

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по организации научной и  
проектно-инновационной деятельности  
Южного федерального университета,  
доктор экономических наук

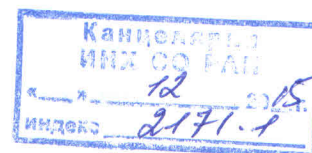
  
Шевченко И.К.

«24»  2015 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертационную работу Федоренко Анастасии Дмитриевны на тему: «Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Диссертационная работа Федоренко А.Д. посвящена изучению особенностей электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами. Актуальным является создание магнитных материалов с заданными свойствами: низкая плотность, эластичность, растворимость в органических растворителях, прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое электрическое сопротивление, биосовместимость. В этой связи в настоящее время значительное внимание исследователей привлечено к поиску магнитных материалов на основе молекулярных магнетиков. Для создания молекулярных магнетиков требуется наличие в их составе органических парамагнитных молекул с высокой плотностью ориентированных спинов и возможностью передачи спиновой плотности неспаренных электронов. При этом требуется способ



пространственной организации молекул, который бы обеспечивал ферромагнитный характер взаимодействия спинов. Стабильные нитроксильные радикалы могут играть значимую роль в этом случае. Исследование электронного строения является важным шагом на пути понимания природы магнитных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах. Совместное использование методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и квантово-химических расчетов позволяет получить детальную информацию о строении занятых и свободных молекулярных орбиталей (МО), о величинах электронной и спиновой плотности на атомах в изучаемых соединениях.

**Структура и содержание диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех частей, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 133 страницах и включает 32 таблицы, 65 рисунков и библиографию из 195 наименований. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН по направлению V.44.4.4. «Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе», в рамках проекта РФФИ №12-03-00558-а и 14-02-31828 мол\_а.

Во **введении** показана актуальность темы диссертационной работы сформулирована научная новизна и обосновывается практическая значимость работы. В литературном обзоре (**первая глава**) приводятся данные по изучению электронной структуры простейших нитроксильных радикалов и комплексов меди на их основе методами РФЭС и РЭС. Для простейшего радикала NO было показано наличие большого мультиплетного расщепления РФЭС N1s- и O1s-спектров 1,4 эВ и 0,5 эВ, соответственно. Также было показано, что величина мультиплетного расщепления будет пропорциональна спиновой плотности на соответствующем атоме. Рассмотрены процессы электронной релаксации, приводящие к проявлению сателлитных структур в



РФЭС-спектрах органических молекул и комплексов переходных металлов, в рамках модели переноса заряда.

Во **второй главе** описаны экспериментальные установки, методики обработки экспериментальных данных и методы квантово-химических расчетов электронной структуры на примере радикала NO и молекулы *n*-нитроанилина. Измерения рентгеновских эмиссионных спектров, описанных в настоящей работе, были выполнены на универсальном рентгеновском спектрометре «Стеарат». Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометрах ESCA-Specs, HP5950 и радикалов ESCA-3 VG Microtech LTD. Теоретические значения энергий связи возбужденных состояний оценивались с помощью метода разности полных энергий Кона-Шема (программный пакет ADF2013, функционала PW86-PW91 и базиса TZP). Полученные теоретические значения энергий связи *1s*-уровней для отдельных молекул будут отличаться от экспериментальных величин для твердого тела. Для интерпретации спутанных структур в РФЭС-спектрах использовался метод TD-DFT в приближении  $(Z+1)^{N-1}$  (программный пакет ADF2013, функционала SAOP и базиса TZ2P).

