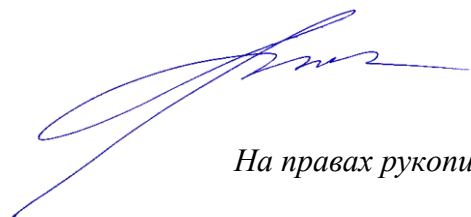


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Ананьев Иван Вячеславович

**Устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и
кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в теории
«Атомы в Молекулах»**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена в Лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук и в Лаборатории квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Официальные –
оппоненты**

Цирельсон Владимир Григорьевич

доктор физико-математических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий Кафедрой квантовой химии

Эварестов Роберт Александрович

доктор физико-математических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет», Институт химии, заведующий Кафедрой квантовой химии

Оганов Артем Ромаевич

доктор физико-математических наук, профессор РАН

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» заведующий Лабораторией дизайна материалов

Защита диссертации состоится «13» сентября 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ, СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2899>

Автореферат разослан «__» июня 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современные исследования физико-химических процессов немыслимы без их теоретического моделирования, которое в той или иной степени опирается на понятие адиабатической поверхности потенциальной энергии (ППЭ), появляющееся вследствие разделения ядерной и электронной задачи для многоатомных систем и определяемое как функция электронной энергии заданного электронного состояния от координат атомных ядер. Концепция ППЭ используется для изучения разнообразных химических и физико-химических процессов: структурной нежесткости, химических реакций, фазовых переходов и т.д. Именно поэтому объяснение особенностей ППЭ и, в частности, глубины и пологости ее минимумов, отвечающих устойчивости того или иного равновесного пространственного расположения атомов, принято давать в терминах теории химической связи и соответствующих измеряемых характеристик – энергии и силовых постоянных химических связей. Концепция химической связи чрезвычайно удобна для перевода задачи описания электронной структуры с языка квантовой механики на язык интуитивных и сложившихся в научном сообществе представлений о «валентном штрихе». Такое упрощение реализуется путем поиска наиболее вероятных «областей агрегации» электронов, совокупно описываемых в одно- или много-детерминантных приближениях для электронной волновой функции.

Наиболее распространенный способ такой локализации в рамках орбитальных представлений сводится к переходу от делокализованных векторов Гильбертова пространства (орбиталей) к локализованным. Хотя локализованные орбитали чрезвычайно удобны для анализа, благодаря простоте сравнения с интуитивными моделями химической связи, они лишены однозначного физического смысла, а их характеристики зависят от выбранного конечного базисного орбитального набора. Этих проблем лишены другие методы локализации – методы описания электронной структуры в терминах n -электронных приведенных матриц плотности (n -МП) и их инвариантов, определяемых в координатном Евклидовом пространстве (методы координатного пространства, МКП). Инварианты матриц плотности, например, плотности вероятности, являются как пригодными для статистического анализа, так и, с оговорками, измеримыми не только в смысле постулата квантовой механики о

самосопряженном операторе, но и в смысле экспериментально наблюдаемых величин (в частности, функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее производные).

Самым известным методом локализации электронов в координатном пространстве является квантово-топологическая теория «Атомы в Молекулах» (ТАМ), основывающаяся на анализе экспериментально достижимого (например, при помощи дифракции рентгеновских лучей) следа одноэлектронной матрицы плотности 1-МП – функции $\rho(\mathbf{r})$. ТАМ позволяет определить атом в виде топологического бассейна $\rho(\mathbf{r})$, включающего одно ядро (т.н. топологический атом), а его связывающие взаимодействия (т.н. топологические связи) – через наличие общей для атомов поверхности нулевого потока $\rho(\mathbf{r})$. Однако, несмотря на очевидное удобство такой локализации с точки зрения соотнесения с «валентными штрихами», теоретико-химическая практика использования ТАМ сталкивается с двумя принципиальными проблемами. В первую очередь, речь идет о несоответствии такой локализации (а именно, двухцентровых топологических связей) сложившимся представлениям о природе химической связи, наблюдаемом в ряде случаев [Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 4982; ChemistryOpen. 2019. Vol. 8. P. 497; Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 5401], – в частности, для невалентных и многоцентровых взаимодействий, стабилизирующих супрамолекулярные ассоциаты и молекулярные кристаллы. Еще более критичным недостатком ТАМ является отсутствие последовательной и единообразной методологии ее приложения для описания динамических процессов, отвечающих колебательному движению атомных ядер в эффективном потенциале, задаваемом ППЭ. Тогда как орбитальные методы дают оценки относительной устойчивости седловых точек ППЭ (в том числе и вклады межатомных взаимодействий) на качественном или даже полуколичественном уровне, язык МКП в настоящее время не позволяет получать однозначную информацию об особенностях ППЭ без привлечения более сложных и ресурсозатратных методов анализа двухчастичных матриц плотности 2-МП, позволяющих фактически рассчитать электронную энергию без использования излишних приближений. Использование матриц плотности высших порядков, однако, во многом аналогично отказу от локализации в орбитальных методах и приводит к потере химической интуитивности, даваемой одноэлектронным описанием.

Указанные проблемы существенно ограничивают область применения ТАМ как теоретико-химического метода описания электронной структуры и, в частности, затрудняют проведение систематических исследований ППЭ многоатомных систем на языке орбитально-независимых и физически обоснованных величин без привлечения ресурсозатратных расчетов 2-МП. Таким образом, развитие МКП, опирающихся на 1-МП, является **актуальным** и определяет **научную ценность** настоящей диссертационной работы. Новые методы локализации электронов в координатном пространстве для исследований особенностей ППЭ **актуальны** как с точки зрения изучения природы химических связей, так и с точки зрения развития теории функционала плотности – наиболее распространенного метода расчета энергии и свойств атомно-молекулярных и кристаллических систем.

Цель настоящего **исследования** – *разработка одноэлектронных методов описания электронной структуры химических соединений в координатном пространстве, согласующихся с орбитальной моделью 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.*

С учетом специфики определения связывающего взаимодействия в рамках одночастичных МП, не позволяющего однозначно соотнести его свойства со свойствами отдельной химической связи (в частности, с ее энергией), для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Выработать определение прочности топологической связи (связывающего взаимодействия между топологическими атомами), соответствующее орбитальным представлениям о химической связи как следствии изменения внутренней структуры атомов и эффектов делокализации электронов.
2. Разработать метод оценки энергетических характеристик и жесткости (силовых постоянных) связей в области минимума энергии многоатомных систем на основании квантово-топологической теории «Атомы в Молекулах», работоспособный в широком интервале прочности взаимодействий.

3. Разработать метод обнаружения и изучения многоцентрового межатомного связывания на основании анализа электронной плотности для случаев, когда результаты применения методов описания электронной структуры в координатном пространстве, основанных на одноэлектронной матрице плотности, не согласуются с классическими орбитальными представлениями химии.
4. Применить разработанные методы для решения широкого круга задач физической химии, включающего исследования структуры и свойств кристаллов с ненаправленными и/или многоцентровыми взаимодействиями, описание которых оказывается проблематичным в рамках двухцентрового формализма.

Степень разработанности темы исследования. Теоретико-химическая практика применения ТАМ в подавляющем большинстве случаев сводится к а) установлению графа связности атомов на основании анализа траекторий $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (т.н. связевых путей) и б) описанию связывающих межатомных взаимодействий (их природы и прочности) на основе локальных электронных дескрипторов. Граф связности атомов в ТАМ не является гиперграфом и, таким образом, не может быть использован для описания многоцентровых взаимодействий. Условием наличия ребра (топологической связи) между двумя вершинами графа (ядрами атомов) принято считать наличие т.н. привилегированного канала обменно-корреляционного взаимодействия между атомами. Хотя в литературе присутствуют оценки нижних и верхних границ значения обменно-корреляционных и других вкладов в энергию взаимодействия атомов, необходимых для возникновения топологической связи, строгие условия, позволяющие в общем случае предсказать ее наличие, на данный момент неизвестны. С точки зрения методологии ТАМ, это делает особенно важным наличие зависимости между характеристиками топологической связи и обменно-корреляционной энергией, обнаруженное в настоящем исследовании.

Известно, что топологическая связь может соединять атомы, взаимодействующие репульсивно за счет электростатического отталкивания, или, напротив, отсутствовать в случае отрицательного значения потенциальной энергии взаимодействия двух атомов [Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 4982; ChemistryOpen. 2019. Vol. 8. P. 497; Chem. Eur. J.

2018. Vol. 24. P. 5401]. Подобное несоответствие принятым представлениям о химической связи встречается либо в случаях малых обменно-корреляционных вкладов, и/или сильно электроотрицательных атомов (например, для невалентных взаимодействий типа $H...H$, $F...F$, $O...Cl$ и т.д.), либо для взаимодействий, которые в общепринятой парадигме описываются как многоцентровые ($M...л$, $O...л$, $л...л$ и т.д.). В литературе проблема многоцентровых взаимодействий отчасти решается при помощи других МКП, основанных, например, на различных одночастичных потенциалах, функции приведенного градиента плотности, функции источника. Однако топология полей этих величин либо вообще не определяет атомных бассейнов, либо задает граф связности только в двухцентровом приближении. С точки зрения выявления многоцентрового характера взаимодействий это приводит к необходимости комбинирования сразу нескольких методов, сочетающих в себе топологическое разбиение пространства на атомы с поиском доменов электронной структуры (например, отвечающих локализации электронов в координатном пространстве) другими методами. Такие комбинации методов, однако, оказываются менее интуитивными по сравнению с ТАМ, сопоставляющей вершине графа связности позицию атомного ядра. Именно поэтому в настоящей работе проблема выявления и описания многоцентровых взаимодействий решается в рамках парадигмы ТАМ.

Дальнейшее описание связывающих взаимодействий проводится либо, в большинстве случаев, на основе характеристик в критических точках (КТ) $(3,-1) \rho(\mathbf{r})$, лежащих одновременно на связевых путях и межатомных поверхностях (IAS), либо, существенно реже, по данным анализа различных дескрипторов в окрестностях этих точек при использовании упомянутой комбинации МКП. Оба варианта, однако, дают локальную картину, что не позволяет корректно описывать свойства многоцентровых взаимодействий, хотя это, во многом, остается за пределами внимания при решении прикладных задач. Менее локальное и, при этом, остающееся в рамках ТАМ описание топологической связи может быть сделано при помощи анализа IAS. Впервые такой подход был предложен Р. Бейдером, однако соответствующий теоретический аппарат оставался без развития и систематического применения в контексте исследований химической связи до настоящей работы.

Известен ряд методов, позволяющих описать природу и прочность топологической связи. Наиболее общим является основанный на вычислении 2-МП подход Взаимодействующих Квантовых Атомов [J. Comp. Theor. Chem. 2005. Vol. 1. P. 1096], предоставляющий разложение электронной энергии системы на атомные и межатомные вклады с учетом теории делимости МакВини. Фактически этот метод позволяет как вычислить энергию взаимодействия областей координатного пространства, так и разложить ее на электростатический и обменно-корреляционный вклады. Последний, наравне с т.н. делокализационными индексами связей [J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 4959], также опирающимся на двухчастичную плотность, фактически отражает ковалентный вклад во взаимодействие между топологическими атомами. Существуют и одночастичные МКП для описания топологических связей, которые, однако, характеризуются существенно более качественными (или менее точными) метриками. Так, в рамках ТАМ определение типа связывающего взаимодействия по соотношению ионного/ковалентного вкладов обычно проводится качественно, исходя из эмпирических условий на значения локальных дескрипторов в КТ (3,-1) $\rho(\mathbf{r})$. Более детальное рассмотрение предоставляют комбинации МКП: например, анализ поведения одночастичных потенциалов в окрестности КТ (3,-1) $\rho(\mathbf{r})$ позволяет определить роли двух топологических атомов как доноров или акцепторов электронного заряда. Для настоящего исследования важными являются одночастичные МКП, используемые для оценки прочности топологической связи и основанные на анализе ряда дескрипторов ($\rho(\mathbf{r})$, плотности кинетической и потенциальной электронной энергии) в КТ (3,-1) $\rho(\mathbf{r})$ и ее окрестности. Большая часть этих методов основана на полуэмпирических корреляционных зависимостях, разработанных для оценки энергии (или энтальпии) конкретных типов взаимодействий (например, ковалентных связей СС, классических Н-связей, галогенных связей). Несмотря на то, что точность этих методов, в том числе и в смысле оценок внутри тренировочной выборки, неоднократно подвергалась сомнению в литературе, они были бездоказательно перенесены и на другие типы взаимодействий (как невалентных, так и ковалентных), а их широкая распространенность свидетельствует о востребованности одночастичных МКП для сопоставления прочности связывающих взаимодействий и

выделения их вкладов в интегральные макроскопические характеристики, например, энтальпию сублимации молекулярных кристаллов. При этом метрики прочности топологических связей относительно их удлинения/сокращения, позволяющие рассматривать вклады в подвижность атомов, обсуждаются в литературе лишь фрагментарно и, опять же, в контексте исследований взаимодействий определенного типа. В настоящей работе предложены методы оценки прочности топологических связей, которые являются работоспособными и достаточно точными для широкого круга взаимодействий и позволяют получить информацию о вкладах связывающих взаимодействий в глубину минимума ППЭ и в его кривизну, определяющую подвижность атомных ядер.

Таким образом, главной идеей работы, определяющей ее **научную новизну** и **теоретическую значимость**, является отказ как от орбитальной парадигмы, так и от методов 2-МП при оценке связывающих вкладов в энергию и подвижность многоатомных систем в пользу орбитально-независимых дескрипторов, опирающихся на экспериментально достижимую функцию электронной плотности. Выделим следующие основные **элементы научной новизны** данного исследования в области изучения природы химической связи:

1. Впервые систематически показано, что свойства поверхности топологического атома, определяемого в рамках теории «Атомы в Молекулах», могут рассматриваться как характеристика прочности химической связи между двумя атомными фрагментами, причем распределение электронной плотности по этой поверхности оказывается связано с обменно-корреляционным вкладом в энергию, а распределение плотности потенциальной энергии электронов – с силовой постоянной связи в гармоническом приближении.
2. Обнаружена согласованность геометрического и энергетического, основанного на выделении вкладов связывающих в топологическом смысле взаимодействий, подходов к описанию химической связи в смысле ее насыщаемости как способности атомов/функциональных групп/молекул образовывать ограниченное число связей при сохранении их суммарной прочности. В частности, на примере молекулярных кристаллов и комплексов

переходных металлов и лантанидов впервые продемонстрирована насыщенность прочности топологического связывания, что может быть использовано для прогноза энергии кристаллической решетки или энергии стабилизации полиэдра металла.

3. Обнаружено, что указанная насыщенность проявляется и для метрик прочности взаимодействий относительно колебательных изменений, анализ которых позволяет объяснять температурно-индуцируемые изменения взаимодействий и их анизотропию. Показано, что микро- и макроскопическое разупорядочение, в том числе и фазовые переходы в молекулярных кристаллах, являются следствием указанной анизотропии. В частности, обнаружено, что специфика потенциала прочной водородной связи и вероятность процесса переноса протона определяется асимметрией распределения эффективных силовых постоянных топологических связей, образованных с донором и акцептором протона.
4. Впервые показано, что анализ геометрических данных, получаемых из многотемпературных рентгенодифракционных экспериментов, в сочетании с квантово-химическими расчетами одночастичных полей, предоставляет уникальный способ исследования межмолекулярных взаимодействий и позволяет выделить как структурообразующие, так и «вынужденные» взаимодействия, геометрия которых обусловлена наличием прочных связывающих взаимодействий. Продemonстрировано, что анализ температурно-индуцируемых изменений геометрии взаимодействий дополняет результаты топологического анализа электронной плотности, позволяя определять многоцентровый характер связывающих межатомных взаимодействий в случаях, когда одночастичного графа связности недостаточно.
5. Показано, что даже слабые невалентные взаимодействия, такие как $H \dots H$, $F \dots N$ и $R-S \dots M$ (M – атом переходного металла) с энергией до $4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, могут играть решающую роль в стабилизации конформации молекулы и супрамолекулярного ассоциата и, тем самым, определять поведение

химического соединения в ходе химических реакций и при фотовозбуждении. Показана роль многоцентровых направленных взаимодействий $XH...H_3B_3$ (X – электроотрицательный атом) в стабилизации определенных типов кристаллической упаковки полиэдрических соединений бора.

