодолены и трудности сравнения параметров ТАМ с экспериментальными характеристиками прочности химической связи. Поэтому развитие методов количественной оценки характеристик химической связи, опирающихся на электронную плотность в координатном пространстве, является весьма актуальным и определяет научную ценность настоящей диссертационной работы. Решение круга связанных с этим задач позволило бы увязать распределение электронов в координатном пространстве с особенностями поверхности потенциальной энергии, углубить имеющиеся представления о природе химических связей, и внести вклад в развитие трактовки данных на языке орбитально-независимых и физически обоснованных величин, фигурирующих в теории функционала плотности – широко распространенного метода расчета энергии и свойств атомно-молекулярных и кристаллических систем. Отказ от орбитальной

парадигмы и от применения «прямых» методов расчета, использующих при оценке связывающих вкладов в энергию и подвижность многоатомных систем двухэлектронные представления, в пользу орбитально-независимых дескрипторов, требует теоретических усилий, что определяет теоретическую значимость диссертации.

Цель настоящего исследования – разработка одноэлектронных методов описания электронной структуры и характеристик химических соединений в координатном пространстве, согласующихся с орбитальной моделью электронных оболочек и экспериментальными данными о прочности химической связи, и создание методологии приложения этих методов для исследований стабильности структуры, ее подвижности и ряда свойств молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов.

Объектами исследования являлись атомные кластеры, молекулы, супрамолекулярные ассоциаты и кристаллы гетероциклических соединений, карбоновые и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора. Предметом исследования были характеристики межатомных взаимодействий: особенности распределения одноэлектронных полей, интегральные вклады в электронную энергию на основе двухэлектронной теории и геометрические и энергетические дескрипторы связей.

Основное содержание работы изложено в 62 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия. Публикации полностью отражают результаты, приведенные в данной диссертации.

Работа изложена на 333 страницах и содержит 181 рисунок, две схемы, 16 таблиц и 69 формул. Диссертация состоит из вводной части, шести глав, содержащих полученные результаты, детали расчетов и экспериментов, а также заключения, выводов и списков обозначений, условных сокращений и литературы. Каждой главе предшествует краткий обзор литературы по рассматриваемому вопросу. Список литературы включает 388 наименований. Автореферат полностью соответствует диссертации.

1-я глава посвящена решению задачи определения прочности топологической связи через особенности внутренней структуры и поверхностные свойства связанных атомов и эффекта перераспределения электронов в них. Введена функция плотности делокализации электронов для атомных бассейнов и детально рассмотрены ее свойства. Показано, что эта функция выявляет электронные оболочки связанных атомов без привлечения орбитальных представлений и дает более детализированную информацию, чем функция локализации электронов и локатор локализованных орбиталей. Установлена взаимосвязь между

особенностями топологического связывания и концентрацией электронов на границах атомов. Проанализировано сочетание электростатической точки зрения на причины образования химической связи с предложенной моделью связывания.

2-я глава рассматривает прочность связывания топологических атомов и энергию межатомных взаимодействий в свете подхода взаимодействующих квантовых атомов (Interacting Quantum Atoms, IQA). Метод основан на идее декомпозиции электронной энергии в орбитальном приближении и учитывает межэлектронные взаимодействия с помощью двухэлектронной матрицы плотности. Найдено выражение, аппроксимирующее обменно-корреляционные вклады в энергию электрон-электронного отталкивания через интеграл зарядовой плотности по межатомной поверхности. Показано, что обменно-корреляционный вклад в энергию связывающего взаимодействия топологических атомов *in situ* определяется прочностью топологического связывания, выраженной в терминах заселенности электронами межатомной поверхности с учетом ее кривизны. Этот результат подтвержден расчетами для большого ряда двухатомных молекул. Установлено, что для более прочных взаимодействий, наблюдается большее изменение электростатического вклада в полную энергию, что потенциально влияет на деформацию электронного распределения внутри атомов. Для слабых взаимодействий энергия деформации атомов мало зависит от перестройки электронной структуры под действием кулоновских сил. Для взаимодействий с малым кулоновским вкладом предложен метод оценки полной энергии межмолекулярного взаимодействия из свойств топологического связывания. Найдено обоснование для известной эмпирической корреляции величины E_{int} со значением плотности электронной потенциальной энергии в критической точке связи. Это важный теоретический результат.

Далее полученные результаты применены к молекулярным кристаллам. Изучен вопрос, как прочность топологического связывания между молекулами определяет энергию кристаллической решетки и ее составляющие. Найдено, что в отсутствие значительного электростатического вклада величина энергии деформации должна определяться перераспределением заряда внутри молекулы и изменением ее эффективного объема и что прочность топологического связывания между молекулами в кристаллах должна отражать специфику определенных геометрических метрик прочности взаимодействий.