**Третья глава** посвящена изучению электронного строения нитроксильных радикалов методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Большое внимание уделяется вопросу влияния неспаренного электрона, находящегося на ВЗМО, на структуру РФЭС- и РЭС-спектров. С этой целью проведено сопоставление РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (**R<sub>1</sub>**) с аналогичными спектрами диамагнитных молекул, содержащих фрагмент {ONCNO}. Соответствующее сопоставление позволяет выявить спектральные особенности, присущие нитроксильным радикалам, и оценить влияние неспаренного электрона, находящегося на ВЗМО. Показано, что неспаренный электрон оказывает незначительное влияние на структуру главных линий РФЭС- и РЭС-спектров, что приводит лишь к небольшому их уширению из-за мультиплетного расщепления. Основным

фактором, определяющим форму РФЭС-спектров, является процессы релаксации системы под действием внутренней рентгеновской дырки. Однако необходимо отметить, что сателлитные структуры, наблюдаемые в РФЭС-спектрах, чувствительны к мультиплетному состоянию системы. На примере ряда нитронилнитроксильных радикалов с различными заместителями было показано, что структура сателлитных линий зависит от строения радикала и ближайшего окружения. В диссертационной работе проведено сопоставление УФ- и РЭС-спектров нитроксильных радикалов 3-имидазолинового ряда в единой энергетической шкале. При сопоставлении РЭС- и УФ-спектров учитывалось, что исследуемые вещества при получении РЭС- и РФЭС-спектров находились в конденсированном состоянии, в то время как УФ-спектры получены для парообразного состояния изученных веществ.

В **четвертой главе** результаты исследования РФЭС-спектров комплексов меди с нитроксильных лигандами. Согласно модели переноса заряда расщепление высокоэнергетических сателлитов в РФЭС  $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектре связано с конфигурацией  $|2p^5 3d^9 L\rangle$  и обусловлено спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов на внутреннем  $2p$ -уровне и внешнем  $3d$ -уровне иона меди. Соответствующее мультиплетное расщепление может коррелировать с величиной спиновой плотности на атоме меди в изучаемом ряду комплексов с нитроксильными лигандами. Показано, что спиновая плотность будет больше для комплексов **7-11** с фенилзамещенными лигандами, чем для комплексов **1-6** с имидазолзамещенными лигандами. Сопоставление энергий связи линии РФЭС  $N1s$ -спектров, относящейся к атомам азота нитроксильных групп свободных нитроксильных радикалов и координированных лигандов в комплексах **1-6**, свидетельствует об увеличении электронной плотности на соответствующих атомах азота. В случае координации нитроксильного радикалов в комплексах **7-11** энергии компонент РФЭС  $N1s$ -спектров, относящихся к атомам азота нитроксильных групп, возрастает, что свидетельствует об уменьшении результирующей электронной плотности на атомах азота и кислорода, входящих в состав лигандов. Наряду с



однойдерными комплексами был изучен тетраядерный разнолигандный комплекс меди(II) **12** –  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$ , где L – 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиразол-3-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил, **DMF** – диметилформамид, **OAc** – ацетат-ион. Структура РФЭС  $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектра данного многоядерного комплекса подобна структуре спектров однойдерных комплексов, однако в изучаемом комплексе присутствует два типа ионов меди ( $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$ ), что позволяет рассматривать экспериментальный РФЭС-спектр как суперпозицию спектров, отвечающих двум различным состояниям ионов меди.

**Научная новизна работы.** Впервые изучен большой ряд стабильных 15 нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди с ними методами РФЭС и РЭС. Важным результатом является то, что структура РФЭС- и РЭС-спектров в основном определяется процессами релаксации системы при образовании рентгеновской дырки, наличие неспаренного электрона на ВЗМО не оказывает существенного влияния на структуру спектров. Однако интенсивность и положение сателлитных структур, характерных для РФЭС  $\text{N}1s$ - и  $\text{O}1s$ -спектров нитроксильных радикалов, зависит от строения радикала, его окружения и спинового состояния. Из анализа РФЭС  $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и  $\text{Cu}3s$ -спектров комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами, показано, что главному максимуму в РФЭС  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектрах соответствует конфигурация  $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ , а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации  $|2p^5 3d^9 L\rangle$ , для которой наблюдается мультиплетное расщепление, пропорциональное спиновой плотности на атоме меди.

В диссертационной работе Федоренко А.Д. показано, что совместное применение методов РФЭС и РЭС открывает новые перспективы использования этих методов для исследования нитроксильных радикалов и комплексов на их основе.