6. Впервые показано, что геометрия невалентных взаимодействий молекулы/функциональной группы в кристалле, задающие наиболее вероятную форму ее супрамолекулярной поверхности, определяются устойчивостью графа связности – кривизной функции электронной плотности в ее критических точках. Также продемонстрирована взаимосвязь устойчивости графа связности и динамики атомов (параметров атомных смещений) в кристаллах.

Среди **практически значимых** результатов необходимо отметить создание следующих новых МКП, основанных на анализе 1-МП и имплементированных в виде модулей собственного программного обеспечения, разработанного в ходе исследования:

1. Орбитально-инвариантный метод изучения эффектов (де)локализации в координатном пространстве и их влияния на прочность связывающих взаимодействий.
2. Метод оценки обменно-корреляционного вклада в энергию любых связывающих взаимодействий между двумя фрагментами.
3. Унифицированный метод оценки энергии невалентных взаимодействий, дающий достоверные результаты для широкого круга межмолекулярных взаимодействий.
4. Метод оценки эффективных силовых постоянных колебаний связей из характеристик одночастичной матрицы плотности, позволяющий сравнивать прочность топологического связывания любого типа.
5. Метод выделения связывающих вкладов в силовые постоянные трансляционных колебаний молекул как целого в кристаллах и энергию нулевых колебаний.

6. Метод анализа топологического связывания атомов при усреднении по микроканоническому ансамблю на основании экспериментальных или теоретических данных о функции электронной плотности.
7. Метод исследования взаимосвязи особенностей кристаллической упаковки высокоэнергетических соединений и их чувствительности к удару, основанный на изучении изменения объемов и энергий молекул/функциональных групп при образовании кристалла.

Методология и методы исследования основываются на комбинации квантово-химических расчетов, рутинных многотемпературных и прецизионных рентгенодифракционных исследований монокристаллов и анализа баз структурных данных.

Основная информация о характеристиках электронной структуры изученных многоатомных систем и особенностях их колебательной ППЭ получена методами квантовой химии в основном электронном состоянии, причем, по возможности, использовались высокие уровни теории пост-хартри-фоковских методов (методы связанных кластеров с одинарными и двойными возбуждениями или методы теории возмущений Меллера-Плессе четвертого порядка). При отсутствии возможности использования пост-хартри-фоковских методов параметры электронной структуры получали методами теории функционала плотности, пригодными для получения функции $\rho(\mathbf{r})$ достаточного качества. В ряде случаев для сравнения с более высокоуровневыми методами проводились расчеты методом Хартри-Фока. Если не оговорено отдельно, геометрия модельных изолированных систем оптимизировалась с достаточно строгими критериями останова и обязательной проверкой типа седловой точки на ППЭ при помощи расчета вторых производных по смещениям ядер. Рутинные рентгенодифракционные эксперименты выступали в качестве основного источника информации о структурах реальных кристаллических систем (которые, при необходимости, также оптимизировались теоретически) и параметрах атомных смещений, используемых при анализе динамических процессов в кристаллах.

Сканирование ППЭ проводили при помощи частичной оптимизации, сканирования координат нормальных колебаний или с использованием техник Борн-

Оппенгеймеровской молекулярной динамики. Для ряда кристаллических систем проводили эффективное сканирование ППЭ при помощи многотемпературных рентгенодифракционных экспериментов, сканирования объемов, ограниченных изоповерхностями фактора Дебая-Валлера, или анализа структурных баз данных.

Скалярные и векторные поля, изучаемые МКП, получали либо на основании квантово-химических расчетов 1-МП (включая расчеты с периодическими граничными условиями для электронных волновых функций кристаллических систем), либо при помощи прецизионных рентгенодифракционных исследований, либо при помощи аддитивных схем. Для новых МКП разработано собственное программное обеспечение на языках Fortran, C и Python 3.

Разложение энергии системы на вклады в Гамильтониан проводили в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов с использованием нерелаксированной 2-МП (вариационные методы теории волновых функций) или с использованием приближений на основании натуральных орбиталей (теория возмущений и теория функционала плотности).

Объектами исследования выступали атомные кластеры, молекулы, супрамолекулярные ассоциаты и кристаллы широкого круга соединений, включая гетероциклические соединения, карбоновые и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора. **Предметом исследования** являлись характеристики прочности межатомных взаимодействий, включая особенности распределения одноэлектронных полей, интегральные вклады в электронную энергию на основе 2-МП, геометрические и энергетические дескрипторы.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов квантовой химии и принятых в научной литературе современных подходов к анализу электронной структуры многоатомных систем в координатном пространстве, использованием современных статистических методов обработки данных, включая обучение моделей на неразмеченных данных, использованием современных экспериментальных методов и новейшего рентгенодифракционного оборудования.

Основное содержание работы в полной мере изложено в 62 статьях общим объемом 34 п.л. в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия». **Апробация работы** проводилась на VI, VII, VIII, IX и X Национальных Кристаллохимических конференциях (с 2011 по 2021 годы, Суздаль, Приэльбрусье), Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (Москва, 2019), 2ом международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» (Москва, 2022).

Личный вклад автора состоит в определении направления исследования, постановке целей и задач представляемой работы, планировании расчетов и экспериментов и проведении некоторой их части, написании части кода разработанного программного обеспечения, интерпретации и анализе всех полученных теоретических и экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов, установлении закономерностей, формулировке выводов диссертации и написании статей. Все приведенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Диссертационное исследование обобщает данные, полученные автором в том числе и в сотрудничестве с коллегами в период с 2011 г. по 2024 г. В публикациях, написанных в соавторстве и посвященных разработке методов (главы 1-4), вклад автора является определяющим и составляет 60-100%. В публикациях, посвященных применению предложенных методов (главы 5 и 6), вклад автора состоял в теоретико-химической и/или в рентгеноструктурной части исследования и составляет от 9% до 90%.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы описания электронной структуры в координатном пространстве и, в частности, квантово-топологическая теория «Атомы в Молекулах» позволяют построить согласованную с методами локализации орбиталей, но орбитально-инвариантную теорию химической связи как наличия общей поверхности топологических атомов, влияющего на внутреннюю структуру атомных бассейнов.

2. Поверхность топологического атома полностью описывает специфику его взаимодействий и может быть использована для оценки атомного вклада в характеристики ППЭ, соответствующие энергетической стабильности многоатомной системы в заданной геометрии и ее колебательной подвижности.
3. Исследования связывающих атомных взаимодействий, плохо описываемых в двухцентровом приближении, можно проводить с использованием анализа набора топологических связей, получаемых при возмущениях электронной плотности при сдвигах атомных ядер.
4. Анализ распределения электронной плотности и плотности потенциальной электронной энергии позволяет воссоздать непротиворечивую картину межатомных и межмолекулярных взаимодействий и оценить их вклад в устойчивость широкого круга химических веществ, таких как гетероциклические соединения, органические и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора.

Структура диссертации. Работа общим объемом 333 страниц состоит из вводной части, кратко дающей общую характеристику работы, шести глав с получением и обсуждением результатов (из которых четыре посвящены разработке методов и две – их применению), главы, посвященной деталям расчетов и экспериментов, заключения, выводов, списка основных сокращений и обозначений и списка литературы. Диссертация содержит 181 рисунок, две схемы, 16 таблиц и 69 формул (всюду используется сквозная нумерация). Если это не указано специально, все величины в таблицах и графиках приводятся в атомной системе единиц. Список литературы включает 388 наименований с учетом собственных публикаций автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Топологический атом, его свойства и связанное состояние

Решение первой задачи по определению прочности топологической связи требовало определить связанное состояния атома через особенности его внутренней структуры и эффекты делокализации. Это было сделано нами [1] при помощи рассмотренного Р. Бейдером частного случая стационарной теоремы гипервириала для

открытой подсистемы [J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. P. 3945], зависящего от системы координат и задающего нулевой момент распределения $\rho(\mathbf{r})$ в ее границах:

$$3 \int_{\Omega} |\mathbf{r}|^0 \rho(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r}) + \int_{\Omega} |\mathbf{r}|^0 \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} d\tau(\mathbf{r}) = \oint_S |\mathbf{r}|^0 \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) ds(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Ненулевое значение поверхностного интеграла отвечает связанному состоянию атома Ω , причем чем оно больше, тем сильнее искривляются градиентные траектории внутри бассейна – сильнее проявляется влияние внешнего потенциала на электронную плотность данного атома. На основании (1) нами предложено определение прочности топологического связывания через поверхностную плотность атома. Изменение этой прочности отражается во внутренней структуре атома, описываемой знакопеременным скалярным полем $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ ($\mathbf{r}_{\Omega}$ – радиус-вектор, центрированный на ядре Ω):

$$f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega}) = \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega}), \forall \mathbf{r}_{\Omega} \in \Omega. \quad (2)$$

Выражение (1) аналогично известному разложению электронной заселенности бассейна атома через делокализационные индексы [J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 4959], что наделяет функцию $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ смыслом плотности делокализации: она

фактически описывает отклонение распределения электронной плотности атома от сферически-симметричного случая (положительные значения – концентрация

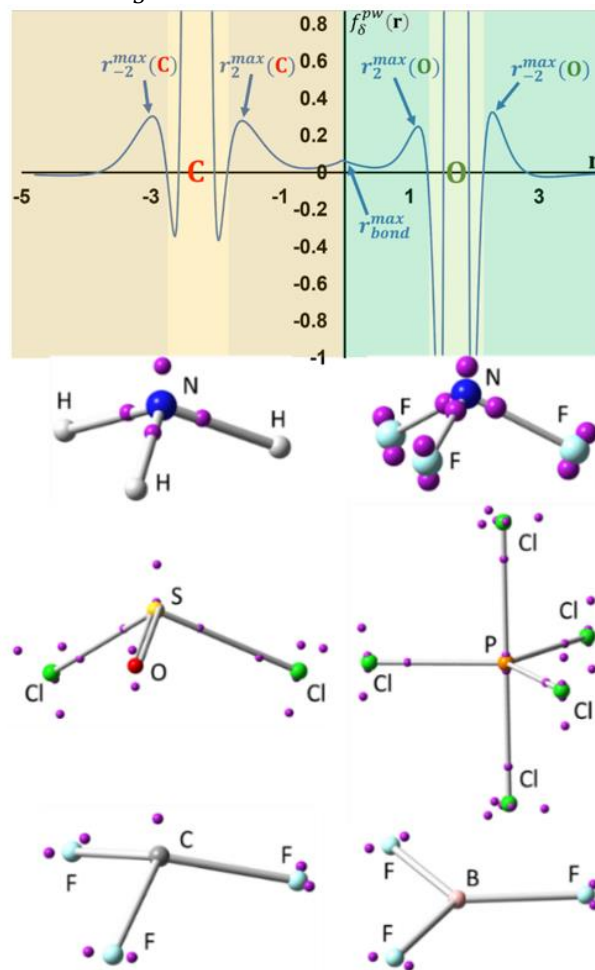


Рисунок 1. Функция плотности делокализации вдоль межъядерной линии в растянутой геометрии молекулы CO (сверху) и ее изолированные максимумы в некоторых простых молекулах (снизу) на уровне CCSD/aug-cc-pVTZ.

электронного заряда, отрицательные – его разряжение). Проведенные нами квантово-химические расчеты (CCSD/aug-cc-pVTZ) атомов и малых молекул показывают (рис. 1), что поведение функции $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ наглядно отражает локализацию электронов, отвечающую как внутренним оболочкам атомов, так и образованию топологической связи и позициям неподеленных электронных пар.

2. Прочность связывания топологических атомов и энергия межатомных взаимодействий

С использованием (1) нами предложен [2] метод оценки прочности связывающего взаимодействия между топологическими фрагментами в их *in situ* (связанных) состояниях, энергия которого обычно определяется через подход Взаимодействующих Квантовых Атомов [Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 9101]:

$$E_{in-situ} = V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'} + V_{ee\ Col}^{\Omega\Omega'} + V_{ee\ XC}^{\Omega\Omega'} \quad (3)$$

Обменно-корреляционный вклад $V_{ee\ XC}^{\Omega\Omega'}$ требует вычисления 2-МП, однако на основании его известной взаимосвязи с феноменом делокализации электронов между двумя фрагментами [Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 16231] и при использовании (1) нами предложена его аппроксимация следующей моделью:

$$V_{ee\ XC}^{\Omega\Omega'} = \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega)^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) + b. \quad (4)$$

Для ряда двухатомных систем (от Ar_2 до N_2^*) на различных уровнях теории (от HF до CCSD, базис aug-cc-pVTZ), обнаружено, что достоверность подобной аппроксимации оказывается тем выше, чем более точной является функция $\rho(\mathbf{r})$ и чем полнее описывается корреляционная энергия (рис. 2).

Модель (4) была обобщена и на случай многоатомных систем – молекул и супрамолекулярных ассоциатов[†]. Проведенные нами квантово-химические расчеты

* Ar_2 , BeH^+ , $\text{BeH}^\bullet$, BeO , BN , BO , Cl_2 , ClF , ClO , CN^+ , CO , F_2 , H_2 , HBr , HCl , He_2 , He_2^+ , HF , LiCl , LiF , LiH , LiO , N_2 , NaCl , NaF , NaH , Ne_2 , Ne_2^+ , NO^+ , $\text{NO}^\bullet$, O_2 , O_2^- , O_2^+ , OF , OH^- , $\text{OH}^\bullet$, SH^+ , $\text{SH}^\bullet$

[†] $\text{He} \dots \text{He}$, $\text{He} \dots \text{Ne}$, $\text{He} \dots \text{Ar}$, $\text{He} \dots \text{Kr}$, $\text{Ne} \dots \text{Ne}$, $\text{Ne} \dots \text{Ar}$, $\text{H}_2 \dots \text{H}_2$, $\text{Ne} \dots \text{Kr}$, $\text{Ar} \dots \text{Ar}$, $\text{F}_2 \dots \text{F}_2$, $\text{Ar} \dots \text{Kr}$, $\text{Kr} \dots \text{Kr}$, $\text{CHF}_3 \dots \text{F}_2$, $\text{CH}_3\text{F} \dots \text{F}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl} \dots \text{F}_2$, $\text{CF}_4 \dots \text{F}_2$, $\text{CH}_4 \dots \text{CH}_4$, $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{F}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \dots \text{F}_2$, $\text{CCl}_4 \dots \text{F}_2$, $\text{CF}_3\text{H} \dots \text{Cl}_2$, $\text{CF}_4 \dots \text{Cl}_2$, $\text{CH}_4 \dots \text{Cl}_2$, $\text{H}_2\text{CO} \dots \text{CH}_4$, $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl} \dots \text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{F} \dots \text{CH}_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \dots \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{CCl}_4 \dots \text{Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{F} \dots \text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{CHCl}_3 \dots \text{CHCl}_3$, $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_6 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{CH}_3\text{F}$, $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \dots \text{CH}_3\text{NH}_2$,

широкого ряда изолированных ассоциатов (PBE0, MP2, CCSD, базисы aug-cc-pVTZ и def2TZVP), стабилизированных различными типами невалентных взаимодействий (от H-связей до дисперсионных взаимодействий), действительно показывают, что величина V_{eeXC}^{AB} (A и B – взаимодействующие молекулы) хорошо коррелирует с прочностью топологического связывания ($R^2 > 0.995$, средняя ошибка 1.9 ккал·моль⁻¹). Более того, прочность топологического связывания между молекулами удалось использовать, хоть и с меньшей точностью ($R^2 > 0.9564$), для оценки других вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия [3], в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов определяемой как сумма *in situ* энергии взаимодействия (3) и энергии деформации электронной структуры:

$$E_{int} = E_{in-situ} + E_{def} = V_{eeXC}^{AB} + V_C^{AB} + E_{def} \quad (5)$$

На основании расчетов 2-МП нами было обнаружено, что для невалентных взаимодействий при заданном вкладе V_C^{AB} суммарная прочность топологического связывания фрагмента A, определяющая значение $\sum_B V_{eeXC}^{AB}$, не может быть больше некоторого определенного значения, отвечающего компенсации максимально возможной деформации бассейнов A. Это позволило предположить а) наличие эффекта насыщаемости прочности топологического связывания как возможности образовывать ограниченное число связей с сохранением их суммарной прочности и, соответственно, насыщаемости энергии взаимодействия E_{int} , б) наличие взаимосвязи геометрических

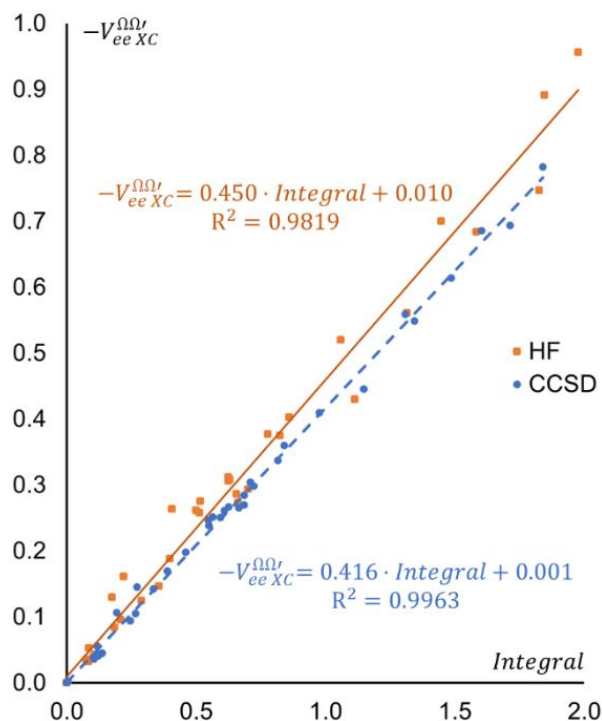


Рисунок 2. Линейные зависимости между $-V_{eeXC}^{\Omega'}$ и правой частью (14) (значения p_1 и p_2 равны 1.293 и 0.737 для HF и 1.113 и 1.094 для CCSD)

H₂O...CH₃C(O)NHCH₃, H₂O...H₂O, HNO₂...HNO₂, H₂O...CH₃OH, CH₃OH...CH₃OH, H₂O...C₆H₅N, CH₃NH₂...CH₃C(O)NHCH₃, H₂O...CH₃NH₂, CH₃OH...CH₃NH₂.

