

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 марта 2025 г. № 7

о присуждении Шевченко Александру Петровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Теория и методы компьютерного геометрико-топологического анализа и прогнозирования строения и физических свойств координационных соединений» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24.12.2024 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Шевченко Александр Петрович, 8 августа 1967 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Использование полиэдров Вороного-Дирихле для анализа структуры кристаллов» защитил 11 февраля 1998 года в диссертационном совете К 063.94.03, созданном на базе Самарского государственного университета. С 2017 года по настоящее время работает старшим научным сотрудником Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», с 2021 года и по настоящее время работает старшим научным сотрудником в Самарском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Международном научно-исследовательском центре

по теоретическому материаловедению ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный консультант – Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Еремин Николай Николаевич**, д.х.н., доцент, член-корреспондент РАН, декан геологического факультета, зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии ФГБОУ ВО "Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова" (г. Москва); **Киселева Надежда Николаевна**, д.х.н., главный научный сотрудник ФГБУН "Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук" (г. Москва); **Адонин Сергей Александрович**, д.х.н., профессор РАН, заместитель директора по научной работе ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук" (г. Иркутск), **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)**, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Корлюковым Александром Александровичем, д.х.н., профессором РАН, ведущим научным сотрудником лаборатории рентгеноструктурных исследований и утвержденном директором, членом-корреспондентом РАН, д.х.н., профессором Трифоновым А.А., указала, что практическая значимость работы заключается в разработанных в ходе выполнения работы алгоритмах, включенных в комплекс структурно-топологических программ ToposPro и веб-сервисы сайта topocryst.com, свободно доступные для всех научно-исследовательских и учебных организаций, которые востребованы для геометрико-топологического анализа кристаллических структур органических, неорганических и координационных соединений, в том числе при анализе формы координационных полиэдров, степени окисления атомов металлов, топологии координационных полимеров, пустот металлоорганических каркасов, твердых электролитов и интерметаллидов. Получены первые результаты применения экспертной системы, предсказывающей строение кристаллических соединений

заданного химического состава, для оценки возможных и наиболее вероятных топологий координационных полимеров в некоторой химической смеси и для подбора реагентов, необходимых для получения структуры с заданной топологией или свойствами.

Соискатель имеет 49 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 35, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 34 работы, 18 свидетельств на интеллектуальную собственность РФ, 2 главы в монографиях, 15 работ опубликованы в трудах международных и всероссийских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала составляет 30.19 печатных листов, из них 9.96 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А., Блатов В.А. Топологические методы анализа и дизайна координационных полимеров // Успехи химии, 2022, 91(4), RCR5032, 1–30.

2. Shevchenko A.P., Smolkov M.I., Wang J., Blatov V.A. Mining Knowledge from Crystal Structures: Oxidation States of Oxygen-Coordinated Metal Atoms in Ionic and Coordination Compounds // J. Chem. Inf. Model., 2022, 62, 2332–2340.

3. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system // Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 2022, 2:1, 250-265.

4. Shevchenko A.P., Blatov V.A. Stability of inorganic ionic structures: the uniformity approach // Acta Cryst., 2024, A80, 446–456.

5. Smolkov M.I., Barabanova E.D., Plotnik U.S., Shevchenko A.P. Mining Knowledge from Crystal Structures of Homoleptic Complexes: Oxidation States of Metal Atoms // Pattern Recognition and Image Analysis, 2024, 34(3), 877–891.

На диссертацию и автореферат поступило 7 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) Применение алгоритма топологического анализа, изображенного на схеме 2, рассмотрено на примере восьми физико-химических задач. При этом, использованные для их решения алгоритмы с

