

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

В представленной диссертационной работе рассматривается электронное строение нитроксильных радикалов и комплексов меди с нитроксильными лигандами. Данные соединения представляют большой интерес как новые и перспективные магнитные материалы с разнообразными магнитными и электрическими свойствами. Для понимания природы взаимодействий между парамагнитными центрами **актуальным** является получение данных о строении молекулярных орбиталей, о характере локализации спиновой и электронной плотности на атомах изученных соединений. С этой целью были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС). Для интерпретации полученных экспериментальных результатов проведены квантово-химические расчеты высокой степени точности.

**Научная новизна работы.** На примере РФЭС- и РЭС-спектров стабильных нитроксильных радикалов впервые показано, что структура изученных спектров в значительной мере определяется процессами релаксации, происходящими при экранировании глубокой рентгеновской дырки. В тоже время наличие неспаренного электрона, находящегося на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), приводит к мультиплетному расщеплению, не превышающему 0,2 эВ. Положения РФЭС N1s- и O1s-линий, относящихся к атомам азота и кислорода NO-групп, не изменяются в ряду изученных соединений, однако форма наблюдаемой высокоэнергетической сателлитной структуры зависит от наличия в изучаемых соединениях различных функциональных групп, а также от спинового состояния системы. Для всех нитроксильных радикалов ВЗМО построены с преобладающими вкладами 2p-АО атомов азота и кислорода NO-групп.

Для комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами впервые получены РФЭС Cu2p<sub>3/2,1/2</sub>- и Cu3s-спектры и проведен анализ сателлитной структуры в рамках модели переноса заряда. При этом главному максимуму соответствует конфигурация  $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ , а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации  $|2p^5 3d^9 L\rangle$ . Для сателлитной структуры, относящейся к конфигурации  $|2p^5 3d^9 L\rangle$ , наблюдается мультиплетное



расщепление, которое пропорционально спиновой плотности на ионе меди. **Научная новизна** результатов, полученных Федоренко А. Д. в рамках выполнения диссертационной работы, не вызывает сомнения.

**Практическая значимость.** Результаты совместного изучения РФЭС- и РЭС-спектров нитроксильных радикалов с привлечением квантово-химических расчетов могут быть использованы для анализа электронной структуры различных химических соединений с неспаренными электронами. Соответствующие данные исследования имеют фундаментальное значение для развития физикохимии нитроксильных радикалов, так и практическое для решения технологических задач при создании новых магнитных материалов гетероспиновых комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами.

**Апробация работы.** 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, представленных на 10 конференциях.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы из 195 наименований. Работа изложена на 133 страницах, включает 32 таблицы и 65 рисунков.

Во **введении** описана актуальность темы диссертационной работы, определяются цели и задачи исследования, формулируется научная новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приводится литературный обзор. В первой части обзора рассмотрены работы, посвященные исследованию РФЭС- и РЭС-спектров простейших радикальных молекул: NO, R<sub>2</sub>NO. В ранее выполненных работах показано, что мультиплетное расщепление, наблюдаемое в РФЭС-спектрах, будет пропорционально спиновой плотности на соответствующем атоме, кроме того, обращено внимание на то, что помимо основных переходов в РЭС-спектрах наблюдаются интенсивные сателлитные переходы, обусловленные многоэлектронными возбуждениями. Во второй части литературного обзора рассматривается модель переноса заряда, впервые предложенная Багусом П.С. для интерпретации сателлитных структур N1s- и O1s-спектров димерной молекулы (NO)<sub>2</sub>, адсорбированной на поверхности благородных металлов. В последующих работах этот подход был использован при интерпретации РФЭС-спектров *n*-нитроанилина, а также молекул, содержащих фрагменты NH<sub>2</sub>, NO и NO<sub>2</sub>. Далее в литературном обзоре рассмотрена модель переноса заряда применительно к комплексам меди с различными лигандами (двухконфигурационная модель). Согласно этой модели