искажений атомных бассейнов при образовании связи и энергии деформации [4-6]. Верификация этих предположений дана в главе 5.

Нам удалось разработать и метод оценки полной энергии межмолекулярного взаимодействия (рис. 3). Нелинейная оптимизация по квантово-химическим данным (PBE0-D3/aug-cc-pVTZ) для E_{int} в бимолекулярных ассоциатах дает:

$$E_{int} \approx - \sum_{IAS'} \frac{0.34}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{2.43}} \oint_{IAS'} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{0.98} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega}), \quad (6)$$

где суммирование ведется по всем межатомным поверхностям IAS' , разделяющим два молекулярных фрагмента. Свободный член регрессии, при этом, составляет менее $4 \cdot 10^{-4}$ а.е., а значения средней и максимальной абсолютной ошибки оценки E_{int} равны, соответственно, 0.36 и 1.07 ккал·моль $^{-1}$ ($R^2=0.9871$).

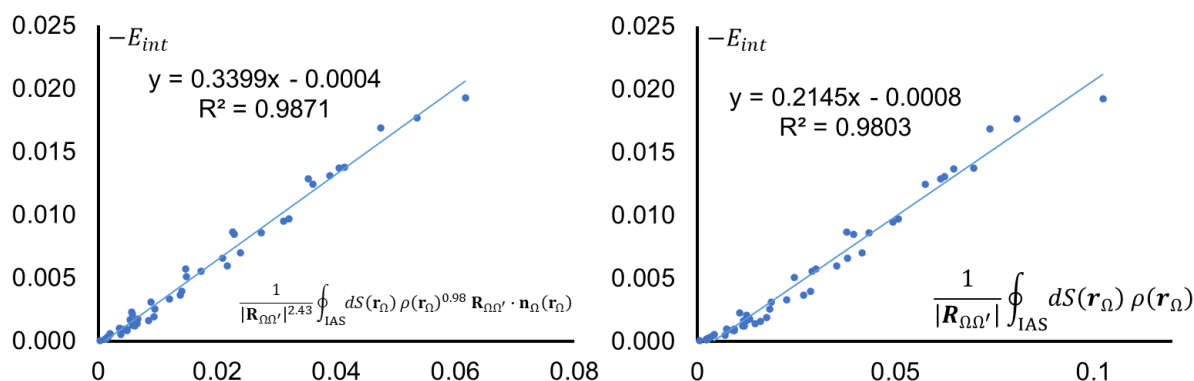


Рисунок 3. Результаты линейной регрессии (6) (слева) и (7) (справа) для оценки энергии межмолекулярных взаимодействий, рассчитанной на уровне PBE0-D3/aug-cc-pVTZ.

Модель (6) была упрощена [7] при использовании значения параметров $p_1 = 1$ и $p_2 = 2$ для учета размерностей и с обоснованным предположением близости к нулю кривизны IAS для взаимодействий с малым кулоновским вкладом:

$$E_{int} \approx - \sum_{IAS'} \frac{0.215}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS'} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}). \quad (7)$$

В этом случае средняя абсолютная ошибка составляет менее 0.61 ккал·моль $^{-1}$ и максимальное отклонение равно 3.03 ккал·моль $^{-1}$ ($R^2>0.98$). Важно, что аналогичные метрики прочности топологического связывания оказываются работоспособны и для координационных связей металл – нейтральный лиганд (например, Zn-L, где L – N-, P-

и О-донорные лиганды) и, более того, для оценки энергии кристаллической решетки молекулярных кристаллов. Так, при обобщении (6) на все топологические связи, образуемые молекулой в кристалле и соответствующей параметризацией, средняя ошибка относительно энергии кристаллической решетки, рассчитанной для ряда простых молекулярных кристаллов на уровне PBE0-D3/def2TZVP с периодическими граничными условиями, составляет менее $0.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [8]. Разработанные методы оценки E_{int} были использованы для изучения влияния связывающих взаимодействий различной природы на стабильность конформаций молекул и супрамолекулярных ассоциатов (главы 5 и 6).

Определяющая роль свойств межатомной поверхности как метрик прочности топологического связывания также была продемонстрирована нами и при использовании теоремы вириала [7]. Было показано, что для случая бесконечно слабого невалентного взаимодействия его энергия может быть аппроксимирована через интеграл вычисляемой из 1-МП плотности потенциальной энергии электронов $v(\mathbf{r})$ по IAS. Этот результат обосновывает известную, но менее достоверную эмпирическую корреляцию E_{int} со значением $v(\mathbf{r})$ в КТ (3,-1) для Н-связей [Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170].

3. Топологическое связывание и кривизна поверхности потенциальной энергии

Особая роль вириала сил Эренфеста была продемонстрирована нами при рассмотрении прочности топологического связывания относительно колебательных изменений [9]. На основании

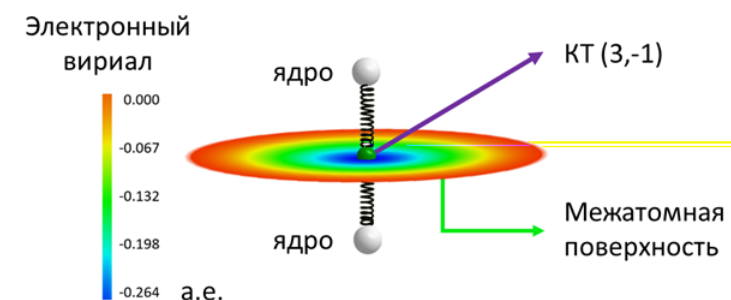


Схема 1. Модель гармонического электронного стержня.

выражения для сил, действующих на поверхность топологического атома [Adv. Quant. Chem., 2009. Vol. 57. P. 285], нами предложена модель гармонического электронного стержня с неравномерной плотностью и модулем Гука, определяемым из поверхностного интеграла $v(\mathbf{r})$ (схема 1).

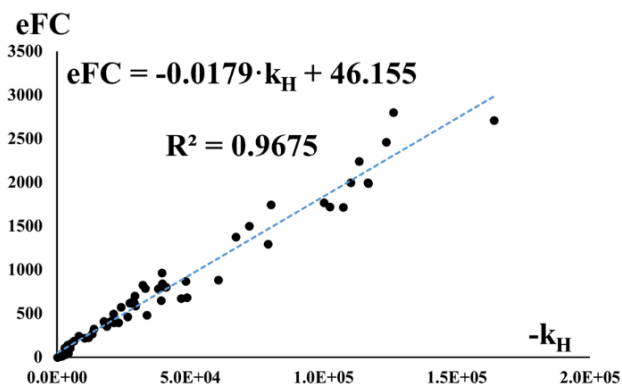


Рисунок 4. Зависимость эффективной силовой постоянной колебания растяжения-сжатия топологических связей (Дж·м⁻²) от модуля Гука электронного стержня (а.е.) на уровне B98/aug-cc-pVQZ.

В ходе анализа данных расчетов (B98, MP4, базис aug-cc-pVQZ) набора различных двух- и многоатомных молекул было обнаружено, что оценки прочности топологического связывания, задаваемой такой моделью, оказываются в хорошем согласии (рис. 4[‡]) с т.н. эффективными силовыми постоянными связей eFC [J. Mol. Model. 2000. Vol. 6. P. 396], рассчитываемыми как вторые производные ППЭ по соответствующему межъядерному направлению:

$$eFC \cong const \cdot \frac{1}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS} ds(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) . (8)$$

Важно, что значения eFC позволяют сравнивать прочность химических связей различной природы и во многих случаях являются более предпочтительными метриками прочности по сравнению с энергетическими дескрипторами.

Нами было показано [8], что по аналогии с использованием методов (6) и (7) для оценки энергии кристаллической решетки зависимость (8) может быть использована для оценки другой интегральной характеристики молекулярных кристаллов – суммы силовых постоянных трансляционных колебаний молекулы в усредненном поле ее соседей:

$$\sum_i \left\{ \frac{1}{R_i} \int_{IAS_i} v(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r}) \right\} \sim \partial^2 E / \partial x^2 + \partial^2 E / \partial y^2 + \partial^2 E / \partial z^2 . (9)$$

[‡] См. сноску *, а также BFCl₂, BH₃ НОВО, HCOOH, CHClF₂, H₂O, H₂S, Na₂O, Na₂S, PCl₂F, P(O)HClF, P(O)Cl₂F, SCl₂, SiHCl₂F, SO₂, SOCl₂, BeF₂, BeH₂, BF₂⁺, BH₂⁺, BH₂F⁺, CO₂, COS, CS₂, HCN, HNC, LiH₂⁻, N₂O, NO₂⁺.

Работоспособность этой зависимости для ряда модельных кристаллов (рис. 5[§], слева, PBE0-D3/def2TZVP, средняя ошибка 0.0066 а.е.) демонстрирует, что растяжение невалентных взаимодействий, образуемых молекулой в кристалле, полностью определяет ее трансляционные колебания как жесткого тела в усредненном молекулярном поле. Интересно, что сумма значений $v(\mathbf{r})$ в соответствующих КТ (3,-1) функции $\rho(\mathbf{r})$ также весьма неплохо коррелирует с правой частью выражения (9) (Рис. 5, справа, средняя абсолютная ошибка 0.0116 а.е.). Нами также показано, что аналогичный подход можно использовать и для оценки энергии нулевых колебаний с удовлетворительной точностью.

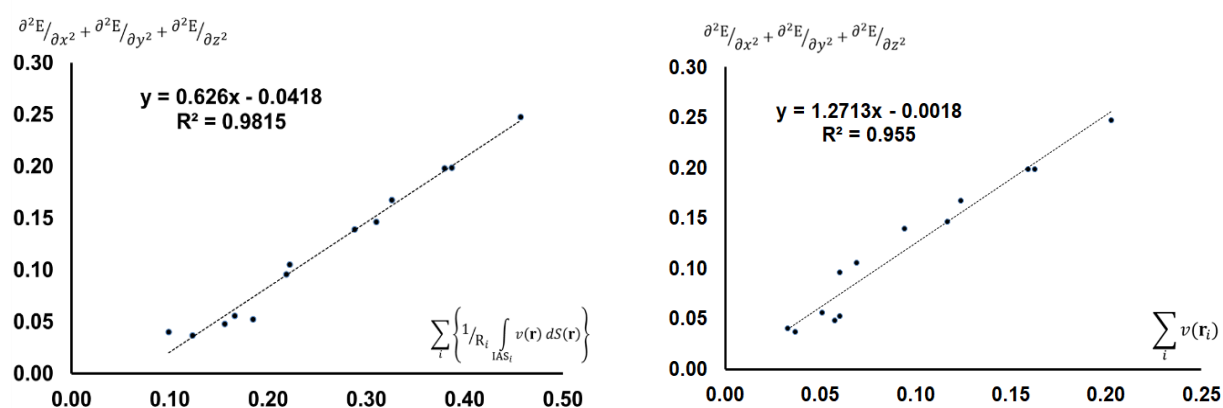


Рисунок 5. Корреляционные зависимости между прочностью топологических связей, отвечающих невалентным межмолекулярным взаимодействиям (модель (9) – слева, сумма $v(\mathbf{r})$ в КТ (3,-1) – справа), и жесткостью трансляционных колебаний молекул на уровне PBE0-D3/def2TZVP.

Продemonстрированные тренды обосновывают применимость анализа взаимодействий между топологическими атомами для изучения динамики атомов в кристаллах. Некоторые результаты таких исследований приводятся в главе 5 при обсуждении теплового движения и теплового расширения кристаллов.

[§] CH_3COOH , CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_2H_6 , C_2H_4 , HCOOH , H_2CO , HC(O)NH_2 , H_2O_2 , CH_3OCH_3 , CH_3OH , CH_3NHNH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

4. Вариация связывания топологических атомов

Продemonстрированные перспективы использования ТАМ для описания некоторых характеристик ППЭ основываются на анализе свойств связывания топологических атомов, которое всегда носит двухцентровой характер: методы координатного пространства на основе 1-МП не позволяют выявлять и анализировать т.н. многоцентровые взаимодействия, наблюдаемые с точки зрения орбитальных подходов во многих невалентно-связанных ассоциатах, кластерных и металлоорганических соединениях [Int. J. Quant. Chem. 2018. Vol. 118. P. e25637; Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 5401]. Для решения этой задачи нами предложен [10] т.н. «облачный» подход, основанный на анализе вариации графа связности в зависимости от некоторых внешних параметров, задающих функцию $\rho(\mathbf{r})$ – например, координат атомных ядер. Статистический анализ набора возмущенных функций $\rho(\mathbf{r})$, соответствующих графов связности и «облаков» топологических связей (областей пространства, где могут быть обнаружены топологические связи) должен давать информацию об усредненном топологическом связывании и вероятной многоцентровости или, по крайней мере, ненаправленности межатомных взаимодействий. В качестве альтернативы ресурсозатратным подходам квантовой химии, для «облачного» подхода нами было предложено конструировать функции $\rho(\mathbf{r})$ при помощи выделения псевдоатомных вкладов [11].

Поскольку статистический анализ выборки межатомных поверхностей является достаточно ресурсозатратным, изменение количества и типа связывающих межатомных взаимодействий удобнее анализировать при помощи поиска КТ (3,-1) функции $\rho(\mathbf{r})$. Характеристики последних также могут выступать в качестве метрик прочности широкого круга межатомных взаимодействий (см., например, рис. 5), что удалось обосновать [12], по крайней мере для неограниченных поверхностей, через оценки поверхностных интегралов из свойств в КТ (3,-1). Так, нами показано, что электронная заселенность межатомной поверхности может быть оценена из значений $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ и двух минимальных собственных значений Гессиана $\rho(\mathbf{r})$ (λ_1 и λ_2). Обнаружено, что соответствующая корреляция для связей в бимолекулярных ассоциатах оказывается статистически значимой ($R^2 > 0.97$), хотя и достаточно шумной.