В 3-й главе анализируются топологическое связывание и кривизна поверхности потенциальной энергии. Исходя из выражения для сил, действующих на поверхность топологического атома, предложена модель гармонического электронного стержня с неоднородной плотностью и модулем Гука, определяемым из поверхностного интеграла

по плотности потенциальной энергии электронов. Данные расчетов двух- и многоатомных молекул показали, что оценки прочности топологического связывания в рамках такой модели находятся в хорошем согласии с эффективными силовыми постоянными связей, рассчитываемыми как вторые производные поверхности потенциальной энергии вдоль межъядерного вектора. Рассмотрена такая интегральная характеристика молекулярных кристаллов как сумма силовых постоянных трансляционных колебаний молекулы в усредненном поле ее соседей. Продемонстрировано, что растяжение невалентных взаимодействий, образуемых молекулой в кристалле, полностью определяет ее трансляционные колебания как жесткого тела в усредненном молекулярном поле. Таким образом, анализ взаимодействий между топологическими атомами привел автора диссертации к открытию возможности изучения динамики атомов в молекулярных кристаллах.

4-я глава диссертации посвящена развитию методов анализа многоцентровых взаимодействий в координатном пространстве в невалентно-связанных ассоциатах, кластерах и металлоорганических соединениях. Решение этой задачи найдено в рамках «облачного» подхода. Он основан на анализе вариации графа связности в зависимости от внешних параметров, задающих функцию $\rho(\mathbf{r})$, таких как координаты атомных ядер. Статистический анализ набора «возмущенных» функций $\rho(\mathbf{r})$, соответствующих графов связности и областей пространства, где могут быть обнаружены топологические связи («облака» топологических связей), обеспечивает информацию об усредненном топологическом связывании и вероятной многоцентровости межатомных взаимодействий. Функция $\rho(\mathbf{r})$ аппроксимируется как сумма псевдоатомных вкладов. Предложено анализировать количество и тип связывающих межатомных взаимодействий по характеристикам критических точек связей. На примере бимолекулярных ассоциатов показано, что электронная заселенность межатомной поверхности может быть оценена из значений $\rho(\mathbf{r}_{\text{КТ связи}})$ и двух минимальных собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r})$ λ_1 и λ_2 . Соответствующая корреляция статистически значима.

В 5-й главе предложенные в предыдущих главах разработки подвергнуты тщательной проверке. Речь идет о взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий, феномене насыщаемости прочности топологического связывания, описании теплового движения и теплового расширения кристаллов в терминах топологического связывания, и применении концепции усредненного топологического связывания для характеристики межатомных взаимодействий. Показано, что изменение объема молекулы линейно зависит от энергии

деформации атомов, что позволило обосновать использование плотности молекул и их фрагментов для объяснения чувствительности к удару кристаллов высокоэнергетических соединений. Плотность эксплозифорных функциональных групп влияет на чувствительность; при этом важны как уплотнение при образовании кристалла, так и особенности молекулярной конформации.

Явление насыщаемости прочности топологического связывания, как показали исследования молекулярных кристаллов разного состава и структуры, сложным образом зависит от конкуренции различных невалентных взаимодействий. При этом атомная структура ассоциата не всегда предсказуема.

Найдено, что специфика разупорядочения и теплового движения атома водорода, вовлеченного в прочные Н-связи в различных по составу и структуре кристаллах, определяется соотношением прочности взаимодействий между атомом щелочного металла и СОО группами. В кристаллах парамагнитных соединений продемонстрировано, что слабые межмолекулярные взаимодействия оказывают существенное влияние на проявление магнитных свойств. По данным многотемпературных рентгенодифракционных исследований кристаллосольватов плоскоквадратных комплексов металлов и их сокристаллов с различными коформерами обнаружено, что их отклик на изменение внешних условий определяется, главным образом, спецификой слабых межмолекулярных взаимодействий. Так, в сокристалле третбутилдикетоната меди (II) с диодотетрафторбензолом при изменении температуры слабые стекинг-взаимодействия в изолированных ассоциатах с геометрией, такой же как в кристалле при 100К, наименее жесткие. Это обуславливает сильную анизотропию теплового расширения и наличие фазового перехода. Слабые галогенные связи между молекулой дихлорэтана и бромид-ионом в кристаллосольвате $[PdL(CyNC)]Br \cdot CH_2Cl_2$ ($L = NHC_6H_2(Cy)NH_2$) и их конкуренция с другими невалентными взаимодействиями приводят к динамическому разупорядочению, и т.д.