**Теоретическая и практическая значимость.** Используемые в диссертационной работе квантово-химические методы интерпретации рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров нитроксильных радикалов и гетероспиновых комплексов переходных металлов, с учетом рентгеновской дырки в рамках приближения  $Z+1$  или разности полных энергий, могут применяться для анализа электронной структуры различных химических соединений.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена применением в экспериментах апробированных методик измерения, измерительной аппаратуры и методов расчетов.

**Рекомендации по использованию результатов.** Полученные в диссертационной работе Федоренко А.Д. результаты исследования электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами являются значимыми и вносят важный вклад в развитие физической химии радикалов. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых материалов на основе нитроксильных комплексов переходных металлов с заданными свойствами. Предложенные в диссертационной работе методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы образовательной и в научно-исследовательской деятельности в Московском, Санкт-Петербургском, Саратовском государственных университетах, Южном и Поволжском Федеральных университетах, а также других научных и отраслевых учреждениях, деятельность которых связана с развитием исследований в области физической химии радикалов.

**Замечания.** По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. Для выполнения квантово-химических расчетов использовалась достаточно старая версия программы Jaguar - 6.5, (релиз 2006 года). Актуальная



версия программы - 9.0 выпущена в 2015 году, является более эффективной и позволяет проводить квантово-химические расчеты с учетом последних достижений в этой области.

2. Для вычисления формы рентгеновских эмиссионных спектров использовалось далеко не всегда применимое при описании влияния рентгеновской вакансии так называемое  $Z+1$  приближение.

3. Для исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров (особенно их малоинтенсивных деталей) было бы желательно проводить эксперименты с использованием высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения (синхротронных центров), а не лабораторных установок типа спектрометра «Стеарат», что позволило бы автору больше внимания уделить вопросам фундаментальной науки, а не обсуждению анализа погрешностей при измерениях с использованием этого оборудования (раздел 2.3).

4. Было бы целесообразно дополнить перечень методик исследования электронное строения исследуемых материалов спектроскопией XANES, которая удачно дополнила бы перечень изучаемых параметров электронной структуры соединений и позволила бы перекинуть мостик к параметрам локальной атомной структуры исследуемых молекул.

5. В тексте диссертации и автореферата встречаются орфографические ошибки и опечатки. Опечатка имеется уже в первой строке автореферата, где написано “Одна из задач современной науки является...”, когда следовало бы написать “Одной из задач современной науки является...”

6. Список литературы оформлен не по ГОСТу.

Указанные замечания носят, в основном, характер пожеланий для дальнейших исследований и не снижают значимости результатов, полученных в диссертационной работе Федоренко А.Д.

**Общая оценка содержания диссертации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных рецензируемых научных журналах,

входящих в перечень ВАК РФ и систему цитирования Web of Science, и 13 тезисов докладов на конференциях.

Автореферат и публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа удовлетворяет критериям к кандидатским диссертациям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (п. 9).

В целом диссертация Федоренко А.Д. «Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе» является законченной научно-исследовательской работой и вносит большой вклад в изучение электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с ними.

Поставленные задачи полностью выполнены, положения, выносимые на защиту, подкреплены экспериментальными данными и научно обоснованы. Сформулированные выводы являются достоверными, что подтверждается использованием методов РФЭС и РЭС, а также современных квантово-химических методов и наличием публикаций в рецензируемых журналах.

Таким образом, по актуальности исследований, новизне полученных результатов, объему и достоверности экспериментальных данных, глубине научных положений и выводов, а также научной и практической значимости, диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Федоренко Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составил директор Международного исследовательского центра «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета, доктор



физико-математических наук, профессор Солдатов Александр Владимирович  
(тел. 8-863-2975128, e-mail: soldatov@sfedu.ru).

Диссертация рассмотрена на заседании Ученого Совета Международного  
исследовательского центра «Интеллектуальные материалы» Южного  
федерального университета (протокол № 7 от 5 ноября 2015 года).

Директор Международного исследовательского  
центра «Интеллектуальные материалы»  
Южного федерального университета,  
д.ф.-м.н., профессор

Солдатов А.В.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись А. В. Солдатов

ЗАВЕРЯЮ:

Специалист по работе с персоналом  
I категории Ликсимова

«27» 11 2015»