В литературе, близость $\rho(\mathbf{r})$ к точке бифуркации (т.н. структурно неустойчивый граф) в большинстве случаев принято определять при помощи анализа вторых производных $\rho(\mathbf{r})$ в ее критических точках [ChemistryOpen. 2019. Vol. 8. P. 497]. Нами обнаружены две важные проблемы, связанные с не всегда корректным использованием этих величин. Во-первых, нам удалось продемонстрировать [13], что величина эллиптичности $\rho(\mathbf{r})$, определяемая как $\varepsilon = |\lambda_1/\lambda_2| - 1$, может оказываться сильно отличной от нуля даже для формально одинарных связей (0.37 и 0.85 для формально одинарных связей В-Н и С-Ф в ВН_3 и CF_3^- , MP2/сс-рVTZ) и, таким образом, не является универсальной оценкой порядка связи, несмотря на ее частое использование в литературе [Curr. Org. Chem. 2011. Vol. 15. P. 3576] именно в этом ключе. Еще одна проблема анализа обнаружена для повсеместно используемого алгоритма поиска связевых путей [14]: неучет условия максимальности значения $\rho(\mathbf{r})$ в латеральных к связевому пути направлениях приводит к наличию межмолекулярной связи $\text{Н} \dots \text{В}$ в супрамолекулярном ассоциате $\text{SiH}_4 \dots \text{BF}_3$ (B3LYP/aug-сс-рVQZ и CCSD/сс-рVTZ), несмотря на то что энергия взаимодействия этих двух атомов $E_{in-situ}$ оказывается положительной.

5. Некоторые следствия разработанных методов и их верификация

Ряд обсуждаемых в главах 2–4 предположений требовали дополнительных подтверждений. В частности, представляют интерес следующие четыре направления, теоретическая база которых следует из продемонстрированных выше результатов: 1) исследование взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий, 2) исследование феномена насыщаемости прочности топологического связывания, 3) исследования теплового движения и теплового расширения кристаллов в терминах топологического связывания, 4) исследования усредненного топологического связывания для получения информации о характеристиках межатомных взаимодействий.

5.1. Взаимосвязь энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий.

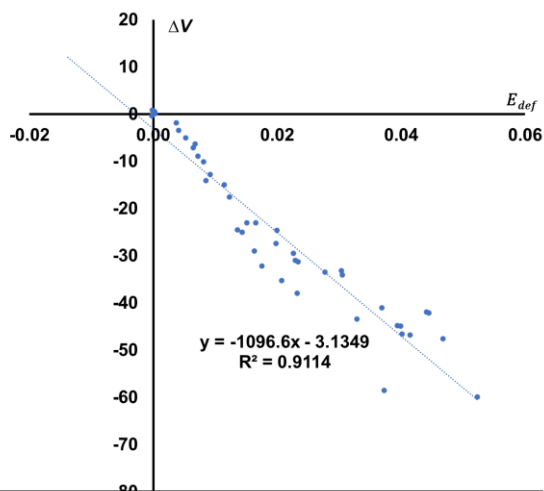


Рисунок 6. Зависимость изменения объема при образовании межмолекулярного взаимодействия от энергии деформации на уровне PBE0-D3/aug-cc-pVTZ.

Нам удалось [15] снять известное противоречие [Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 12633] между массовой плотностью кристалла, определяющей целый ряд физико-химических свойств высокоэнергетических соединений, и энергией кристаллической решетки путем сравнения разложения энергии межмолекулярного взаимодействия (5) с предложенной в литературе

[Chem. Asian J. 2018. Vol. 13. P. 1165] схемой разложения массовой плотности кристалла на плотность молекулы и ее уплотнение в кристалле. Проведенные нами расчеты (PBE0-D3/aug-cc-pVTZ) для набора бимолекулярных

ассоциатов показали, что изменение объема, в целом, линейно зависит от энергии деформации (рис. 6).

Эта взаимосвязь позволила обосновать использование анализа плотности молекул и их фрагментов для объяснения чувствительности к удару кристаллов высокоэнергетических соединений. На примере ряда соединений (рис. 7) нами на основании комбинации данных рутинных рентгенодифракционных исследований и PBE0/def2TZVP/3-21G расчетов фрагментов кристаллов обнаружено [16–19], что а) увеличение дисперсии распределения уплотнений функциональных групп при переходе молекулы в кристалл приводит к понижению чувствительности, б) на чувствительность в наибольшей степени влияет плотность эксплозофорных функциональных групп, причем важную роль играют как уплотнение при образовании кристалла, так и особенности молекулярной конформации.

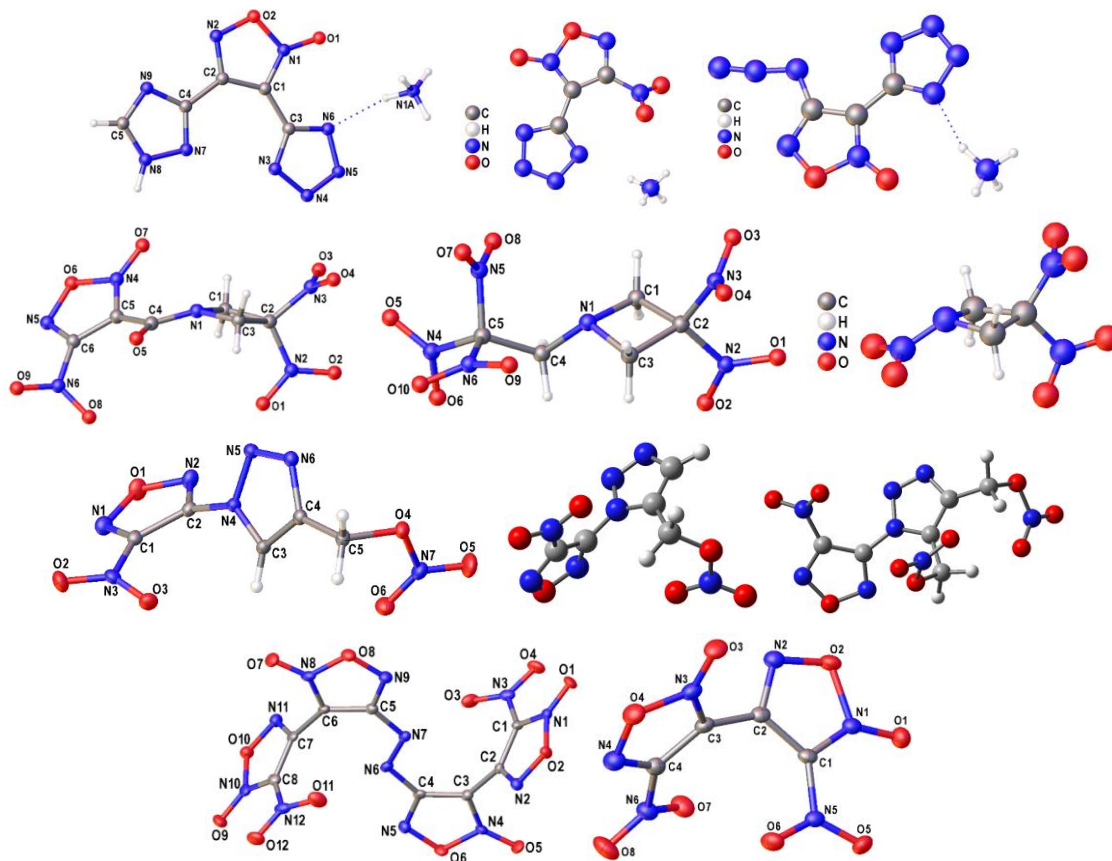


Рисунок 7. Общий вид высокоэнергетических соединений, для которых в работе проведены рентгенодифракционные исследования монокристаллов с дальнейшим анализом чувствительности к удару (энергия падения груза, приводящего к 50% взрывов; данные получены в группе Н.В. Муравьева ФИЦ ХФ РАН) с точки зрения разложения плотности кристалла (на уровне PBE0/def2TZVP/3-21G).

5.2. Насыщаемость прочности топологического связывания. Феномен насыщаемости может приводить к конкуренции различных невалентных взаимодействий друг с другом, причем геометрический результат этой конкуренции – структура ассоциата – не всегда оказывается предсказуемым. Так, нами показано [20], что внедрение в кристаллическую структуру фуразанооктаазациклогексадецина (рис. 8, слева) молекул дихлорэтана сохраняет кристаллическую упаковку, а молекул ацетонитрила – разрушает ее. В обоих случаях при этом, по данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов, сохраняется суммарная энергия взаимодействий молекулы макроцикла (-36.9 – -40.1 ккал·моль $^{-1}$). Более предсказуемая

вариация геометрии при конкуренции невалентных взаимодействий обнаружена [21] в сокристаллах комплексов $[PtL(асас)]$ ($L = 2\text{-фенилпиридин}, 2\text{-фенилбензотиазол}$) с различными перфтораренами, всегда характеризующиеся упаковкой слоевого типа. Энергия всех взаимодействий комплекса металла, по данным расчетов PBE0/def2TZVP в кластерном приближении, лежит в узком диапазоне $-35.4 - -40.1$ ккал·моль $^{-1}$, тогда как вариация прочности его стекинг-взаимодействий с молекулой перфторарена оказывается существенней ($-18.2 - -34.4$ ккал·моль $^{-1}$), причем она тем больше, чем больше симметрия супрамолекулярного окружения атома металла (рис. 8, справа).

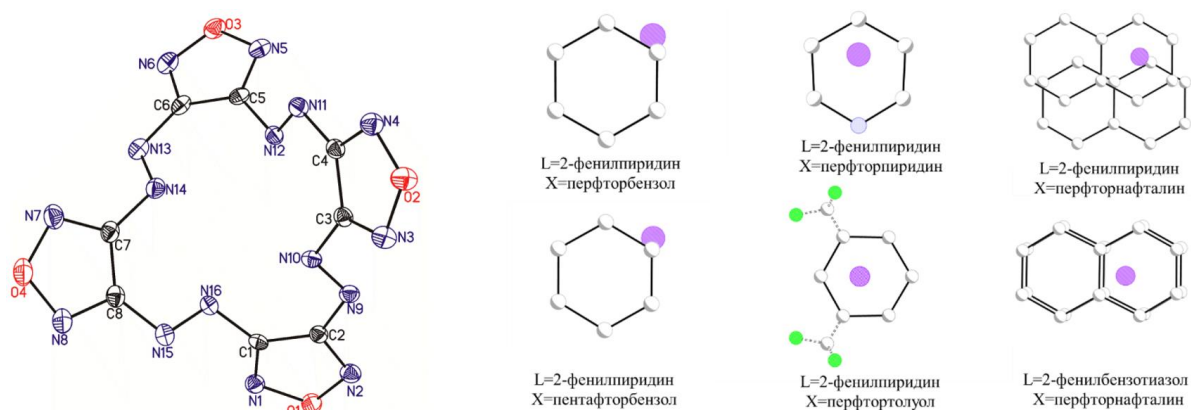


Рисунок 8. Общий вид молекулы фуразанооктаазациклогексадецина (слева) и супрамолекулярное окружение атома металла в сокристаллах $[PtL(асас)]$ с перфтораренами по данным рентгенодифракционных исследований кристаллов.

Насыщаемость наблюдается и для связей с существенно ковалентным характером, причем в ряде случаев результаты их взаимной конкуренции непредсказуемы и по всей видимости определяются конкуренцией и с невалентными взаимодействиями. Например [22], по данным периодических расчетов в базисе плоских волн в известных элементоорганических кристаллах, содержащих анионы $[Bi_xI_y]^{z-}$, энергия стабилизация полиэдра атома висмута (сумма энергии взаимодействий Bi-I) оказывается равна примерно -64.4 ккал·моль $^{-1}$ и не зависит от вида аниона, катиона и координационного числа (от 4 до 6) и симметрии полиэдра атома висмута. Лишь 1% всех известных анионов $[Bi_xI_y]^{z-}$ характеризуется энергиями стабилизации больше -59.6 и меньше -69.2 ккал·моль $^{-1}$. В то же время конкуренция координационных связей с переходными металлами и водородных связей приводит к закономерным изменениям в структуре

комплексных соединений [23]: по данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов энергия стабилизации полиэдра иона кобальта (II) в комплексе его бензоата с 3,5-диметилпиразолом оказывается практически одинаковой (-172.1 и -172.2 ккал·моль $^{-1}$) в двух полиморфных модификациях (рис. 9).

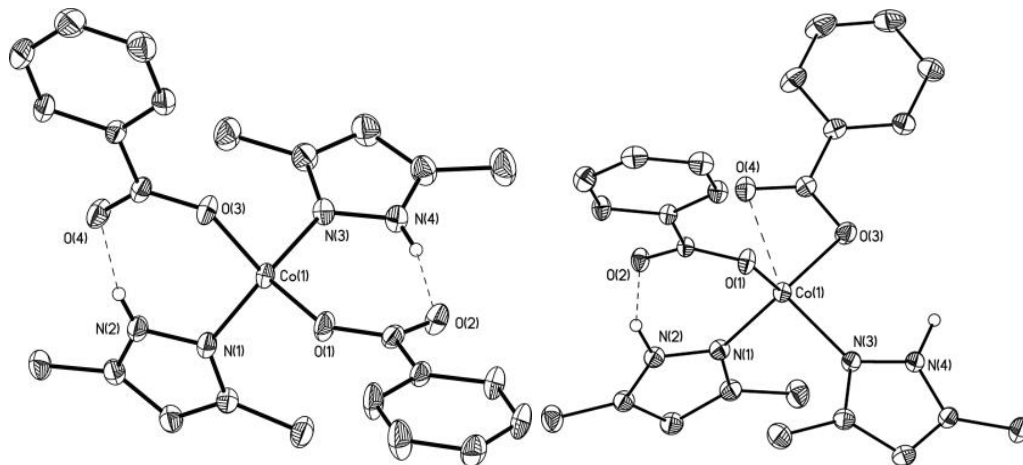


Рисунок 9. Общий вид молекулы комплекса $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$ в триклинной (слева) и моноклинной (справа) полиморфных модификациях по данным рентгенодифракционных исследований.

Наиболее заметно феномен насыщаемости проявляется для связей с электроположительными металлами. Так, например [24,25], энергия взаимодействий К-О в гидрофумарате, гидрофталате и гидродиформиате калия по данным прецизионных экспериментов варьируется в узком диапазоне -20.0 — -21.7 ккал·моль $^{-1}$ и не зависит от координационного числа (для сравнения, прочность топологического связывания в изолированном анионе KO^- составляет -18.9 ккал·моль $^{-1}$). При этом близкая величина наблюдается и для иона натрия в соответствующем гидрофумарате (-23.1 ккал·моль $^{-1}$)

Аналогично, при сравнении комплексов лантанидов на основании квантово-химических расчетов молекул на уровне PBE0/6-311++G**/ECP обнаружено [26,27], что энергия стабилизации полиэдра металла слабо зависит как от природы металла и его координационного числа, так и от природы лигандов (от -131.9 до -124.5 ккал·моль $^{-1}$

¹ для $[\text{Nd}(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_3(\text{THF})_2]_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$, где THF, bipy и phen – тетрагидрофуран, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин, соответственно). Такая устойчивость

насыщенного значения энергии стабилизации с учетом согласованности значений энергии и длины связей металл-лиганд была использована нами для объяснения структурных особенностей молекулярных конформаций, полиморфных и сольватоморфных модификаций ряда комплексных соединений лантанидов [28–33].

