

«УТВЕРЖДАЮ»

директор ФГБУН Институт
металлоорганической химии
А. Разуваева Российской академии наук,
доктор химических наук



/А.В. Пискунов /

«27» апреля 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Кадиленко Евгения Михайловича
«Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность работы. Диссертационная работа Кадиленко Е.М. выполнена в рамках интенсивно развивающегося направления современной физической химии, связанного с исследованием новых функциональных материалов с уникальными магнитными и электронными свойствами. Особый интерес представляют материалы на основе магнитоактивных соединений, которые обладают перспективами практического применения в качестве молекулярных магнетиков, мономолекулярных магнитов, а также проводников и фотопроводников. Для установления взаимосвязей между строением и свойствами таких соединений в последнее время ключевую роль стали играть квантовохимические методы, позволяющие интерпретировать макроскопические проявления электронных и магнитных эффектов на молекулярном уровне. Этим определяется высокая актуальность, тематики диссертации Кадиленко Е.М., где для анализа магнитных свойств новых анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов были использованы разнообразные методы и подходы современной квантовой химии.

Научная новизна и значимость. В диссертационной работе Е.М. Кадиленко детально проанализированы электронные структуры и магнитные свойства новых магнитоактивных соединений:

- гетероспиновой соли анион-радикала [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола с катионом бис(бензол)хрома(I);
- серии солей анион-радикала 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-б]пиразина с катионами $[\text{Na}(18\text{-краун-6})]^+$ и $[\text{K}(18\text{-краун-6})]^+$;
- стерически затруднённого производного бензотеллурадиазола и соли его анион-радикала с катионом кобальт(II);
- комплекса йодида железа(II) с неинноцентными лигандом – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтенем;
- биядерных комплексов Mn(II) и Ni(II) с нитронил-нитроксильными и имионитроксильными дирадикалами.

Для своих исследований автор использовал современные варианты теории функционала плотности (в т.ч., с учетом релятивистских эффектов), многоконфигурационные методы и теорию возмущений. Квантовохимические расчеты всех объектов выполнены впервые. Для анализа электронной структуры и объяснения свойств магнитоактивных соединений диссертантом привлекались методы, разработанные в последние десятилетия, - теория атомов в молекулах (QTAIM) и анализ натуральных орбиталей связей (NBO).

В качестве одного из значимых результатов Е.М. Кадиленко следует отметить проектирование и реализацию новой компьютерной программы для аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости, которая может быть использована при изучении широкого класса магнитоактивных соединений. Автором также предложена оригинальная методика расчета параметров спин-гамильтониана для систем со сложными магнитными мотивами. Впервые проведен сравнительный анализ релятивистских подходов для расчёта СТВ-тензора с ядром теллура. Рассмотрены подходы с учетом спин-орбитального взаимодействия вне рамок теории возмущений. Полученные результаты открывают возможности для учета разнообразных факторов, влияющих на магнитные параметры молекул и могут использоваться при изучении магнитных свойств и ЭПР спектров сложных парамагнитных систем, содержащих d-элементы и тяжелые атомы. Это будет способствовать разработке новых эффективных магнитоактивных материалов. Научная значимость результатов работы подтверждается публикациями в авторитетных международных изданиях, включая журналы уровня Q1 (Dalton Transactions, Chemistry - A European Journal).

Структура диссертации. Объем диссертации составляет 120 страниц, она включает 35 рисунков, 38 таблиц и одно приложение. Текст состоит из введения, литературного обзора (Раздел 1), описания расчетных методик (Раздел 2), результатов и их обсуждения (Разделы 3 и 4), заключения и списка цитируемой литературы (225 источников).

Во **Введении** автор обосновывает актуальность темы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость результатов исследования, а также формулирует цели и задачи диссертационной работы и приводит положения, выносимые на защиту.

Первый раздел посвящён основам метода полного конфигурационного взаимодействия и его ограничений. Во второй части раздела описан метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF). В третьей части проведён сравнительный анализ двух наиболее распространенных методов многоконфигурационной теории возмущений - CASPT2 и NEVPT2.

Во **втором разделе** диссертации представлено краткое описание используемых конкретных методических подходов. В первой части раздела детально описаны квантовохимические методы расчета ИК- и УФ-спектров исследуемых соединений, параметров спин-гамильтониана, а также методы анализа электронной структуры. Во второй части рассмотрены два подхода к моделированию температурной зависимости магнитной восприимчивости - *ab initio* и феноменологический, с использованием спин-гамильтониана. Большое внимание уделено программе Spinner, разработанной автором для моделирования магнитных свойств молекулярных систем: приведено описание

методов ускорения решения прямой задачи, анализ затрат оперативной памяти и времени вычислений, а также описаны методы нелинейной регрессии, необходимые для решения обратной задачи поиска параметров спин-гамильтониана. В разделе также представлена техническая информация о программе.

Третий раздел содержит результаты расчетов электронной структуры и магнитных свойств солей анион-радикалов халькогендиазолов с диамагнитными и парамагнитными катионами, а также их обсуждение полученных результатов и сравнение с экспериментальными данными. Раздел состоит из трёх частей, посвящённых различным типам изученных систем.