упоминанием альтернативных методов, разбором недостатков и ограничений, возможностью применения для других объектов исследования и задач разобраны только для двух из них. Для остальных задач, в частности, определения топологии базовых сеток, поиска тайлов или нанокластеров, также хотелось бы увидеть более подробное описание использованных алгоритмов. 2) Из текста не ясно, учитывались ли при анализе «пористых» координационных соединений только нейтральные МОКП, или в том числе заряженные, полости которых заняты органическими противоионами, которые фактически не могут быть удалены из пор каркаса? Если да, то влияет ли заряд сетки на полученные выводы? 3) В тексте диссертации не упоминается, реализован ли алгоритм автоматического определения координационной фигуры для других КЧ, включая высокие (10-12). Можно ли распространить алгоритм определения формы координационной фигуры на кластеры из нескольких атомов или молекул, в центре которых отсутствуют атомы, например, гидраты, связанные водородными связями? 4) В чем причина того, что на рис. 51 отсутствует в качестве одного из лидеров 3D координационных групп алмазоподобная сетка **dia**, которая по данным рис. 59 должна быть одной из наиболее распространенных для координационных полимеров и металлоорганических каркасов? 5) Сравнивалась ли предложенная в разделе 3.5.4. последовательность сборки молекулярных кристаллов с энергией парных взаимодействий, образующих базовую решетку? 6) Для поиска корреляций между рентгеновской и рассчитанной плотностью в кристаллах углеводородов надо было сделать поправку на температурное расширение/сжатие, поскольку кристаллическое строение соединений, судя по табл. 35, было установлено при температурах от 30 до 150 К. 7) Наличие некоторого количества неудачных формулировок и опечаток.

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., член-корреспондента РАН Еремина Н.Н. 1) Насколько автор оценивает возможность использования потенциалов ионизации I_i из справочника Григорьева для корректной оценки положения максимума электронной плотности атомной орбитали в кристалле химического соединения? Учитывая тот факт, что в кристалле атомные орбитали обычно находятся в сложном смешанном состоянии различных уровней, то кривая последовательных справочных потенциалов I_i может не совсем корректно отражать

истинный ход ионизации атома при образовании химического связывания. 2) Стр. 25. Утверждается, что Слейторовский радиус атома характеризует «размер атома, принятый в кристаллохимии». Данный тезис справедлив лишь для ограниченной части кристаллических структур и ни в коем случае не может относиться к высокоионным кристаллическим соединениям. Также, очевидно, требуются четкие пояснения, какие атомы при анализе полиэдров ВД относятся к металлам, а какие к неметаллам (стр. 26). 3) Осталось абсолютно неясным различия между термином *координационный полиэдр* (определение дано на стр. 33) и *координационная фигура* (определение дано на стр. 35). Отмечу, что в дальнейшем изложении материала автор чаще использует второй термин (см. главу 2, 3), хотя он значительно менее распространен в кристаллохимической литературе. А в главе 4 автор возвращается к термину *координационный полиэдр* (см., например, рис. 84). 4) Таблицу 5 следовало бы озаглавить «некоторое программное обеспечение и веб-сервисы...». В противном случае сложится ощущение, что программный пакет USPEX является единственной программой для эволюционного предсказания кристаллических структур, а программ визуализаторов в мире всего три. 5) Указание мессбауэровской спектроскопии (стр. 65) в качестве экспериментального метода определения степени окисления атома в кристалле видится не совсем удачным примером, поскольку с помощью этого метода возможно определение зарядового состояния лишь для очень ограниченного числа атомных ядер. 6) Трансляционные индексы в гексагональной системе координат (см. рис. 5) лучше приводить в четырех-символьном виде, учитывая наличие дополнительного направления *и*. 7) В качестве незначительного редакционного замечания к этой и последующим главам отмечу весьма частое изложение материала не от третьего, а от первого лица (и во множественном числе). 8) Учитывая разнообразие представленной информации, логично было бы главы 3 и 4 разбить более подробно. Это лучше структурировало бы результаты проведенных исследований и не потребовало бы объединение весьма разных веществ под одним термином «полимеры», вынесенным в название третьей главы. 9) Отсутствие подписей к легендам на рисунках 68 и 69, что затрудняет понимание представленных графиков. 10) Англоязычные подписи координатных осей на рисунках 71, 72, 73.