5.3. Тепловое движение и тепловое расширение кристаллов в терминах топологического связывания. При изучении кристаллов с прочными водородными связями было показано, что положение атома водорода вдоль линии Н-связи (в том числе и температурно-индуцируемый перенос атома водорода) зависит от соотношения прочности более слабых взаимодействий, образуемых донором и акцептором протона. Например [34], гидрат оксоэтилидендифосфоновой кислоты при охлаждении до 100К становится ониевой солью именно благодаря переносу атома водорода, обусловленному существенным упрочнением Н-связей, образуемых молекулой воды (рис. 10). При этом важно, что среди прочных водородных связей наиболее подверженными температурно-индуцируемым изменениям, согласно комбинации прецизионных экспериментов и квантово-химических расчетов в кластерном приближении (B3LYP/сс-pVTZ), оказываются взаимодействия с меньшей силовой постоянной в смысле метода (8), а не взаимодействия с наибольшей по модулю энергией в смысле (6)-(7). Аналогично, специфика разупорядочения и теплового движения атома водорода, вовлеченного в прочную Н-связь между анионами в кристаллах гидрофумаратов калия и натрия, определяется, по данным анализа экспериментальной электронной плотности [24], соотношением прочности взаимодействий между атомом щелочного металла и COO группами (рис. 11).

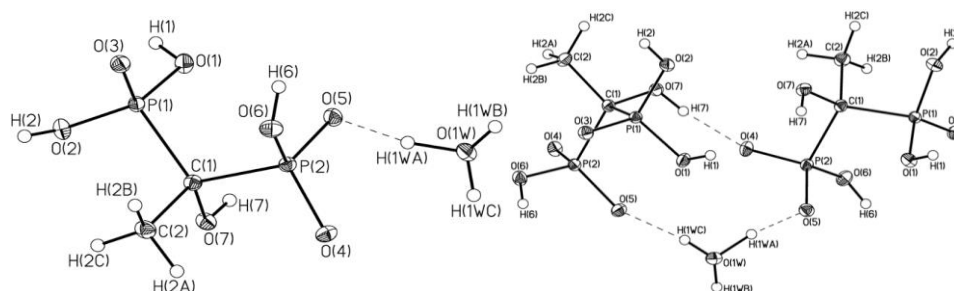


Рисунок 10. Общий вид ониевой соли оксоэтилидендифосфоновой кислоты при 100 К (слева) и фрагмент ее кристаллической упаковки (справа) по данным рентгенодифракционных исследований.

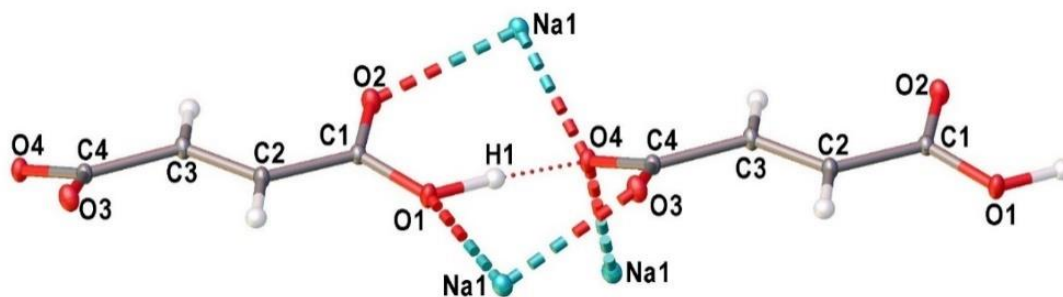


Рисунок 11. Асимметрия распределения связей Na-O для двух карбоксильных групп в гидрофумарате натрия по данным рентгенодифракционных исследований.

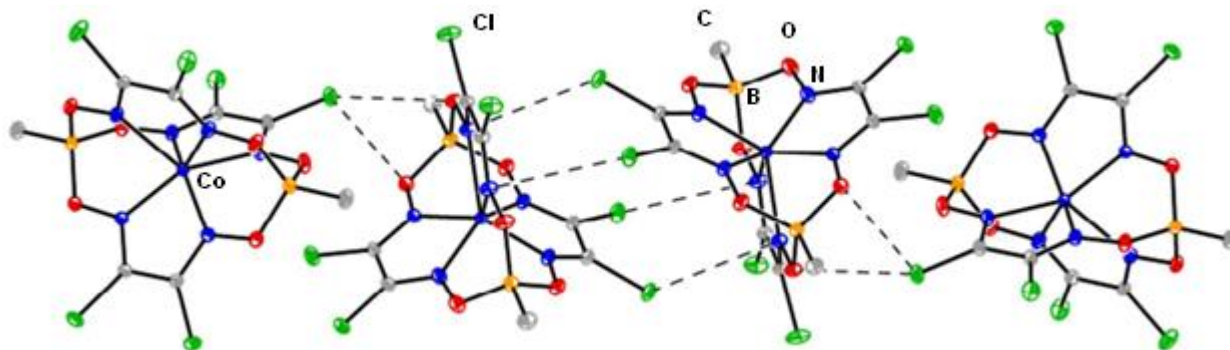


Рисунок 12. Фрагмент кристаллической упаковки клатрохелата кобальта (II) по данным рентгенодифракционных исследований, демонстрирующий наличие Cl... π взаимодействий, стабилизирующих низкоспиновую форму.

Были также изучены кристаллы парамагнитных соединений, причем было обнаружено, что слабые межмолекулярные взаимодействия могут оказывать определяющее влияние на проявление магнитных свойств. Так, при исследовании 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (нитроксильного радикала) с использованием комбинации прецизионных рентгенодифракционных экспериментов и квантово-химических расчетов в кластерном приближении (MP2, CISD, PBE0, B3LYP, M062x, базис cc-pVTZ/6-31+G*) обнаружено [35], что анизотропия супрамолекулярного окружения атома кислорода N-оксидного фрагмента приводит к невозможности в рамках мультипольного уточнения по рентгенодифракционным данным получить корректное распределение псевдостатической электронной плотности. Аналогично, на основании прецизионных рентгенодифракционных данных было показано [36], что слабые межмолекулярные взаимодействия в кристалле

гексахлороклатрохелата кобальта (II) (рис. 12) стабилизируют низкоспиновую форму комплекса и определяют температурно-индуцируемые изменения геометрии и связанные с ними особенности спинового перехода.

В ходе многотемпературных рентгенодифракционных исследований структур кристаллосольватов плоскоквадратных комплексов металлов и их сокристаллов с различными коформерами было обнаружено, что отклик кристаллов на изменение внешних условий в подавляющем большинстве случаев определяется спецификой слабых межмолекулярных взаимодействий. Так, для сокристалла третбутилдикетоната меди (II) с диодтетрафторбензолом обнаружено [37], что слабые стекинг-взаимодействия (рис. 13) оказываются, по данным расчетов изолированных ассоциатов с геометрией, аналогичной таковой в кристалле при 100K, на уровне PBE0/def2TZVP, наименее жесткими при изменении температуры, что и обуславливает сильную анизотропию теплового расширения и наличие фазового перехода. Аналогично, показано [38], что наличие слабых галогенных связей между молекулой дихлорэтана и бромид-ионом в кристаллосольвате $[\text{PdL}(\text{CyNC})]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{L}=\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Cy})\text{NH}_2$) и их конкуренции с другими невалентными взаимодействиями (рис. 14) приводит к динамическому разупорядочению.

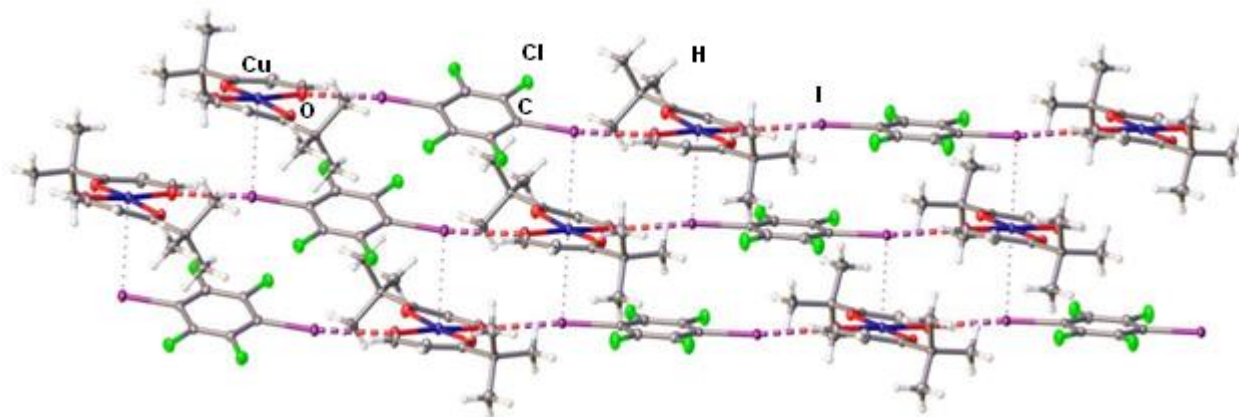


Рисунок 13. Фрагмент стекинг-связанного слоя в сокристалле бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном и 1,2-диод-2,3,5,6-тетрафторбензолом по данным рентгенодифракционных исследований.

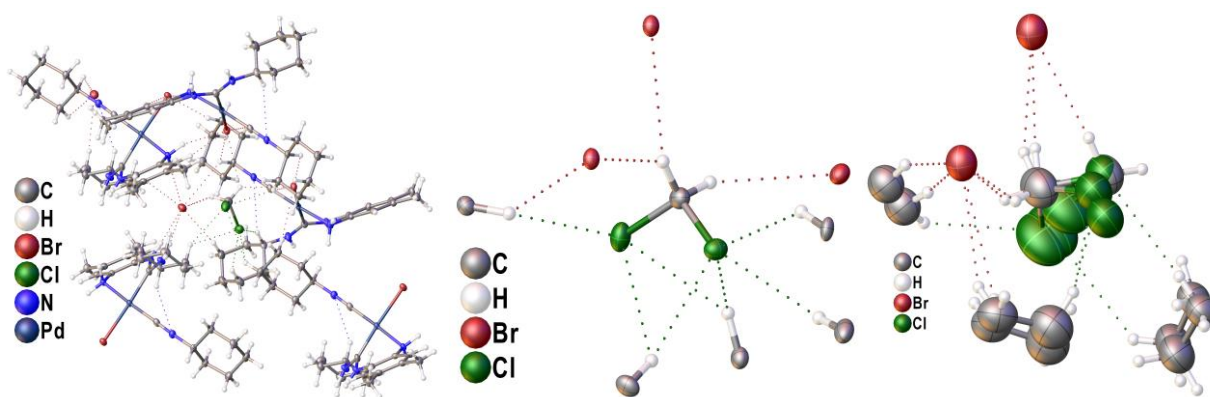


Рисунок 14. Общий вид супрамолекулярного кластера из кристаллосольвата соли цис-[PdBr(CNCy){C(NHCy)=NHC₆H₂Me₂NH₂}]Br с хлористым метиленом (слева) и ближайшее окружение молекулы CH₂Cl₂ в нем при 100K (в центре) и при 300K (справа) по данным рентгенодифракционных исследований.

Наконец, на примере ряда сокристаллов (рис. 15) было показано, что анализ графа топологической связности атомов для фиксированных координат ядер не всегда позволяет выявить бифуркатный характер взаимодействия и отличить подобный тип связывания от ситуаций, когда одна из топологических связей оказывается «вынужденной» по природе. Например, бифуркатный характер прочной галогенной связи I...(Rh...Rh) в сокристаллах [RhCl(cod)]₂ с диодотетрафторбензолом и иодонафтордифенилом следует как из топологического анализа теоретической $\rho(\mathbf{r})$, полученной на уровне PBE0/def2TZVP, так и из данных многотемпературных экспериментов [39]. Однако аналогичные исследования показывают [40], что бифуркатный характер слабой галогенной связи I...(Pt-O) в сокристалле ацетилацетоната платины (II) с трифтортриодбензолом, влияющий на анизотропию теплового расширения кристалла, вообще не обнаруживается в графе связности атомов. В то же время, взаимодействие I...(Pt-Cl) в кристаллосольвате [PtCl₂(NCN(CH₂)₅)₂]·CHI₃ оказывается бифуркатным с точки зрения топологии $\rho(\mathbf{r})$ только при низких температурах [41]. При этом в случае сокристалла Ni{NH=C(NMe₂)NN(O)}₂ с молекулярным иодом слабая топологическая связь I...O и вовсе упрочняется при нагревании, что связано с вовлеченностью атома иода в прочную H-связь с NH фрагментом [42].

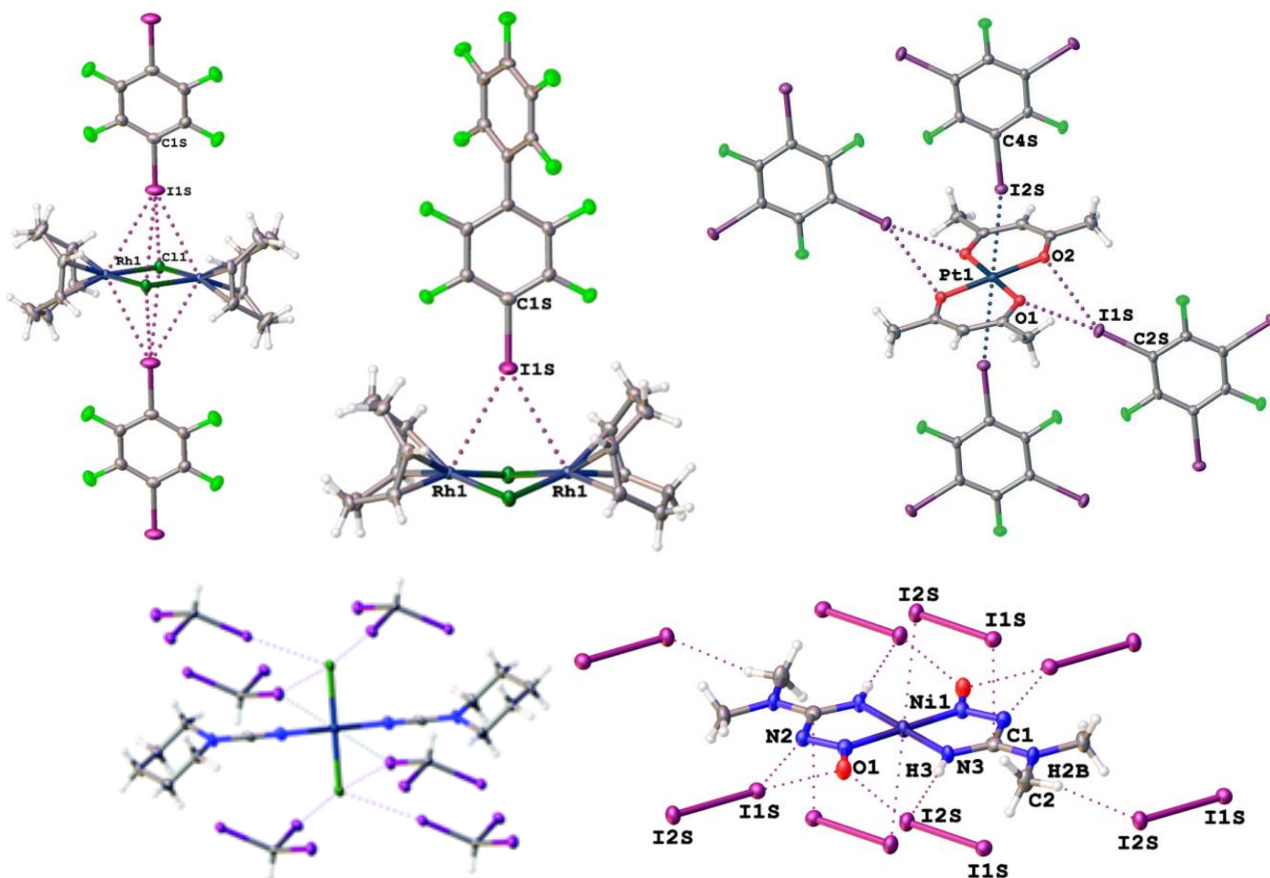


Рисунок 15. Некоторые сокристаллы комплексов переходных металлов с бифуркатными галогенными связями, для которых в работе проведены рентгенодифракционные исследования.

5.4. Усреднение топологического связывания и эффективное сканирование
ППЭ Работоспособность «облачного» подхода, предложенного в главе 4 для описания многоцентрового связывания, была показана нами в ходе комбинированного экспериментально-теоретического исследования нитрозильных комплексов железа [10,43], комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_3([2,2]\text{парадифенил})]$ [44] и при анализе Кембриджского Банка Структурных Данных (КБСД).

В кристалле centrosymmetric комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)]_2$ была обнаружена [10] значительная неэквивалентность эллипсоидов атомных смещений атомов кислорода нитрогруппы (рис. 16). При этом атом кислорода с меньшей амплитудой атомных смещений оказывается вовлечен в формально менее направленные межмолекулярные взаимодействия (исходя из величины ε , см. п. 4.2).

Применение «облачного» подхода для экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ (рис. 17) показало, что для более подвижного атома кислорода большая доля взаимодействий относится к неустойчивым относительно сдвигов атомных ядер: $\rho(\mathbf{r})$ в соответствующих КТ резко изменяется, а ее кривизна стремится к нулю (эллиптичность резко возрастает) уже при незначительных смещениях атомов из равновесного положения (рис. 18).

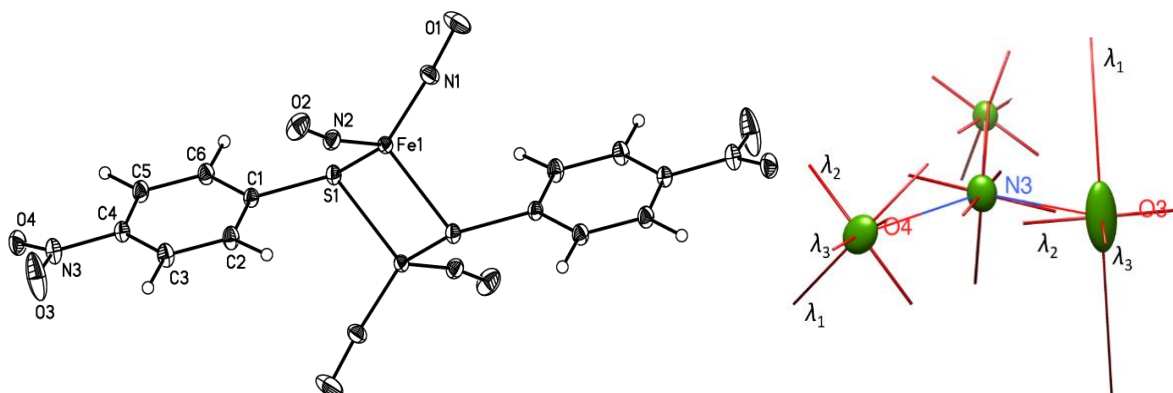


Рисунок 16. Общий вид комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)]_2$ в кристалле (слева) и эллипсоиды атомных смещений атомов нитрогруппы при 100К (справа) по данным рентгенодифракционных исследований.

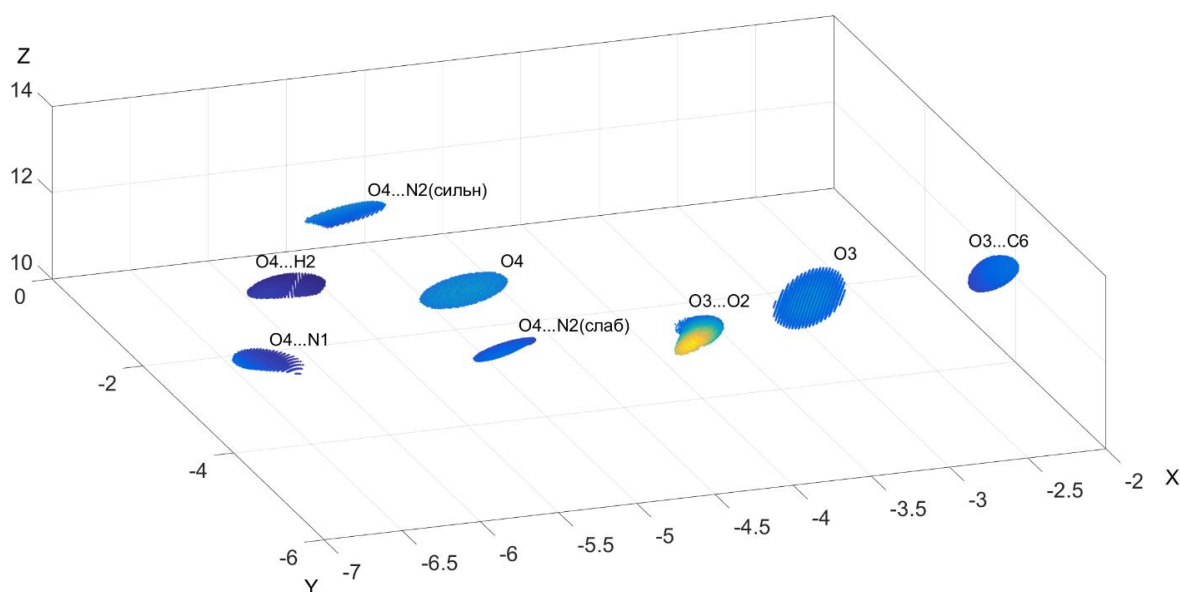


Рисунок 17. Облака атомных ядер O3 и O4 (эллипсоиды атомных смещений) и КТ (3,-1) экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$ для невалентных взаимодействий этих атомов в декартовой, кристаллофизической системе координат в кристалле $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)]_2$. Для КТ (3,-1) градиент цвета отвечает изменению функции $\rho(\mathbf{r})$.

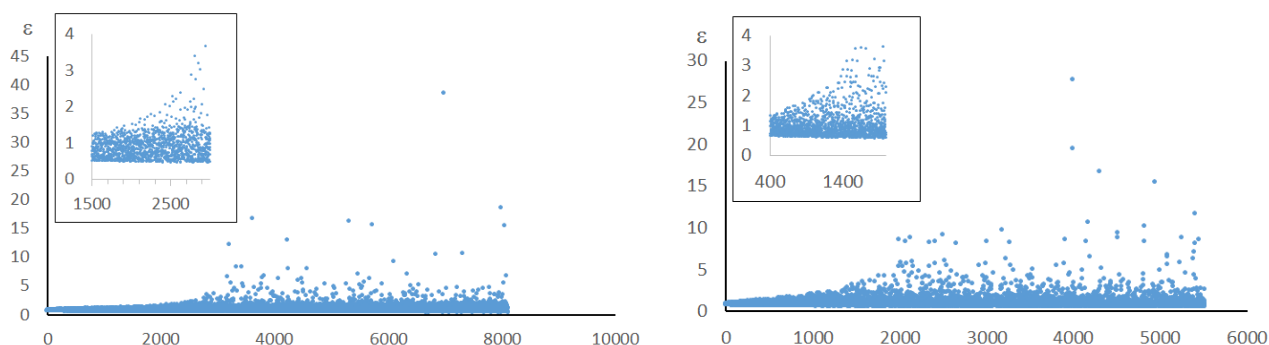


Рисунок 18. Распределения эллиптичности в облаках КТ (3,-1) экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$ для взаимодействий O3...O2 (слева) и O4...N1 (справа) в кристалле $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)]_2$. По оси абсцисс отложен номер набора координат атомных ядер, упорядоченного по увеличению расстояния до равновесного положения.

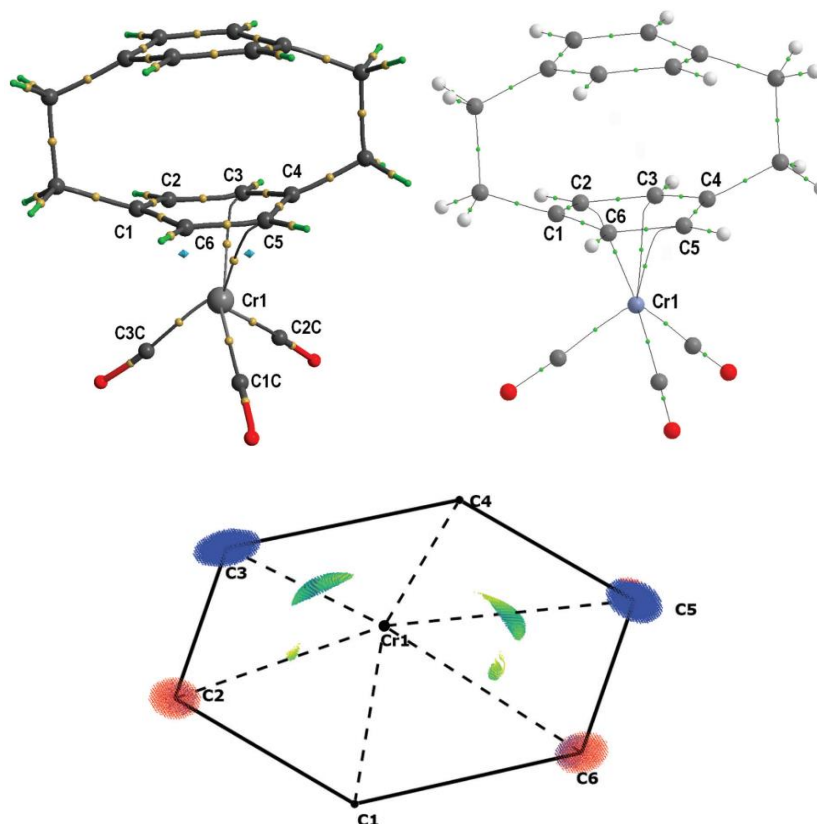


Рисунок 19. Графы связности атомов в кристалле $[\text{Cr}(\text{CO})_3([2,2]\text{парациклофан})]$ (наверху слева, экспериментальная $\rho(\mathbf{r})$) и в изолированной молекуле (справа, B2PLYPD/aug-cc-pVTZ). Снизу показаны облака КТ экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$, полученные смещением атомных ядер C2, C3, C5 и C6 внутри эллипсоида атомных смещений ($p=0.5$): переход от зеленого к желтому отвечает стремлению промежуточного собственного значения Гессiana $\rho(\mathbf{r})$ к нулю.

Для комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_3([2,2]\text{парациклофан})]$ было обнаружено [44], что граф связности в области М-π взаимодействия изменяется при переходе из кристалла в изолированное состояние (два взаимодействия М-С против трех, соответственно, рис. 19). Тем не менее, по данным анализа облаков КТ экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ граф связности переключается при малейших сдвигах атомных ядер (рис. 19, снизу), причем эти изменения затрагивают только одно из взаимодействий М-С в равновесном состоянии несмотря на их близкую прочность и направленность.

В рамках систематического анализа характеристик невалентных взаимодействий по данным КБСД [45] «облачный» анализ топологии электронной плотности был использован для исследования супрамолекулярного связывания сольватных молекул растворителя и распространенных функциональных групп [46, 47]. Обнаружено, что неустойчивость соответствующих графов связывания (близость КТ к вырождению) качественно весьма неплохо коррелирует с плотностью облаков (см. рис. 20).

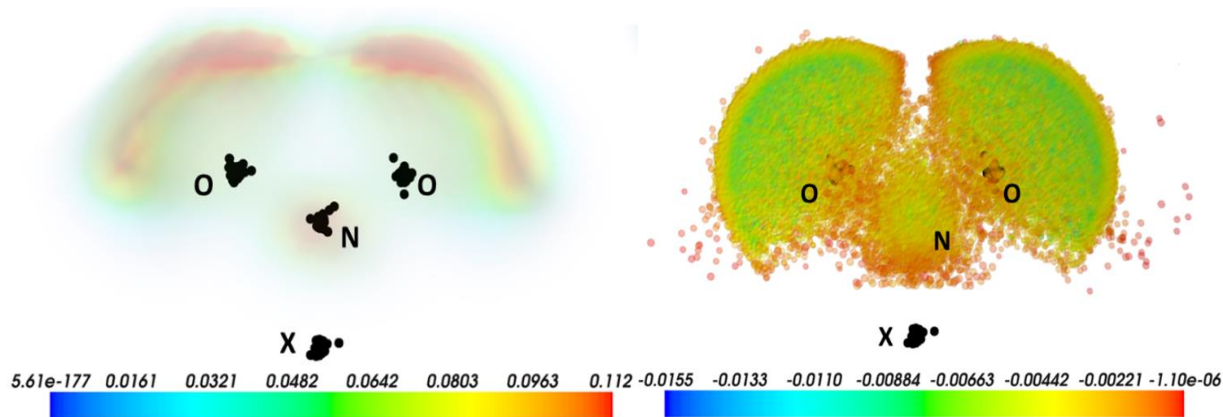


Рисунок 20. Облака КТ (3,-1) функции $\rho(\mathbf{r})$ в приближении табулированных параметров мультипольного разложения для нитрогруппы по данным анализа КБСД (X=C,N): непараметрическая оценка плотности облаков (слева) и распределение собственного значения Гессиана λ_2 (справа).

6. Другие приложения разработанных методов для анализа структур кристаллов и их свойств

При помощи разработанных методов и на основании комбинации рутинных рентгенодифракционных исследований и квантово-химических расчетов методами

теории функционала плотности нами было показано, что влияющая на функциональные свойства конформация многих биологически активных соединений, в том числе потенциально обладающих антисептическими и антибактериальными свойствами, определяется слабейшими внутримолекулярными невалентными взаимодействиями (включая такие как Н...Н связи, рис. 21). Так, были изучены Н...Н и С-Н...О взаимодействия в анионе соли мирамистина, Н...Н, О...Н, F...N, N...π и ненаправленные Н...N и Н...О взаимодействия в производных тиадиазола и оксадиазолов, ненаправленные Н...N взаимодействия и аномерный эффект в производных гидразонов [48–52]. Также, было изучено влияние слабых ненаправленных Н...Н взаимодействий на конформацию замещенных карборанов и металлокарборанов [53,54], причем было показано, что ориентация заместителя борного кластера, определяемая спецификой невалентного связывания, может существенно влиять на возможность дальнейшей функционализации этих соединений.

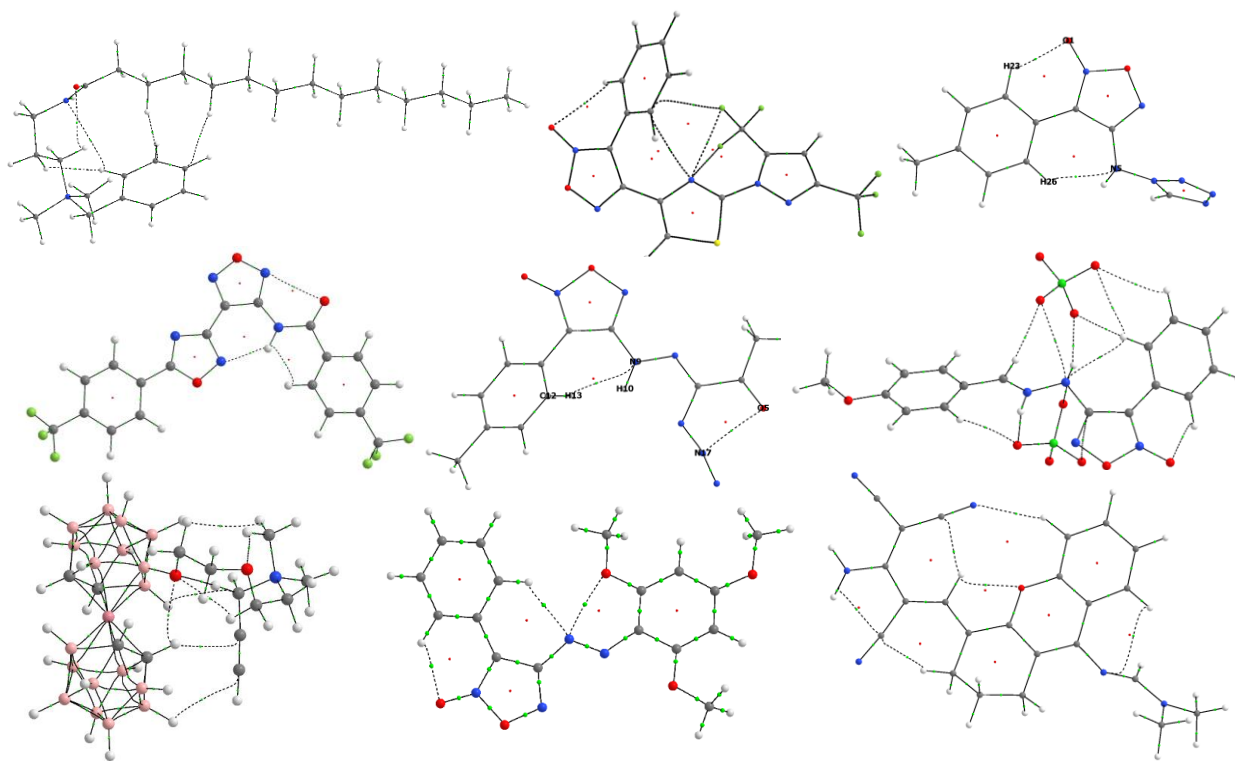


Рисунок 21. Графы связности для ряда молекул изученных соединений, полученные методами теории функционала плотности и демонстрирующие вклады слабых невалентных взаимодействий.