В *первой части* кратко описаны результаты предыдущих исследований магнитных свойств солей анион-радикала [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолидила (TDTD^{-•}) с сэндвичевыми комплексами металлов и приведены экспериментальные магнитные данные для новой соли этого анион-радикала – [Cr(C₆H₆)₂]⁺TDTD^{-•}. Данная соль является типичным антиферромагнетиком при T > 8 К, однако при T < 8 К для нее наблюдается резкий рост величины χT , связанный с переходом в состояние со слабыми ферромагнитными свойствами. Для объяснения этого эффекта были проведены квантовохимические расчёты параметров обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристалле. Установлено, что экспериментальное значение константы Кюри-Вейсса изученной соли полуколичественно согласуется с оценкой, основанной на данных расчётов.

Вторая часть раздела посвящена анализу магнитных свойств гомоспиновых солей анион-радикала (AP) 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина. В ней представлен краткий обзор предыдущих исследований, посвящённых AP-производным тиа(селена)диазолов, и приведены экспериментальные данные для солей упомянутого выше AP с катионами натрия и калия, координированными 18-краун-6. Анализируются результаты DFT и CASSCF/NEVPT2 расчётов параметров обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристаллических решетках исследованных AP солей. Установлено, что параметры обменных взаимодействий для калиевых и натриевых солей существенно различаются, что связано с различной геометрической структурой этих солей, приводящей к различию магнитных мотивов.

В *третьей части* исследована необычная электронная структура стерически затруднённого производного бензотеллурадиазола и его AP. Показано, что связь Te-O образована по донорно-акцепторному механизму, а энергия соответствующих взаимодействий между NBO близка к 55 ккал/моль. Приведены релятивистские DFT расчёты тензора СТВ с ядрами теллура и азота, проведенные с использованием различных скалярных гамильтонианов и базисных наборов, как с самосогласованным учетом спин-орбитального взаимодействия, так и с его учетом по теории возмущений. Показана необходимость использования гамильтониана ZORA и базисного набора слейтеровского типа.

Четвёртый раздел посвящён анализу результатов расчета электронной структуры и магнитных свойств серии комплексов 3d-металлов (Mn(II), Ni(II), Fe(II)) с парамагнитными и неинноцентным лигандами. Он открывается кратким обзором литературы по магнитным свойствам комплексов переходных металлов с радикалами. Раздел состоит из двух частей, посвящённых каждому из типов изученных систем.

В *первой части* представлены результаты исследования электронной структуры и магнитных свойств комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})_2]$, где dpp-BIAN – это редокс-активный лиганд 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтен. Приведён краткий обзор литературы по комплексам металлов с неинноцентными лигандами. Представлены результаты расчётов электронной структуры и параметров спин-гамильтониана комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})_2]$. Предсказано, что основное состояние комплекса – квинтет ($S=2$), и его формальная электронная структура описывается как $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpp-BIAN})^0_2$, а состояния с переносом заряда с металла на лиганд не заселяются при комнатной температуре. Методом TD-B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для I) проведен расчет электронного спектра поглощения комплекса, который хорошо согласуется с твердофазным спектром. Длинноволновая полоса поглощения соответствует переходу с переносом заряда от ионов металла и иода к dpp-BIAN-лиганду, что согласуется с электронной структурой комплекса, приведенной выше. Наиболее высокоуровневый расчётный метод CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT позволил предсказать отрицательный параметр расщепления в нулевом поле ($D = -7,8 \text{ см}^{-1}$). Проведённое моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости согласуется с экспериментальными данными.

Во *второй части* данного раздела представлены результаты апробации различных подходов к расчёту параметров спин-гамильтониана, описывающих магнитные свойства биядерных комплексов марганца и никеля с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами. В данной части приведен большой массив расчётных параметров обменных взаимодействий, полученных с использованием различных теоретических подходов, и дан его анализ. Были предложены методические рекомендации, позволяющие достоверно предсказать значения параметров спин-гамильтониана в подобных системах. Также проведено моделирование экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости для всех изученных систем. Для сокристалла двух типов марганцевых комплексов было получено отличное согласие между расчётными значениями параметров спин-гамильтониана и величинами, извлечёнными из аппроксимации зависимости χT от T .

В **заключении** сформулированы **основные результаты и выводы**, логически следующие из предшествующего анализа полученных данных. Их **достоверность** обеспечена квалифицированным использованием современных высокоуровневых расчётных методов, согласованностью расчётных данных, сопоставлением расчётных и экспериментальных данных, а также сравнением с результатами других исследователей, доступными из литературы. Достоверность результатов диссертационной работы также подтверждается высоким уровнем научных изданий, в которых они опубликованы.

В целом, материалы диссертации показывают, что автор на высоком научном уровне, с привлечением последних достижений в области квантовой химии выполнил обширные и разноплановые теоретические исследования сложных молекулярных объектов, которые представляют большой интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи поиска новых закономерностей влияния строения органических, элементоорганических и координационных соединений на их магнитные характеристики, которая имеет существенное значение для развития физико-химических основ создания и дизайна современных материалов с уникальными магнитными свойствами. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (пп. 1, 11). Результаты автора могут быть использованы в ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д.