состояние многоэлектронной системы с внутренней электронной вакансией описывается суперпозицией двух электронных конфигураций иона меди  $|2p^5 3d^9 L\rangle$  и  $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ , где  $\underline{L}$  – лиганд, с которого происходит перенос электрона на атом металла. Показано, что мультиплетное расщепление сателлитной структуры  $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и  $\text{Cu}3s$ -спектров пропорционально спиновой плотности на изучаемом ионе меди.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных установок, методов обработки экспериментальных данных, а также квантово-химическим методам интерпретации РФЭС- и РЭС-спектров, используемых автором работы. РФЭС-спектры были получены на РФЭС-спектрометре ESCA-Specs (ИК СО РАН), высокоразрешающем РФЭС-спектрометре HP5950 (ИГЕМ РАН), РФЭС-спектрометре ESCA-3 VG Microtech LTD (ИНХ СО РАН). Измерения рентгеновских эмиссионных флуоресцентных спектров были выполнены на универсальном рентгеновском спектрометре «Стеарат».

При проведении квантово-химического расчета для оптимизации геометрии использовались гибридный функционал B3LYP и базисный набор 6-31+G(d). При интерпретации РФЭС- и РЭС-спектров величины энергий связи, относящихся к основным спектральным переходам, определялись как разность полных энергий начального и конечного состояний методом функционала плотности (программный пакет ADF2013, с использованием функционала PW86-PW91 и базиса TZP). Для интерпретации сателлитных структур, наблюдаемых в РФЭС-спектрах, использовался метод TD-DFT в приближении  $(Z+1)^{N-1}$ , реализованном в программном пакете ADF2013 (функционал SAOP, базис TZ2P).

**Третья глава** посвящена изучению электронного строения нитроксильных радикалов методами РФЭС и РЭС. В первой части проводилось сопоставление РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила со спектрами диамагнитных молекул, содержащими фрагмент {ONCNO}. Было показано, что на энергетическое положение и интенсивность сателлитной структуры в РФЭС  $N1s$ -спектрах будет влиять межмолекулярное взаимодействие. Используя метод TD-DFT в приближении  $(Z+1)^{N-1}$ , показано, что для системы из трех молекул с мультиплетностью 4 не должны наблюдаться сателлитные переходы, а с мультиплетностью 2 возможен один сателлитный переход  $\alpha\text{V3MO-5} \rightarrow \alpha\text{HCMO}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Положения РФЭС  $N1s$ - и  $O1s$ -линий, соответствующих атомам азота и кислорода фрагмента {ONCNO}, не зависят от наличия функциональных групп в радикалах, тогда как структура и положение сателлита в РФЭС  $N1s$ - и  $O1s$ -спектрах зависят от функциональных заместителей. В случае бирадикала положения РФЭС  $N1s$ - и  $O1s$ -линий

атомов азота и кислорода двух фрагментов  $\{ONCNO\}$  значительно отличаются по сравнению с нитроксильными радикалами.

Проведено рентгеноспектральное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина. Показано, что РЭС  $OK_{\alpha}$ -спектры имеют сложную структуру, и являются суперпозицией спектров не только для каждого неэквивалентного атома кислорода, но и для подсистем  $\alpha$ - и  $\beta$ -уровней, которая наблюдается в системах с открытыми оболочками. При учете данных особенностей получено хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными РЭС  $OK_{\alpha}$ -спектрами.