Была продемонстрирована и важность анализа внутримолекулярных невалентных взаимодействий для исследований фотофизических свойств [55–59]. Так, например, для арилазофураксанов было показано, что именно конкуренция ненаправленных взаимодействий $H\cdots N$, $N\cdots O$ и $N\cdots C$ определяет стабильность конформации соединения и, соответственно, его реакционную способность в реакциях фотоизомеризации. Аналогично, внутримолекулярные взаимодействия играют значительную роль и в стабилизации конформации заместителей в ксантеновых красителях, влияя, тем самым, на длину цепи сопряжения и спектральные характеристики.

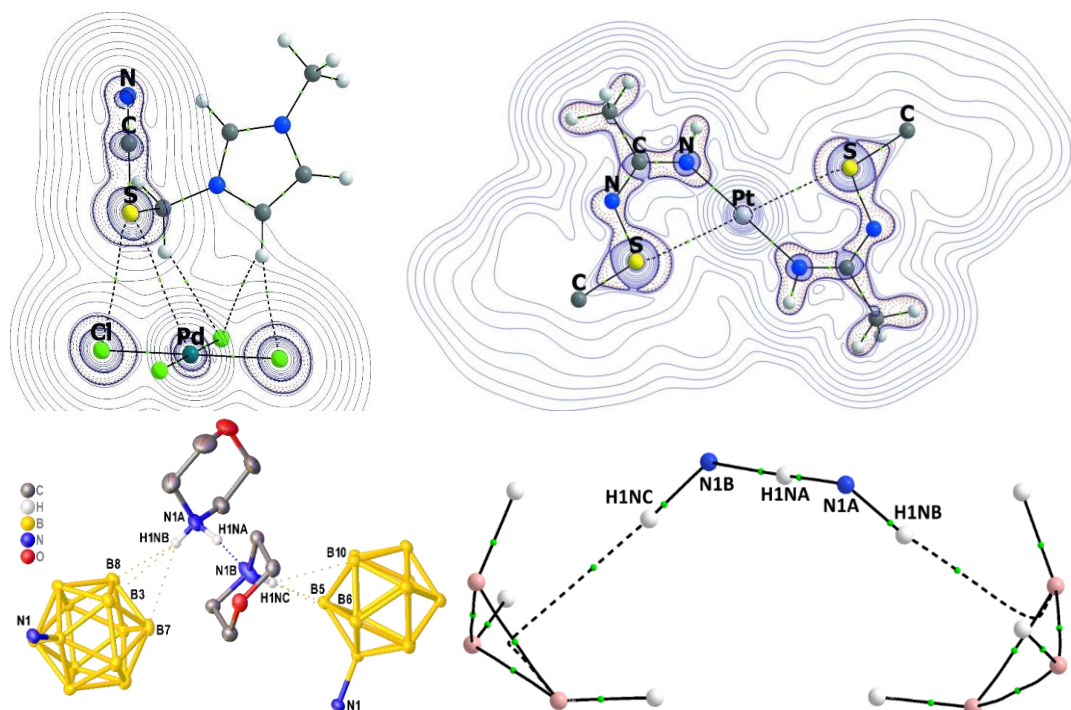


Рисунок 22. Графы связности, полученные методами теории функционала плотности в области взаимодействия $R-S\cdots M$ в комплексах переходных металлов (сверху) и в области $NH\cdots N_3B_3$ взаимодействия в морфолиниевой соли замещенного додекаборат-аниона.

Разработанные методы оценки прочности невалентных взаимодействий были использованы и при изучении новых типов структурообразующих межмолекулярных взаимодействий (рис. 22). Так, были исследованы взаимодействия $R-S\cdots M$ в кристаллах плоскоквадратных комплексов переходных металлов [60]. 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]. Наконец, разработанные подходы были использованы для оценок энергии вкладов халькогенных связей и других межмолекулярных взаимодействий в энергию кристаллических решеток полиморфов Ph_2Te_2 и Ph_2Se_2 [62].

Глава 7 посвящена деталям квантово-химических расчетов, рентгенодифракционных экспериментов и обработке данных. В частности, дается полный список объектов с явным указанием роли автора в исследовании каждого.

В конце диссертации приводится заключение по работе, суммируются основные результаты и выводы, а также присутствуют разделы, посвященные списку сокращений и списку литературы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Интегральные свойства поверхности нулевого потока функции электронной плотности (или их аппроксимации по локальным характеристикам в критических точках (3,-1)) являются естественными дескрипторами прочности связывающих взаимодействий между топологическими атомными бассейнами, и предоставляют возможность проводить исследования природы межатомных взаимодействий любого типа в общепринятых терминах теории химической связи (локализация электронов, ковалентный вклад, энергия и силовая постоянная связи).

2. Проблемы описания многоцентровых и ненаправленных взаимодействий, возникающие при построении графов связности на основе одночастичных полей, могут быть решены с использованием анализа вариации графа связности при сдвигах атомных ядер и соответствующем усреднении графа при помощи визуальной и статистической обработки набора топологических связей. На примере нитрозильного комплекса железа (II) и π -комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3$ с [2,2]парациклофаном продемонстрирована необходимость верификации экспериментальной псевдостатической функции электронной плотности для описания ненаправленных взаимодействий.

3. Свойства топологической связи находятся в согласии с известными свойствами ковалентной химической связи (насыщаемость, направленность) и могут быть

использованы при решении таких практически важных задач как построение корреляций структура-свойство для высокоэнергетических материалов, предсказание устойчивых структур комплексов металлов и супрамолекулярных ассоциатов, исследования фазовых переходов и теплового расширения кристаллов. В частности, в ходе экспериментально-теоретических исследований 109 кристаллических структур продемонстрировано

- Наличие взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик топологических связей, играющей определяющую роль при построении корреляций структура-свойство для кристаллов высокоэнергетических соединений (замещенных фуразанов, фуроксанов, триазолов, тетразолов и т.д.).
- Наличие эффекта насыщаемости прочности связывающих взаимодействий топологического атома, позволяющего прогнозировать структурные особенности первой координационной сферы в соединениях щелочных, редкоземельных и переходных металлов, стабилизированных в том числе и слабыми невалентными взаимодействиями.
- Влияние направленности топологических связей и устойчивости графа связности атомов, построенного в рамках теории «Атомы в Молекулах», на амплитуду колебаний атомов и распространенность межмолекулярных взаимодействий с определенными геометрическими характеристиками.
- Работоспособность концепции топологической связи для описания таких динамических процессов, как процесс переноса атома водорода вдоль прочных водородных связей в кристаллах солей щелочных металлов и гидратов фосфоновых кислот, спин-кроссовер переходы в кристаллах клатрохелатов переходных металлов, тепловое расширение и динамическое разупорядочение в многокомпонентных кристаллах комплексов Cu(II), Pd(II), Rh(I), Pt(II) и Ni(II).

4. 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, металлокарборанов и комплексов платиновых металлов.

Список работ, опубликованных по теме исследования

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. — «Физическая химия»:

1. Anisimov A.A., Ananyev I.V. On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy // Int. J. Quant. Chem. — 2023. — Vol. 123, no. 9. — P. e27082-1–e27082-8. 0.5 п.л., Вклад автора 75%. (Q2, JIF WoS 2.437)
2. Anisimov A.A., Ananyev I.V. Interatomic exchange-correlation interaction energy from a measure of Quantum Theory of Atoms in Molecules topological bonding: A diatomic case // J. Comput. Chem. — 2020. Vol. 41, no. 25. — P. 2213–2222. 0.6 п.л., Вклад автора 80%. (Q1, JIF WoS 3.672)
3. Anisimov A.A., Ananyev I.V. Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy // J. Chem. Phys. — 2023. — Vol. 159, no. 12. — P. 124113-1–124113-8. 0.5 п.л., Вклад автора 60%. (Q1, JIF WoS 4.304)
4. Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Корлюков А.А., Барзилович П.Ю., Антипин М.Ю., Алдошин С.М., Лысенко К.А. Природа химической связи в нитрамиде // Изв. АН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60, № 11. — С. 2120–2133. 0.8 п.л., Вклад автора 70%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Ananyev I. V., Nelyubina Yu. V., Korlyukov A.A., Barzilovich P.Yu., Antipin M.Yu., Aldoshin S.M., Lyssenko K.A. The nature of chemical bonding in nitramide // Russ. Chem. Bull. — 2011. — Vol. 60, № 11. — P. 2161–2174. Импакт-фактор WoS 1.222]
5. Ананьев И.В., Лысенко К.А. Эффекты сопряжения в молекуле пара-нитроанилина и его структурная нежесткость // Изв. АН. Сер. хим. — 2014. — Т. 63, № 6. — P. 1270–1282. 0.75 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Ananyev I. V., Lyssenko K.A. Conjugation effects in a para-nitroaniline molecule and its structural non-

rigidity // Russ. Chem. Bull. — 2014. — Vol. 63, № 6. — P. 1270–1282. Импакт-фактор WoS 1.222]

6. Panova M.V., Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Lyssenko K.A. Supramolecular stereoelectronic effect in hemiketals // Mendeleev Commun. — 2017. — Vol. 27, no. 6. — P. 595–598. 0.2 п.л., Вклад автора 20%. (Q3, JIF WoS 2.944)

7. Romanova A., Lyssenko K., Ananyev I. Estimations of energy of noncovalent bonding from integrals over interatomic zero-flux surfaces: Correlation trends and beyond // J. Comput. Chem. — 2018. — Vol. 39, no. 21. — P. 1607–1616. 0.6 п.л., Вклад автора 70%. (Q1, JIF WoS 3.672)

8. Karnoukhova V.A., Fedyanin I.V., Dubasova E.V., Anisimov A.A., Ananyev I.V. Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes // Mendeleev Commun. — 2023. — Vol. 33, no. 3. — P. 353–356. 0.2 п.л., Вклад автора 60%. (Q3, JIF WoS 1.837)

9. Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., Lyssenko K.A. Toward a Rigorous Definition of a Strength of Any Interaction Between Bader's Atomic Basins // J. Phys. Chem. A. — 2017. — Vol. 121, no. 23. P. 4517–4522. 0.3 п.л., Вклад автора 70%. (Q2, JIF WoS 2.944)

10. Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М., Еременко И.Л., Лысенко К.А. Колебательное размывание электронной плотности как функция силы и направленности межатомных взаимодействий: невалентные взаимодействия нитрогруппы в островном кристалле $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$ // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — Т. 65, № 5. — С. 1178–1188. 0.65 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Ananyev I. V., Medvedev M.G., Aldoshin S.M., Eremenko I.L., Lyssenko K.A. Vibrational smearing of the electron density as function of the strength and directionality of interatomic interactions: nonvalent interactions of a nitro group within an island-type crystal $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$ // Russ. Chem. Bull. — 2016. — Vol. 65, № 6. — P. 1473–1487. Импакт-фактор WoS 1.222]

11. Ananyev I.V., Fershtat L.L. Why pay more? QTAIM descriptors of non-covalent interactions in S22 from promolecular electron density // Mendeleev Commun. — 2023. — Vol. 33, no. 6. — P. 806–808. 0.2 п.л., Вклад автора 90%. (Q3, JIF WoS 2.944)

12. Ананьев И.В., Ферштат Л.Л. Правомочность оценок заселенности поверхностей между топологическими атомами из свойств в критических точках // Изв. АН. Сер. хим. — 2024. — Т. 73, № 1. — С. 110–116. 0.4 п.л., Вклад автора 90%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Ananyev I. V., Fershtat L.L. Electron population of Bader's interatomic surfaces: relevance of estimates based on the electron density function values at critical points // Russ. Chem. Bull. — 2024. — Vol. 73, № 1. — P. 110–116. Импакт-фактор WoS 1.222]
13. Ananyev I.V., Lyssenko K.A. A chemist's point of view: the noncylindrical symmetry of electron density means nothing but still means something // Mendeleev Commun. — 2016. — Vol. 26, no. 4. — P. 338–340. 0.2 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, JIF WoS 2.944)
14. Ананьев И.В. Альтернативные траектории электронной плотности для построения графа связности атомов в области ненаправленных взаимодействий // Изв. АН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60, № 11. — С. 2120–2133 0.8 п.л., Вклад автора 100%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) . [Ananyev I. V. Alternative trajectories of electron density to plot the atomic connectivity graph in the region of nondirectional interactions // Russ. Chem. Bull. — 2019. — Vol. 68, № 7. — P. 1343–1349. Импакт-фактор WoS 1.222]
15. Анисимов А.А., Ананьев И.В. Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы // Изв. АН. Сер. хим. — 2021. — Т. 70, № 8. — С. 1429–1437. 0.5 п.л., Вклад автора 60%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Anisimov A.A., Ananyev I. V. Revisiting the energy treatment of the density of molecular crystals: an interrelation between intermolecular interaction energies and changes of molecular volume // Russ. Chem. Bull. — 2021. — Vol. 70, № 8. — P. 1429–1437. Импакт-фактор WoS 1.222]
16. Larin A.A., Pivkina A.N., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazolyl) furoxan salts with balanced performance // Front. Chem. — 2022. — Vol. 10. — P. 1012605-1–1012605-12. 0.75 п.л., Вклад автора 20%. (Q1, JIF WoS 5.545)
17. Zhilin E.S., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Renaissance of dinitroazetidine: novel hybrid energetic boosters and oxidizers // Dalton Trans. — 2022. — Vol. 51, no. 37. — P. 14088–14096. 0.5 п.л., Вклад автора 25%. (Q1, JIF WoS 4.569)

18. Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Anisimov A.A., Monogarov K.A., Fershtat L.L. Impact of regiochemistry in energetic materials science: a case of (nitratomethyl-1,2,3-triazolyl)furazans // Dalton Trans. — 2023. — Vol. 52, no. 22. — P. 7673–7683. 0.65 п.л., Вклад автора 17%. (Q1, JIF WoS 4.569)
19. Larin A.A., Degtyarev D.D., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Linear furoxan assemblies incorporating nitrobifuroxan scaffold: en route to new high-performance energetic materials // Chem. Eng. J. — 2023. — Vol. 470. — P. 144144-1–144144-11. 0.7 п.л., Вклад автора 20%. (Q1, JIF WoS 16.744)
20. Suponitsky K.Yu., Lyssenko K.A., Ananyev I.V., Kozeev A.M., Sheremetev A.B. Role of Weak Intermolecular Interactions in the Crystal Structure of Tetrakis-furazano[3,4-c:3',4'-g:3'',4''-k:3''',4'''-o][1,2,5,6,9,10,13,14]octaazacyclohexadecine and Its Solvates // Cryst. Growth Des. — 2014. — Vol. 14, no. 9. — P. 4439–4449. 0.65 п.л., Вклад автора 40%. (Q2, JIF WoS 4.01)
21. Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Yu. π -Hole···dz² [Pt II] Interactions with Electron-Deficient Arenes Enhance the Phosphorescence of Pt^{II}-Based Luminophores // Inorg. Chem. — 2020. — Vol. 59, no. 13. P. 9308–9314. 0.6 п.л., Вклад автора 20%. (Q1, JIF WoS 5.436)
22. Kotov V.Yu., Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I.V., Gavrikov A.V., Medvedev M.G. Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions // Mendeleev Commun. — 2021. — Vol. 31, no. 2. — P. 166–169. 0.2 п.л., Вклад автора 14%. (Q3, JIF WoS 2.944)
23. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. From Coordination Polyhedra to Molecular Environment and Back – Interplay between Coordinate and Hydrogen Bonds in Two Polymorphs of a Cobalt Complex // Eur. J. Inorg. Chem. — 2013. — Vol. 2013, no. 15. — P. 2736–2743. 0.45 п.л., Вклад автора 90%. (Q2, JIF WoS 2.551)
24. Ananyev I.V., Bushmarinov I.S., Ushakov I.E., Aitkulova A.I., Lyssenko K.A. Tuning of the double-well potential of short strong hydrogen bonds by ionic interactions in alkali metal hydrodicarboxylates // RSC Adv. — 2015. — Vol. 5, no. 118. — P. 97495–97502. 0.5 п.л., Вклад автора 70%. (Q2, JIF WoS 4.036)

25. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I.V., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // Dalton Trans. — 2015. — Vol. 44, no. 28. — P. 12660–12669. 0.5 п.л., Вклад автора 13%. (Q1, JIF WoS 4.569)
26. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A., Nelyubina Y. V., Anan'ev I.V., Nifant'ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N. Di- and Triphenylacetates of Lanthanum and Neodymium. Synthesis, Structural Diversity, and Application in Diene Polymerization // Organometallics. — 2013. — Vol. 32, no. 5. — P. 1272–1286. 0.9 п.л., Вклад автора 11%. (Q1, JIF WoS 3.837)
27. Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Пунтус Л.Н., Лысенко К.А., Еременко И.Л. Особенности связывания металл-лиганд в тринитратных комплексах европия с точки зрения сравнительного анализа распределения электронной плотности в кристаллах // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — Т. 65, № 5. — С. 1178–1188. 0.65 п.л., Вклад автора 70%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Ananyev I. V., Nelyubina Yu. V., Puntus L.N., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. Peculiarities of metal—ligand bonding in europium trinitrate complexes: a viewpoint of comparative charge density analysis in crystals // Russ. Chem. Bull. — 2016. — Vol. 65, № 5. — P. 1178–1188. Импакт-фактор WoS 1.222]
28. Matveev P.I., Huang P.-W., Kirsanova A.A., Ananyev I.V., Sumyanova T.B., Kharcheva A.V., Khvorostinin E.Yu., Petrov V.G., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Borisova N.E. Way to Enforce Selectivity via Steric Hindrance: Improvement of Am(III)/Eu(III) Solvent Extraction by Loaded Diphosphonic Acid Esters // Inorg Chem. — 2021. — Vol. 60, no. 19. — P. 14563–14581. 1.1 п.л., Вклад автора 9%. (Q1, JIF WoS 5.436)
29. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Eremenko I.L., Volz D., Rönicke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y. V., Kuzmina N.P., Bräse S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // Chemistry – A European Journal. — 2015. — Vol. 21, no. 49. — P. 17921–17932. 0.7 п.л., Вклад автора 10%. (Q1, JIF WoS 5.020)

30. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.A., Zaitsev K.V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.V., Churakov A.V., Kuzmina N.P. Luminescence Enhancement by *p*-Substituent Variation // Eur. J. Inorg. Chem. — 2017. — Vol. 2017, no. 1. — P. 107–114. 0.45 п.л., Вклад автора 11%. (Q2, JIF WoS 2.551)
31. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Ananyev I.V., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Aleksandrov G.G., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. Synthesis, structure and photoluminescence properties of {Zn₂Ln₂} heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands // Inorganica Chim. Acta. — 2018. — Vol. 477. — P. 15–23. 0.5 п.л., Вклад автора 9%. (Q2, JIF WoS 3.118)
32. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A., Starikova A.A., Efimov N.N., Khoroshilov A.V., Bogomyakov A.S., Ananyev I.V., Voronina J.K., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Ferromagnetically Coupled Molecular Complexes with a Co^{II}₂Gd^{III} Pivalate Core: Synthesis, Structure, Magnetic Properties and Thermal Stability // ChemistrySelect. — 2019. — Vol. 4, no. 48. — P. 14261–14270. 0.6 п.л., Вклад автора 8%. (Q2, JIF WoS 2.307)
33. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolaveskii S.A., Ananyev I.V., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn₂Ln (Ln = Eu, Tb) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions // New J. Chem. — 2021. — Vol. 45, no. 30. — P. 13349–13359. 0.65 п.л., Вклад автора 10%. (Q2, JIF WoS 3.925)
34. Ananyev I.V., Barzilovich P.Yu., Lyssenko K.A. Evidence for the Zundel-like Character of Oxoethylidenediphosphonic Acid Hydrate // Mendeleev Commun. — 2012. — Vol. 22, no. 5. — P. 242–244. 0.2 п.л., Вклад автора 90%. (Q3, JIF WoS 2.944)
35. Nelyubina Yu. V., Ananyev I.V., Novikov V.V., Lyssenko K.A. Invariom approach to electron density studies of open-shell compounds: the case of an organic nitroxide radical // RSC Adv. — 2016. — Vol. 6, no. 94. — P. 91694–91710. 1 п.л., Вклад автора 50%. (Q2, JIF WoS 4.036)
36. Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A., Fedin M. V., Lyssenko K.A., Voloshin Y.Z. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions // J. Phys.

Chem. Lett. — 2014. — Vol. 5, no. 3. — P. 496–500. 0.3 п.л., Вклад автора 40%. (Q1, JIF WoS 6.888)

37. Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Petrov A.A., Galmés B., Frontera A., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Ligand Steric Hindrances Switch Bridging $(\mu_2\text{-I})\cdots\text{O},\text{O}$ to Two-Center $\text{I}\cdots\text{O}$ Halogen-Bonding Mode in the Assembly of Diketonate Copper(II) Species // Cryst. Growth Des. — 2021. — Vol. 21, no. 7. — P. 4073–4082. 0.6 п.л., Вклад автора 15%. (Q2, JIF WoS 4.010)

38. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Ananyev I.V., Romanova A.A., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Yu. $\text{H}_2\text{C}(\text{X})\text{--X}\cdots\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$) Halogen Bonding of Dihalomethanes // Cryst. Growth Des. — 2017. — Vol. 17, no. 3. — P. 1353–1362. 0.6 п.л., Вклад автора 13%. (Q2, JIF WoS 4.010)

39. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Frontera A., Kukushkin V.Yu. Bifurcated Halogen Bonding Involving Two Rhodium(I) Centers as an Integrated σ -Hole Acceptor // JACS Au. — 2021. — Vol. 1, no. 3. — P. 354–361. 0.45 п.л., Вклад автора 17%. (JIF WoS 8.0).

40. Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Metal-involving halogen bond $\text{Ar}\text{--I}\cdots[\text{d}_{22}\text{Pt}^{\text{II}}]$ in a platinum acetylacetonate complex // CrystEngComm. — 2020. — Vol. 22, no. 3. — P. 554–563. 0.6 п.л., Вклад автора 17%. (Q2, JIF WoS 3.756)

41. Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kirina Y.V., Kukushkin V.Yu. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // ChemComm. — 2016. — Vol. 52, no. 32. — P. 5565–5568. 0.2 п.л., Вклад автора 20%. (Q1, JIF WoS 6.065)

42. Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward $\text{Ni}\cdots\text{I}$ Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via σ -Hole // Inorg. Chem. — 2017. — Vol. 56, no. 21. — P. 13562–13578. 1 п.л., Вклад автора 17%. (Q1, JIF WoS 5.436)

43. Лысенко К.А., Ананьев И.В., Алдошин С.М., Санина Н.А. Особенности химического связывания в $\text{Fe}(\text{NO})_2$ -фрагменте на примере кристалла тетраметиламмонийной соли бис(тиосульфат)тетранитрозилдижелеза по данным

прецизионного исследования электронной плотности // Изв. АН. Сер. хим. — 2015. — Т. 64, № 10. — С. 2351–2360. 0.6 п.л., Вклад автора 40%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Lyssenko K.A., Ananyev I. V., Aldoshin S.M., Sanina N.A. Features of chemical bonding within the Fe(NO)₂ fragment for crystalline bis(thiosulfate) tetranitrosyl diiron tetramethylammonium salt as an example according to high-resolution X-ray diffraction data // Russ. Chem. Bull. — 2015. — Vol. 64, № 10. — P. 2351–2360. Импакт-фактор WoS 1.222]

44. Kovalenko A.A., Nelyubina Y. V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V. The truth is out there: the metal- π interactions in crystal of Cr(CO)₃(pcp) as revealed by the study of vibrational smearing of electron density // Z. fur Krist. – Cryst. Mater. — 2018. — Vol. 233, no. 5. — P. 317–336. 0.6 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, JIF WoS 1.62)

45. Chernyshov I.Yu., Ananyev I.V., Pidko E.A. Revisiting van der Waals Radii: From Comprehensive Structural Analysis to Knowledge-Based Classification of Interatomic Contacts // ChemPhysChem. — 2020. — Vol. 21, no. 5. — P. 370–376. 0.4 п.л., Вклад автора 33%. (Q2, JIF WoS 3.52)

46. Дмитриенко А.О., Ананьев И.В. Кластеризация невалентно связанных фрагментов NO₂...O₂N при sp³-гибридизованных атомах углерода // Изв. АН. Сер. хим. — 2019. — Т. 68, № 1. — С. 1–8. 0.5 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) [Dmitrienko A.O., Ananyev I. V. Clustering of nonvalently bonded NO₂...O₂N fragments at C(sp³) atoms // Russ. Chem. Bull. — 2019. — Vol. 68, № 1. — P. 1–8. Импакт-фактор WoS 1.222]

47. Мельников С.Н., Лысенко К.А., Ананьев И.В., Еременко И.Л. Природа и прочность слабых межмолекулярных взаимодействий с атомами металла в кристаллах плоскоквадратных комплексов никеля(II) // Изв. АН. Сер. хим. — 2017. — Т. 66, № 9. — С. 1550–1556. 0.4 п.л., Вклад автора 80%. (Q3, Импакт-фактор РИНЦ 1.549) . [Melnikov S.N., Lyssenko K.A., Ananyev I. V., Eremenko I.L. Nature and strength of weak intermolecular interactions with metal atoms in crystals of square-planar nickel(ii) complexes // Russ. Chem. Bull. — 2017. — Vol. 66, № 9. — P. 1550–1556. Импакт-фактор WoS 1.222]

48. Dolgushin F.M., Goloveshkin A.S., Ananyev I.V., Osintseva S.V., Torubaev Y.V., Krylov S.S., Golub A.S. Interplay of noncovalent interactions in antiseptic quaternary

- ammonium surfactant Miramistin // *Acta Crystallogr.* — 2019. — Vol. C75, no. 4. — P. 402–411. 0.6 п.л., Вклад автора 15%. (Q3, JIF WoS 1.184)
49. Epishina M.A., Kulikov A.S., Fershtat L.L., Ananyev I.V., Makhova N.N. Synthesis of new pharmacologically oriented heterocyclic ensembles, [2-(1H-pyrazol-1-yl)thiazol-4-yl]furoxans // *Mendeleev Commun.* — 2019. — Vol. 29, no. 3. — P. 288–291. 0.2 п.л., Вклад автора 20%. (Q3, JIF WoS 2.944)
50. Teslenko F.E., Churakov A.I., Larin A.A., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Route to 1,2,4- and 1,2,5-oxadiazole ring assemblies via a one-pot condensation/oxidation protocol // *Tetrahedron Lett.* — 2020. — Vol. 61, no. 13. — P. 151678-1–151678-5. 0.3 п.л., Вклад автора 17%. (Q3, JIF WoS 2.032)
51. Titenkova K.Y., Shaferov A.V., Larin A.A., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Fershtat L.L. Tandem acid-promoted intramolecular azide-hydrazone electrocyclization/hydrolysis approach for the synthesis of N-Aminotetrazoles // *Tetrahedron.* — 2022. — Vol. 103, no. 1. — P. 132563-1–132563-16. 1 п.л., Вклад автора 15%. (Q2, JIF WoS 2.388)
52. Bystrov D.M., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Direct Synthesis of *N*-(1,2,5-Oxadiazolyl)hydrazones through a Diazotization/Reduction/Condensation Cascade // *J. Org. Chem.* — 2020. — Vol. 85, no. 23. — P. 15466–15475. 0.6 п.л., Вклад автора 25%. (Q1, JIF WoS 4.198)
53. Druzina A.A., Zhidkova O.B., Dudarova N. V., Kosenko I.D., Ananyev I.V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Synthesis and Structure of Nido-Carboranyl Azide and Its “Click” Reactions // *Molecules.* — 2021. — Vol. 26, no. 3. — P. 530-1–530-14. 0.9 п.л., Вклад автора 15%. (Q1, JIF WoS 4.927)
54. Druzina A.A., Kosenko I.D., Zhidkova O.B., Ananyev I.V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Novel Cobalt Bis(dicarbollide) Based on Terminal Alkynes and Their Click-Reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2020. — Vol. 2020, no. 27. — P. 2658–2665. 0.45 п.л., Вклад автора 20%. (Q2, JIF WoS 2.551)
55. Zhilin E.S., Polkovnichenko M.S., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Novel Arylazo-1,2,5-oxadiazole Photoswitches: Synthesis, Photoisomerization and Nitric Oxide

- Releasing Properties // ChemPhotoChem. — 2020. — Vol. 4, no. 12. — P. 5346–5354. 0.5 п.л., Вклад автора 20%. (Q2, JIF WoS 3.679)
56. Farat O.K., Farat S.A., Ananyev I.V., Okovytyy S.I., Tatarets A.L., Markov V.I. Novel xanthene push-pull chromophores and luminophores: Synthesis and study of their spectral properties // Tetrahedron. — 2017. — Vol. 73, no. 51. — P. 7159–7168. 0.6 п.л., Вклад автора 30%. (Q2, JIF WoS 2.388)
57. Farat O.K., Ananyev I.V., Varenichenko S.A., Tatarets A.L., Markov V.I. Vilsmeier-Haack reagent: An efficient reagent for the transformation of substituted 1,3-naphthoxazines into xanthene-type dyes // Tetrahedron. — 2019. — Vol. 75, no. 19. — P. 2832–2842. 0.65 п.л., Вклад автора 40%. (Q2, JIF WoS 2.388)
58. Farat O.K., Ananyev I.V., Varenichenko S.A., Zaloznaya E. V., Markov V.I. A facile approach for the synthesis of novel xanthene derivatives with Vilsmeier–Haack reagent // Chem. Heterocycl. Compd. — 2019. — Vol. 55, no. 1. — P. 38–46. 0.5 п.л., Вклад автора 40%. (Q3, JIF WoS 1.49)
59. Farat O.K., Ananyev I.V., Tatarets A.L., Varenichenko S.A., Zaloznaya E. V., Markov V.I. Influence of the amidine fragment on spectral properties of xanthene dyes // J. Mol. Struct. — 2021. — Vol. 1224, no. 1. — P. 129191-1–129191-10. 0.65 п.л., Вклад автора 17%. (Q2, JIF WoS 3.841)
60. Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Structure-directing sulfur...metal noncovalent semicoordination bonding // Acta. Crystallogr. — 2020. — Vol. B76, no. 3. — P. 436–449. 0.8 п.л., Вклад автора 90%. (Q2, JIF WoS 2.684)
61. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I., Serdyukov A., Stogniy M., Sivaev I., Grin M., Semioshkin A., Bregadze V.I. Nucleophilic addition reactions to nitrilium derivatives $[B_{12}H_{11}NCCH_3]^-$ and $[B_{12}H_{11}NCCH_2CH_3]^-$. Synthesis and structures of closo-odecaborate-based iminols, amides and amidines // Dalton Trans. — 2022. — Vol. 51, no. 8. — P. 3051–3059. 0.65 п.л., Вклад автора 13%. (Q1, JIF WoS 4.569)
62. Torubaev Y.V., Skabitsky I.V., Anisimov A.A., Ananyev I.V. Long-range supramolecular synthon polymorphism: a case study of two new polymorphic cocrystals of $Ph_2Te_2-1,4-C_6F_4I_2$ // CrystEngComm. — 2022. — Vol. 24, no. 7. — P. 1442–1452. 0.65 п.л., Вклад автора 70%. (Q2, JIF WoS 3.756)