3. Отзыв официального оппонента, д.х.н. Киселевой Н. Н. Замечания: 1)

Какая система управления базой данных была использована в комплексе ToposPro? 2)

К сожалению, при использовании методов машинного обучения диссертант ограничился только программами из библиотеки scikit-learn на языке Python: классификаторов случайного леса - RF, К-ближайших соседей - KNN, дерева решений - CART, метода опорных векторов - SVC, логистической регрессии - LR и гауссовского наивного байесовского классификатора - GNB). Хотелось бы порекомендовать диссертанту в дальнейших исследованиях расширить набор программ прогнозирования категориальных (дискретных) целевых параметров, включив, например, хорошо зарекомендовавшие себя программы на основе обучения нейронных сетей. Помимо этого, было бы целесообразно использовать для принятия коллективного решения ансамбли алгоритмов, позволяющие значительно увеличить точность прогнозов. 3) Объем данных для машинного обучения, используемых в диссертационной работе, достаточно велик, однако размеры классов различаются на два порядка. Естественно, что точность прогнозирования аналогов объектов малых классов будет невысокой. В таких случаях одним из решений является последовательные дихотомии - объекты целевого класса и все остальные. Далее проводится сравнение результатов многоклассового прогнозирования и серии дихотомий. Качество прогнозирования с использованием дихотомий можно оценить с помощью ROC-анализа. В дальнейшем было бы интересно использовать такой подход для повышения точности прогнозов. 4) При постановке задач с использованием машинного обучения диссертант ограничился прогнозированием только категориальных свойств, хотя можно было бы переформулировать задачи с целью оценки непрерывных свойств (например, ионной проводимости, пористости структуры). Многочисленный класс соответствующих программ для решения таких задач включен в библиотеку scikit-learn. Такие оценки физических свойств значительно более ценны для химиков и материаловедов, чем прогнозирование принадлежности к тому или иному классу веществ. Хотелось бы, чтобы диссертант при дальнейшем совершенствовании разработанной компьютерной системы расширил ее возможности за счет включения таких программ.

4. Отзыв официального оппонента, д.х.н, профессора РАН Адонина С.А.

Замечания: 1) Автор использует формулировку «специфические связи» (напр. на стр. 42 и 43). О каких именно связях идет речь? 2) Стр. 69: «многие синтезированные МОКП» (из около 25000)» - если учитывать одно-, двух- и трехмерные полимеры, то их число существенно выше. Идет ли речь только о трехмерных МОКП? 3) В химии полимеров известен метод Аскадского, основанный на аддитивных вкладах атомных групп в свойства материала. Он используется для прогнозирования свойств органических полимеров. Применим ли, по мнению автора, данный метод для координационных соединений? 4) В какой степени анализ статистики CSD отражает вероятности реализации событий при синтезе МОКП? Очевидно, что многие структуры являются результатом направленного дизайна, в т.ч. ретикулярного синтеза – в химии МОКП это очень популярный подход, по меньшей мере, с появления классического обзора Yahgi et al. (Nature 2003, 423, 705). При этом очевидно, что экспериментально не сканируется всё возможное пространство условий синтеза, статистика будет отражать только лишь «популярность» определенного направления синтеза. Как полагает автор, можно ли учесть этот фактор?

5. Отзыв д.х.н, профессора Таланова В.М. (ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск). Замечания отсутствуют.

6. Отзыв д.х.н. Аксенова С.М. (ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты). Замечания: 1) Определение степени окисления катионов в соединениях (особенно неорганических, с преобладанием ионных и ковалентных связей, например, солях металлов) во многом связано с концепцией баланса валентных усилий, значения которых бывает трудно напрямую определить из топологических вычислений без учета конкретных расстояний катион-анион. Возможен ли учет валентных усилий на основе анализа площади граней и объема полиэдров Вороного-Дирихле? Интеграция двух подходов в одном программном пакете позволило бы качественно повысить анализ строения кристаллических структур соединений, содержащих катионы в нескольких степенях окисления, а также определения их формального заряда. 2) Важным разделом диссертации является применение топологических методов анализа при описании транспортных свойств неорганических соединений, который позволяет

устанавливать пути миграции рабочих ионов в кристаллических структурах. Возможно ли в дальнейшем учитывать рабочие ионы сложной геометрии при анализе путей миграции, что существенно упростит поиск различных матриц (для иммобилизации, сорбции и т.д.) не только отдельных ионов в приближении сферы, но и молекул с необычной геометрией.