Продемонстрированы возможности «облачного» подхода при описании многоцентрового связывания. Анализ экспериментального $\rho(r)$ в нитрозильных комплексах железа показал, что для более подвижного атома кислорода большая доля взаимодействий неустойчива относительно смещений атомных ядер: $\rho(r)$ в критических точках связей резко изменяется, а ее эллиптичность резко возрастает уже при незначительных смещениях атомов от равновесного положения. В комплексе $[Cr(CO)_3([2,2]парадихлофан)]$ при переходе из кристалла в изолированное состояние граф связности переключается при инфинитезимальных сдвигах атомных ядер в области М-π взаимодействия, затрагивая только одно из взаимодействий М-С в равновесном состоянии

(два взаимодействия М-С против трех). Систематический анализ характеристик невалентных взаимодействий по данным КБСД и «облачный» анализ топологии электронной плотности были применены для исследования супрамолекулярного связывания сольватных молекул растворителя и распространенных функциональных групп. Обнаружено, что неустойчивость соответствующих графов связывания (близость критических точек $\rho(\mathbf{r})$ к вырождению) качественно коррелирует с плотностью облаков.

В главе 6 разработанные методы применены к различным соединениям. Установлено, что влияющая на функциональные свойства конформация многих биологически активных соединений, потенциально обладающих антисептическими и антибактериальными свойствами, определяется самыми слабыми внутримолекулярными невалентными взаимодействиями, такими как Н...Н и С-Н...О взаимодействия в анионе соли мирамистина, Н...Н, О...N, F...N, N...л, Н...N и Н...О взаимодействия в производных тиадиазола и оксадиазолов, ненаправленные Н...Н взаимодействия и аномерный эффект в производных гидразонов. Изучено влияние слабых ненаправленных Н...Н взаимодействий на конформацию замещенных карборанов и металлокарборанов, показано, что ориентация заместителя борного кластера определяется спецификой невалентного связывания и может существенно влиять на возможность дальнейшей функционализации этих соединений. Проанализированы внутримолекулярные невалентные взаимодействия в соединениях с фотофизическими свойствами. Показано, как конкуренция ненаправленных взаимодействий Н...N, N...O и N...C определяет стабильность конформации арилазофураксанов и, соответственно, их реакционную способность в реакциях фотоизомеризации. Внутримолекулярные взаимодействия играют значительную роль в стабилизации конформации заместителей в ксантовых красителях, влияя на длину цепи сопряжения и спектральные характеристики. Изучены новые типы структурообразующих межмолекулярных взаимодействий R-S...M в кристаллах плоско-квадратных комплексов переходных металлов. В кристаллах боранов и карборанов, содержащих кислый атом водорода (например, NH группу), обнаружен новый тип прочного невалентного взаимодействия $\text{NH}\dots\eta^3\text{-H}_3\text{B}_3$ [61]. Получены также оценки энергии вкладов халькогенных связей и других межмолекулярных взаимодействий в энергию кристаллических решеток полиморфов Ph_2Te_2 и Ph_2Se_2 .

Глава 7 содержит описание деталей квантово-химических расчетов, рентгенодифракционных экспериментов и обработки данных. Дается полный список объектов с явным указанием личного вклада автора в исследовании каждого.

Среди наиболее значительных результатов диссертации отметим следующие.

1) Обоснован в явном виде факт, что интегральные свойства поверхностей нулевого потока функции электронной плотности, охватывающих связанные атомы, и их аппроксимации по локальным характеристикам электронной плотности в критических точках связей являются дескрипторами наличия и прочности связывающих взаимодействий между топологическими атомными бассейнами. Это вскрывает глубокую физико-химическую связь квантово-топологических характеристик межатомных взаимодействий любого типа со сложившимися эмпирическими и орбитальными концепциями теории химической связи, такими как энергия и ковалентный и электростатический вклады в нее отдельных связей, силовые постоянные связей и локализация электронов.

2. Решена проблема описания многоцентровых и ненаправленных взаимодействий, возникающих при построении графов связности для одночастичных полей, путем анализа вариаций графа связности при сдвигах атомных ядер и его усреднения при помощи визуальной и статистической обработки набора топологических связей.

3. Явно продемонстрировано, что свойства топологических связей находятся в согласии со сложившимися характеристиками свойств ковалентной химической связи такими, как ее насыщаемость и направленность. Следовательно, квантово-топологическая теория молекулярной структуры может физически обосновано использоваться при решении практически важных задач физической химии, таких как построение корреляций структура-свойство для функциональных (например, высокоэнергетических) материалов, предсказание устойчивых структур комплексов металлов и супрамолекулярных ассоциатов, исследования фазовых переходов и теплового расширения кристаллов.

