

УТВЕРЖДАЮ:

ректор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
химической кинетики и горения им. В.В.
Воеводского Сибирского отделения Российской
академии наук, доктор химических наук



А.А. Онищук

«20» января 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

о диссертации *Кадиленко Евгения Михайловича* “*Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами*”, представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (выписка из протокола заседания физико-химического семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук № 1999 от 19 января 2023 г.).

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН). В период подготовки диссертации соискатель работал в лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН в должности младшего научного сотрудника и обучался в очной аспирантуре в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ).

В 2018 г. Кадиленко Е.М. окончил НГУ по направлению «фундаментальная и прикладная химия». Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано НГУ в 2023 г.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Нина Павловна Грицан, основное место работы: ИХКГ СО РАН, должность: заведующая лабораторией

квантовой химии и компьютерного моделирования.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность работы:

Поиск новых функциональных материалов с заданными и улучшенными свойствами – одно из приоритетных направлений современной науки. Для развития микроэлектроники и вычислительной техники необходимо создание принципиально новых электронных устройств, поэтому возрастает роль направленного поиска новых молекулярных магнитных материалов. Дизайн новых материалов с улучшенными свойствами невозможен без установления взаимосвязи физико-химических свойств уже синтезированных функциональных материалов с их химической структурой на молекулярном уровне. Для понимания таких связей необходимо использование совокупности большого количества экспериментальных и теоретических методов исследования и, следовательно, кооперация специалистов в различных областях.

В случае магнитоактивных соединений детальный анализ их магнитных свойств часто затруднён из-за сложности их электронной структуры, а также сложной структуры обменных взаимодействий (магнитного мотива), связывающих магнитные центры. Неоценимую помощь в решении этой проблемы может принести квантовая химия, позволяющая рассчитывать, как электронную структуру отдельных магнитных центров, так и магнитные взаимодействия между ними. Установление теоретически обоснованного магнитного мотива вновь синтезированных молекулярных магнитных материалов, несомненно, является актуальной задачей. Другой важной задачей, решаемой в диссертационной работе, является обоснованный выбор теоретических подходов, обеспечивающих необходимую точность расчетных параметров спин-гамильтонианов, описывающих свойства молекулярных магнитных материалов. Правильный подбор таких подходов позволяет проводить корректное сравнение с экспериментальными данными, полученными для вновь синтезированных соединений, и необходим для направленного дизайна новых материалов.

Научная новизна работы:

- Результаты проведенных квантовохимических расчетов объяснили переход анион-радикала (AP) соли триадиазолотриадиазолидила с катионом бис(бензол)хрома(II) в состояние слабого ферромагнетизма в полуколичественном согласии с экспериментальными температурами Кюри-Вейсса и перехода в ферромагнитное состояние и отсутствие такого перехода для серии солей того же AP с аналогичными катионами с сэндвичевыми лигандами.

- Впервые проведены расчеты с использованием различных релятивистских подходов тензора СТВ с ядром ^{125}Te на примере AP стерически затрудненного производного бензотеллурадиазола, установлено, что только релятивистские расчеты с использованием релятивистского гамильтониана ZORA находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, использованием современных высокоуровневых расчётных методов, согласованностью расчётных данных, полученных разными методами, между собой и с экспериментальными данными. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом в виде публикации результатов работы в рецензируемых журналах высокого уровня.

Личный вклад соискателя.

Автор участвовал в постановке задач, разработке плана исследований, обсуждении результатов и подготовке к публикации текстов статей по теме данной работы. Автор лично провёл все квантовохимические расчёты, приведённые в данной работе, и моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости для исследованных соединений. Автор лично спроектировал и реализовал программу для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Практическая значимость диссертации и использование полученных результатов.

В работе на основе анализа большого массива расчётных параметров обменных взаимодействий и их сравнения с данными моделирования для дидерных комплексов 3d-металлов с парамагнитными лигандами предложена расчетная методика, которая приводит к наиболее точным расчетным результатам. Методика состоит в выборе моделей в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов, использовании для расчета многоконфигурационных методов с последовательным увеличением размера активного пространства с обязательным учетом динамической электронной корреляции.

Спроектированная и реализованная для абелевой $G_\theta \cong P_2$ и неабелевой $G_\theta \cong P_3$ групп симметрии компьютерная программа, аппроксимирующая экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости, может быть применена для анализа магнитных свойств широкого класса магнитоактивных соединений.

Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах.

Основные результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях и 8 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, и в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science:

- 1) Y. Shuku, Y. Hirai, N. A. Semenov, **E. M. Kadilenko**, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, O. A. Rakitin, K. Awaga. 3D molecular network and magnetic ordering, formed by multi-dentate magnetic coplers, bis(benzene)chromium(I) and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // Dalton Transactions, 2018, Vol. 47, № 29, P. 9897–9902.
- 2) N. A. Semenov, E. A. Radiush, E. A. Chulanova, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, **E. M. Kadilenko**, I. Y. Bagryanskaya, I. G. Irtegoва, A. S. Bogomyakov, L. A. Shundrin, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev. Design, synthesis and isolation of a new 1,2,5-selenadiazolidyl and structural and magnetic characterization of its alkali-metal salts // New Journal of Chemistry, 2019, Vol. 43, № 41, P. 16331–16337.
- 3) P. A. Petrov, **E. M. Kadilenko**, T. S. Sukhikh, I. V. Eltsov, A. L. Gushchin, V. A. Nadolinny, M. N. Sokolov, N. P. Gritsan. A Sterically Hindered Derivative of 2,1,3-Benzotelluradiazole: A Way to the First Structurally Characterised Monomeric Tellurium–Nitrogen Radical Anion // Chemistry - A European Journal, Vol. 26, № 64, P. 14688–14699.
- 4) **E. M. Kadilenko**, N. P. Gritsan, E. V. Tretyakov, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. E. Gorbunov, D. Schollmeyer, M. Baumgarten, V. I. Ovcharenko. A black-box approach to the construction of metal-radical multispin systems and analysis of their magnetic properties // Dalton Transactions, 2020, Vol. 49, № 46, P. 16916-16927.
- 5) D. S. Yambulatov, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, K. V. Kholin, M. N. Khrizanforov, Yu. G. Budnikova, K. A. Babeshkin, N. N. Efimov, A. S. Goloveshkin, V. K. Imshennik, Yu. V. Maksimov, **E. M. Kadilenko**, N. P. Gritsan, I. L. Eremenko. Generation of a Hetero Spin Complex from Iron(II) Iodide with Redox Active Acenaphthene-1,2-Diimine // Molecules, 2021, Vol. 26, № 10, P. 2998(1-14).

Соответствие содержания диссертации избранной специальности.

Диссертационная работа Кадиленко Евгения Михайловича является существенным вкладом в развитие исследований методами квантовой химии молекулярного магнетизма анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами. Работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия, а именно №1 «экспериментально-теоретическое определение энергетических и

структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и №11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении...».

Работа в полной мере отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

Диссертация *«Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами»* Кадиленко Евгения Михайловича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заключение принято на заседании физико-химического семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании – 23 чел. Результаты голосования: «за» – 23 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 1999 от 19 января 2023 г.

Председатель физико-химического семинара
д.ф.-м.н., зав. лабораторией молекулярной
динамики и структуры ИХКГ СО РАН

Н.Н. Медведев

Секретарь физико-химического семинара ИХКГ СО РАН,
к.х.н.,

И.П. Поздняков