Зелинского РАН, ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Принципиальных и серьезных недостатков в ходе анализа материалов диссертационной работы не выявлено, но имеется несколько **вопросов и замечаний**.

- Название диссертации выглядит слишком обобщенным с точки зрения приведенных в ней результатов и выводов: из анион-радикальных солей в работе исследованы лишь производные халькогенадиазолов, а из переходных металлов – Fe, Mn и Ni. Возможно, было бы логичнее конкретизировать название диссертационной работы, указав соответствующие классы объектов.

- Первый раздел диссертации называется «Литературный обзор», но собранный там материал соответствует скорее изложению основ используемых квантово-химических подходов (CASSCF, NEVPT2), которое предшествует более конкретному описанию методик расчетов в разделе 2.1 второй главы. Об этом свидетельствует и малое число литературных ссылок (менее 40). На самом деле, обзор литературы, имеющей отношение к объектам исследования, разбит на фрагменты, вставленные в каждый из параграфов главы 3. Более корректным было бы использование другого названия первого раздела.

- В работе встречаются признаки недостаточного знакомства диссертанта с литературными данными. Так, автор полагает, что «из литературы известно всего два ЭПР-спектра с расщеплением на ядре теллура» (с.66 дисс.). При этом упускается из вида известная работа, подготовленная с участием его коллег из Новосибирска (O. Mallow, et al., Diaryldichalcogenide radical cations, Chem. Sci., 2015, 6, 497), где приведены экспериментальные и рассчитанные константы СТВ на Te. Было бы интересно сравнить эти данные с результатами, полученными в диссертации. Выборка литературы, посвященной комплексам на основе BIAN-лигандов, не очень представительна. Диссертант излишне категоричен, утверждая, что «нет ни одной работы, посвящённой дийодидным комплексам» железа с α -дииминами (с. 72 дисс.). Комплекс tms-BIANFeI_2 был получен в ИМХ РАН в 2013 г. вместе с несколькими родственными соединениями железа (I. L. Fedushkin, et al., New high-spin iron complexes based on bis(imino)acenaphthenes (BIAN): synthesis, structure, and magnetic properties, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2013, 62, 2122). Эти результаты также могли бы представлять интерес для сравнительного анализа.

- Выбор активного пространства для катиона бис(бензол)хрома в виде пяти 3d орбиталей хрома с 5 электронами при исследовании системы $(1)^- \dots (5)^+$ (с.46 дисс.) требует дополнительных пояснений. При расчетах аналогичной соли с бис(толуол)хромом (ссылка 143 дисс.) коллегами автора использовалось активное пространство, включающее 9 электронов на 9 орбиталях (кроме d-орбиталей металла, учитывались МО, локализованные на толуольных лигандах).

- Не совсем оправданным выглядит упрощение в расчетах бензотеллурадиазола **12** до модельной системы **12m** при анализе электронного строения системы (параграф 3.3.2). Замена четырех донорных трет-бутильных групп на атомы H может достаточно сильно

изменить относительные энергии МО и электронных состояний. Этим, в частности, могут объясняться завышенные расчетные энергии электронных переходов (рис.18).

- Иногда автор использует некорректные или неудачные термины и обозначения: «пентадиенильный» и «арильный» лиганд вместо циклопентадиенильного и аренового соответственно (с.43 дисс.); «донорные CN-группы» (с. 50); «дитионит» (с.51); «сэндвичевые лиганды» (с. 5, 21 автореф.); «высокие значения обменных взаимодействий» (с.70), «химическая эквивалентность дирадикалов (с.79); « $\Delta\rho$ » для обозначения лапласиана электронной плотности (с. 59 дисс., с. 13 автореф.).

- В работе встречаются примеры небрежного оформления полученных данных. Единицы измерения на рис. 7 дисс. указаны некорректно, корреляционное уравнение не представлено. Неясно, чему соответствуют данные, приведенные в скобках в Табл. 31, 38. Из названия табл. 35 нельзя понять, к какой системе относятся приведенные там параметры. Названия строк в табл. 1 автореф. не соответствуют их содержанию. Встречается неверная нумерация соединений (с. 14, 21 автореф., с.98 дисс.). Параметры CASSCF в табл. 3 дисс. и поясняющем тексте (с.46) не соответствуют друг другу.

- В тексте используется много сокращений. Было бы разумно привести их список в начале диссертации.

Приведенные замечания и вопросы носят скорее технический характер и не затрагивают основные положения и выводы работы. Они не снижают общую высокую оценку диссертации. По актуальности, новизне и полученным результатам диссертационная работа «Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами» полностью соответствует требованиям, установленным п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор, Кадиленко Евгений Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – Физическая химия)

Ведущий научный сотрудник Лаборатории строения металлоорганических и координационных соединений
ФГБУН Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

27.04.2023

Скетков

Сергей Юлиевич Кетков

603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.
Тел.: +7 (831) 462-7709, e-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании научного семинара ИМХ РАН, протокол № 6 от 27 апреля 2023 г.