4. В ходе экспериментально-теоретических исследований 109 кристаллических структур а) Установлено наличие взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик топологических связей, играющих важную роль при построении корреляций структура-свойство для кристаллов высокоэнергетических соединений (замещенных фуразанов, фуроксанов, триазолов, тетразолов и т.д.). б) Показано, что эффект насыщаемости прочности связывающих взаимодействий топологического атома позволяет прогнозировать структурные особенности первой координационной сферы в соединениях щелочных, редкоземельных и переходных металлов, стабилизированных слабыми невалентными взаимодействиями. в) Найдено влияние направленности топологических связей и устойчивости графа связности атомов на амплитуду колебаний атомов и распространенность межмолекулярных взаимодействий с определенными геометрическими характеристиками. г) Подтверждена работоспособность концепции

топологической связи для описания динамических процессов - переноса атома водорода вдоль прочных водородных связей в кристаллах солей щелочных металлов и гидратов фосфоновых кислот, спин-кроссовер переходов в кристаллах клатрохелатов переходных металлов, теплового расширения и динамического разупорядочения в кристаллах комплексов Cu(II), Pd(II), Rh(I), Pt(II) и Ni(II).

5. Таким образом, разработанный подход к анализу распределения электронной плотности позволяет не только выявить связывающие взаимодействия, но и, независимо от их типа, определить соответствующие вклады в устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов, что продемонстрировано в данной работе на широкой выборке соединений, включающей (но не ограничивающейся) производные азото-, кислородо- и серо-содержащих малых гетероциклов, ксантенов, боранов, орто-карборанов, металакарборанов и комплексов платиновых металлов.

Все указанные результаты диссертации являются новыми и оригинальными. Их достоверность сомнений не вызывает. Она обеспечена обоснованными теоретическими разработки и применением современных методов квантовой химии для расчета волновых функций молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов и их свойств в координатном пространстве, использованием современных статистических методов обработки данных, включая обучение моделей на размеченных данных, использованием современных экспериментальных методов и передового оборудования для рентгенодифракционных экспериментов.

По диссертации имеются замечания.

- 1) Автор ошибочно считает, что концепция топологической связности не позволяет явно описывать многоцентровые химические связи. Эта проблема рассмотрена R. F. W. Bader and D. A. Legare. Can. J. Chem. **70**, 657 (1992) и R. F. W. Bader and C F. Matta. Inorg. Chem. **40**, 5603 (2001), которые показали на примере карборанов, боранов и молекулярного комплекса Ti, что такие связи просто требуют включить в анализ не только критические точки связей, но и циклические критические точки и нелинейные связевые пути.
- 2) Термин «энергия кристаллической решетки», используемый в тексте, неудачен. Решетка – это лишь геометрический образ кристаллической структуры.
- 3) Автор достаточно вольно обращается с понятием «(де)локализация электронов». Это неоднозначное понятие физической химии, которому в разных случаях приписывается различное содержание. В диссертации, например, локализация электронов, скорее всего,

применяется в контексте «пространственное перераспределение электронной плотности в результате связывания». Указанная небрежность приводит к появлению в тексте таких выражений как «делокализованные векторы гильбертова пространства» и т.д.

4) Автор использует разработанные схемы оценки прочности межатомных взаимодействий, в том числе, и в случае неравновесных геометрий. Хотелось бы видеть оценку неопределенности при использовании трендов, полученных для систем в минимуме энергии. К сожалению, этот вопрос не обсуждается в диссертации.

Сделанные замечания не влияют на общее положительное мнение оппонента о данной диссертации.

В целом, диссертация И.В. Ананьева представляет собой крупное научное достижение в области физической химии, позволяющее обосновано ввести в ее практический оборот более глубокие представления о структурной обусловленности связывания и свойств молекулярных и кристаллических химических соединений. Полученные результаты важны также для химической науки в целом.

Можно заключить, что докторская диссертация «Устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в теории «Атомы в Молекулах»» Ананьева Ивана Вячеславовича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – Физическая химия по физико-математическим наукам, а именно, следующим ее направлениям: «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», «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», «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», а также критериям, определенным пп.

2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Резюмируя, считаю, что Ананьев Иван Вячеславович заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий Кафедрой квантовой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Цирельсон Владимир Григорьевич

26 июня 2024 г.

Контактные данные:

тел.: + , e-mail: 1

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.17 – «Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва»

Адрес места работы:

125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

тел.: + 4 , e-mail: 1

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО РХТУ имени Д.И. Менделеева В.Г. Цирельсона
удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО РХТУ имени Д.И. Менделеева

Докт. техн. наук, профессор

Н.А. Макаров