7. Отзыв д.х.н, доцента Барташевич Е.В. (ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск). Замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации основан на их компетенции в области дизайна, синтеза, структурных и физико-химических методов исследований координационных соединений и полимеров, кристаллоструктурных баз данных и интеллектуальных методов анализа химической информации. Критерием выбора также являлось наличие публикаций в ведущих изданиях по научной специальности «Физическая химия» и способность дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **разработан** геометрико-топологический подход для анализа координационных соединений и металл-органических координационных полимеров, в том числе, позволивший **выявить** корреляции между составом и формой координационной фигуры, формой фигуры и топологией базовой сетки, топологией базовой сетки и пористостью материала и др., оценить надежность предсказания различных топологий на основании дескрипторов структурных узлов, определить дескрипторы, на которые влияет степень окисления атома металла, создать машинную модель для ее прогноза, **повысить точность** распознавания формы координационной фигуры, **предложены** восемь новых дескрипторов для описания кристаллической структуры и ее структурных единиц и новый численный метод оценки гибкости каркаса, **доказано** наличие корреляций геометрико-топологических свойств МОКП с пористостью их кристаллов и размеров атомов инертных газов в разных фазовых состояниях с длинами электронных волн де Бройля, рассчитанных из потенциалов ионизации изолированных атомов, **введено новое понятие** топологической самоорганизации (сборки) кристаллов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **доказаны положения** о взаимосвязях геометрико-топологических характеристик строительных единиц и структурных сеток координационных соединений, применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс структурно-топологического анализа, всех доступных в кристаллографических базах данных сведений о координационных соединениях, **изложены** номенклатура и систематика периодических сеток в рамках теории графов и координационных фигур структурных единиц, **раскрыты** проблемы машинного анализа и дизайна кристаллических веществ, **изучены** зависимости химических, физических и физико-химических свойств от геометрических и топологических характеристик координационных соединений, **проведена** модернизация алгоритмов классификации формы координационных фигур.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **разработаны и внедрены** алгоритмы геометрико-топологического подхода. Все они включены в комплекс структурно-топологических программ ToposPro, свободно доступный для всех научно-исследовательских и учебных организаций. **Созданы** базы знаний структурных единиц и свойств изученных кристаллических материалов, которые используются при разработке новых кристаллических материалов с практически значимыми свойствами: адсорбция, разделение молекул и ионов, ионная проводимость. **Представлены** методические рекомендации по использованию номенклатуры, систематики, принципов дизайна и баз знаний в дизайне новых координационных соединений.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе при чтении курсов по дисциплинам «Физическая химия», «Координационная химия», «Кристаллохимия», «Квантовая химия», «Нanomатериалы и нанотехнологии» на факультетах естественно-научного профиля МГУ имени М.В. Ломоносова, НГУ, КФУ, СПбГУ, ЮФУ, и для ознакомления основных научных центров, занимающихся вопросами синтеза, структурного анализа, моделирования из первых принципов и изучения свойств координационных соединений и МОКП в ИНХ СО РАН, ИОНХ РАН, ИОФХ, ИОХ, ИНЭОС РАН,

ФИАН. Практические результаты **представляют интерес** для широкого круга исследователей, работающих в области изучения кристаллов, сорбции, ионной проводимости, а также занимающихся машинным прогнозом физических свойств кристаллических веществ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением выборок больших объемов, перекрестной проверки при использовании алгоритмов машинного обучения, и воспроизводятся при увеличении исходных выборок; **теория** построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и современных методах компьютерного, кристаллохимического анализа, статистической обработки данных и машинного обучения; **идея** базируется на анализе экспериментальных данных и обобщении передового опыта геометрико-топологического анализа строения кристаллов координационных соединений; **использовано** сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о строении и топологических, физико-химических, физических и химических свойствах координационных соединений; **установлено**, что результаты, полученные автором, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области; **использованы** все доступные в кристаллографических базах данных сведения о координационных соединениях и их выборки с требуемыми композиционными, структурными или физико-химическими свойствами в соответствии с поставленными задачами исследования.

Личный вклад соискателя состоит в определении цели, постановке задач, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, разработке программного обеспечения, подготовке выборок кристаллических структур, анализе полученных данных и обобщении результатов, подготовке публикаций и апробации материалов работы.

В ходе защиты диссертации существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Шевченко А.П. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 25.03.2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Шевченко Александру Петровичу ученую степень доктора химических наук по

специальности 1.4.4. Физическая химия за успешную разработку и внедрение новых методов анализа и предсказания строения и физических свойств координационных соединений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 22, против – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

25 марта 2025 г.



Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна