

На правах рукописи

Кадин

КАДИЛЕНКО Евгений Михайлович

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ПАРАМАГНИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Грицан Нина Павловна
заведующая лабораторией квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор, профессор РАН
Трофимов Александр Борисович
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
ведущий научный сотрудник

кандидат физико-математических наук
Юданов Илья Валерьевич
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, г. Новосибирск, старший научный сотрудник

Ведущая организация Федеральное государственное учреждение науки
Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Защита состоится «14» июня 2023 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «20» апреля 2023 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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. Магнитоактивные соединения – перспективные строительные блоки таких материалов, как молекулярные магниты, в том числе мономолекулярные магниты, проводники и фотопроводники. 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. Действительно, экспериментальные данные дают информацию о магнитных свойствах всего образца, что часто не позволяет понять, какие конкретно обменные взаимодействия приводят к этому макроскопическому поведению. Неоценимую помощь в решении этой проблемы может принести квантовая химия, позволяющая рассчитывать, как электронную структуру отдельных магнитных центров, так и магнитные взаимодействия между ними.

Степень разработанности темы исследования

Необходимость расчёта свойств систем с открытой электронной оболочкой повсеместно возникает при изучении магнитоактивных соединений, например, при расчёте параметров обменного взаимодействия Гейзенберга-Дирака-ван-Флека. Из-за использования однодетерминантного приближения, широко распространённые методы, основанные на теории функционала плотности (DFT), плохо справляются с расчётом систем с открытой электронной оболочкой. Несмотря на это, в подавляющем большинстве работ стандартные методы DFT используют для описания систем с открытой электронной оболочкой, например, в рамках метода нарушенной спиновой симметрии. Полученные результаты, как правило, не подвергаются должному анализу, хотя методы DFT могут приводить к качественно неверным значениям рассчитанных величин.

Альтернативным подходом при расчёте систем с открытой электронной оболочкой являются многоконfigurационные методы, так как они не используют однодетерминантное приближение. Однако, в отличие от методов DFT, применение многоконfigurационных методов не является тривиальной задачей, требует высокой квалификации исследователя и больших вычислительных мощностей. В связи с этим, использование многоконfigurационных методов до сих пор не является распространённым в литературе.

Цель работы:

Целью данной диссертации является достижение детального понимания на молекулярном уровне с использованием современных расчетных методов электронных и магнитных свойств новых практически важных соединений, а также тестирование точности методов квантовой химии, используемых для исследования магнитных свойств реальных магнитоактивных материалов на основе анион-радикалов производных халькогендиазолов и комплексов 3d-металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Проектирование и разработка программы Spinner, аппроксимирующей экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости (χT от T), с учетом симметрии и разреженности матрицы состояний системы, с целью ускорения вычислений.
- Расчёт электронной структуры и параметров спин-гамильтониана серии дидерных комплексов 3d металлов (Mn(II) и Ni(II)) с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами. Анализ экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием разработанной программы. Сравнение всех полученных результатов с целью анализа точности расчетных подходов.
- Расчет параметров обменных взаимодействий для серии гомоспиновых солей анион-радикала (AP) производного селенадиазола и гетероспиновой соли AP производного тиадиазола. Выяснение природы роста χT гетероспиновой соли при низких температурах.
- Расчет электронной структуры комплекса Fe(dpp-BIAN)₂ (dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), установление спиновых и зарядовых состояний катиона железа и неинноцентного лиганда dpp-BIAN, интерпретация магнитных свойств и электронных спектров поглощения.
- Расчет электронной структуры AP стерически затрудненного бензотеллуриодиазола и его предшественника, топологический анализ распределения электронной плотности и NBO-анализ

внутримолекулярных халькогеновых связей. Расчет параметров ЭПР спектра AP теллурадиозола с использованием различных релятивистских подходов и анализ их точности.

Научная новизна

- Результаты проведенных квантовохимических расчетов объяснили переход AP соли триадиазолотриадиазолидила с катионом бис(бензол)хрома(I) 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 бензотеллурадиозола, установлено, что только релятивистские расчеты с использованием релятивистского гамильтониана ZORA и орбиталей слейтеровского типа находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Теоретическая и практическая значимость

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 модели в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов, использовании многоконфигурационных методов с последовательным увеличением размера активного пространства и учете динамической электронной корреляции.