В четвертой главе описаны основные результаты описания РФЭС-спектров комплексов меди с нитроксильными лигандами. В данной главе проведена интерпретация РФЭС  $N1s$ -,  $C1s$ -,  $O1s$ -спектров атомов азота, углерода, кислорода,  $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектров атомов меди, входящих в состав комплексов меди с имидазолзамещенными и фенилзамещенными нитроксильными радикалами. Показано, что при координации нитроксильного лиганда происходит перераспределение электронной плотности на атомах азота и кислорода по сравнению со свободным нитроксильным радикалом. Изменение значений энергий связи  $Cu2p_{3/2}$ -,  $Cu2p_{1/2}$ -уровней в изучаемом ряду комплексов незначительно, что указывает на близкие значения эффективных зарядов на центральном атоме металла. Согласно модели переноса заряда высокоэнергетические сателлиты, наблюдаемые в РФЭС  $2p_{3/2,1/2}$ -спектрах меди изученных комплексов с нитроксильными лигандами, связаны с возбужденным состоянием системы и описываются конфигурацией  $|2p^5 3d^9 L\rangle$ . Соответствующее состояние ( $|3s^1 3d^9 L\rangle$ ) проявляется в РФЭС  $Cu3s$ -спектрах и может быть использовано для определения величин спиновой плотности на ионе меди. Из оценки полученных значений мультиплетного расщепления показано, что величина спиновой плотности на ионе меди для комплексов с фенилзамещенными лигандами больше, чем для комплексов с имидазолзамещенными лигандами. Впервые были получены РФЭС-спектры многоядерного комплекса меди  $[Cu_4(OH)_2(OAc)_4(DMF)_2(L)_2]$ . Главные линии РФЭС  $Cu2p_{3/2,1/2}$ - и  $Cu3s$ -спектров содержат две компоненты, что по данным квантово-химических расчетов соответствует двум различным состояниям ионов меди –  $Cu1$  и  $Cu2$ . Величина мультиплетного расщепления, полученного из оценки РФЭС  $Cu3s$ -спектра, равна  $\sim 3,0$  эВ.

**Автореферат** и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

**Вместе с тем по работе можно сделать следующие замечания:**

1. Для рис. 36-38 на стр. 73 следует указать, какой из атомов заменяется ионом  $O^+$  ( $F^+$ ).

2. В главе 2.4.5.2 проводится интерпретация РЭС-спектров с учетом сателлитных структур. Однако в главе 3.4 для нитроксильных радикалов 3-имидазолинового ряда этому не уделено внимание.

3. На рис. 58 на стр. 104 приводятся значения электронных и спиновых плотностей для нитроксильного радикала  $R_{11}$  и комплекса **11**. Однако не пояснено, каким методом проводился квантово-химический расчет данных величин.

4. В главе 4.4 на стр. 106 не приводится квантово-химический метод расчета многоядерного комплекса меди.

5. В базисных наборах диффузные функции должны указываться перед G, например 6-31+G(d), а не 6-31G+\*. Нельзя проводить сравнение длины связи в нитроксильном радикале, рассчитанном функционалом BLYP с одним базисом и B3LYP со значительно расширенными базисами. Возможно, расширение базиса для функционала BLYP привело бы к сравнимым по точности результатам. В таблице 13 указан метод расчета Хартри-Фок, но приведен функционал B3LYP, хотя по результатам видно, что расчет проведен по Хартри-Фоку.

6. На стр. 83 в таблице 24 два раза указан уровень N1s, хотя в последней колонке явно приведена энергия связи уровня O1s. В комплексе **12** расчет показывает, что энергии связи двух типов ионов меди значительно отличаются друг от друга, а заряды по Бейдеру одинаковы в пределах точности расчета. Может ли автор дать объяснение эту факту?

7. В целом диссертация хорошо оформлена. В качестве замечания следует отметить наличие некоторого количества опечаток и стилистических ошибок.

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую оценку диссертационной работы, а также не затрагивают ее основных выводов.

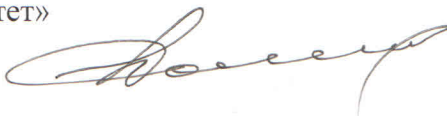
В целом, диссертационная работа Федоренко А.Д. является законченным исследованием в области изучения электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе. Поставленные задачи выполнены, достоверность результатов не вызывает сомнения, что подтверждено публикациями в отечественных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и тезисами докладов. Диссертация удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. №842 (п. 9), а ее автор Федоренко Анастасия Дмитриевна заслуживает

присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

доктор химических наук,  
профессор кафедры химии и  
методики обучения химии  
ФГБОУ ВПО «Томский государственный  
педагогический университет»

г. Томск

18.11.2015 г.



Полещук Олег Хемович

Почтовый адрес:

ФГБОУ ВПО «Томский государственный  
педагогический университет»,

Кафедра химии и методики обучения химии

ул. Герцена, 47,

Томск, 634061

Подпись О.Х. Полещука заверяю

Ученый секретарь ТГПУ



Подпись удостоверяю  
Ученый секретарь  
Ученого совета ТГПУ

Н.И.Медюха

Н. И. Медюха