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

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя квантовохимические расчёты электронной структуры и параметров спин-гамильтониана (g-тензоры, СТВ-тензоры, тензоры расщепления в нулевом поле парамагнитных частиц, а также параметры обменного взаимодействия между ними) посредством теории функционала плотности и многоконфигурационного метода CASSCF с различными активными пространствами и с учётом динамической корреляции посредством теории возмущений второго порядка NEVPT2. Анализ экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости проводился как

при помощи магнитных мотивов и модельных спин-гамильтонианов, так и с использованием расчетных энергий и волновых функций низколежащих состояний. В случае сложных магнитных мотивов для извлечения оптимальных значений параметров спин-гамильтониана автор использовал спроектированную и реализованную им программу Spinner.

Квантовохимические расчеты, выполненные автором, проведены с использованием расчетного кластера лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, а также оборудования информационно-вычислительного центра НГУ и ИНХ СО РАН.

Положения, выносимые на защиту

1. Расчетная методика, состоящая в выборе модели в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов и расчете параметров парных обменных взаимодействий методом CASSCF с учетом динамической электронной корреляции методом NEVPT2 и позволяющая корректно предсказывать магнитные мотивы материалов на основе солей анион-радикалов и комплексов переходных металлов.
2. Между предсказаниями теории функционала плотности нарушенной спиновой симметрии и результатами высокоуровневых расчётов достигается полуколичественное согласие значений параметров обменного взаимодействия в случае ковалентно несвязанных пар радикал...радикал, AP...AP и катион d-металла...катион d-металла.
3. Разумное согласие значений расчётного и экспериментального СТВ-тензоров на ядре ^{125}Te достигается при использовании релятивистского гамильтониана ZORA и базисного набора слэйтеровского типа.
4. Переход в состояние слабого ферромагнетизма (при ~ 8 K) гетероспиновой соли анион-радикала [1,2,5]тиадиазола[3,4-с][1,2,5]тиадиазола только с парамагнитным катионом бис(бензол)хрома(I) обусловлен значимым обменных взаимодействием катион...анион ($J_{AR...Cr}^{calc}/k_B \approx 13$ K) ввиду компактности катиона.
5. Компьютерная программа Spinner, аппроксимирующая экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости посредством заданного магнитного мотива слабо взаимодействующих кластеров с учетом абелевой $G_\theta \cong P_2$ и неабелевой $G_\theta \cong P_3$ групп их симметрии.

Степень достоверности работы

Достоверность представленных результатов обеспечена квалифицированным использованием современных высокоуровневых расчётных методов, согласованностью расчётных данных, сопоставлением

расчётных и экспериментальных данных, а также сравнением с литературой. Достоверность также подтверждается публикацией результатов работы в рецензируемых журналах высокого уровня.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: ИНЭОС OPEN SELECT (Москва, 2021), Scientific School “Hands-On DFT and Beyond: High-throughput screening and big-data analytics, towards exascale computational materials science” (Барселона, Испания, 2019), 9th Molecular Quantum Mechanics Conference (Гейдельберг, Германия, 2019), 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry (Сочи, 2018), 4-th EMN Meeting on Computation and Theory (Сан-Себастьян, Испания, 2018), International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (Аскона, Швейцария, 2018), Scientific School “Electronic Structure and Spectroscopy of Transition Metal Complexes” (Гельзенкирхен, Германия, 2017), Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2017» (Москва, 2017).

Личный вклад соискателя

Автор участвовал в постановке задач, 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. Автор лично спроектировал и реализовал программу для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения; обзора литературы; методической части; двух разделов результатов и их обсуждения: первый раздел посвящён анализу электронной структуры и магнитных свойств анион-радикалов производных халькогенадиазолов и их гомо- и гетероспиновых солей, второй раздел посвящён анализу электронной структуры и магнитных свойств комплексов 3d-металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами; основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 120 страницах, содержит 35 рисунков, 38 таблиц и одно приложение. Список цитируемой литературы содержит 225 источник.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа соответствует пунктам паспорта специальности №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, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описываются актуальность и разработанность темы, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, методы исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования, личный вклад автора, сведения об апробации результатов.

Первый раздел посвящён литературному обзору. В *разделе 1.1* кратко описаны основы метода полного конфигурационного взаимодействия и его ограничения. *Раздел 1.2* посвящён более детальному описанию метода самосогласованного поля полного активного пространств (CASSCF), его вычислительной сложности и различным подходам поиска коэффициентов орбитального и конфигурационного разложений. В *разделе 1.3* проведён сравнительный анализ двух наиболее распространённых методов многоконфигурационной теории возмущений: CASPT2 и NEVPT2, обсуждается проблема т.н. «intruder states» и способы её решения, проведено сравнение различных подходов для решения задачи многих состояний.

Второй раздел посвящён краткому описанию использованных в диссертации методических подходов. В *разделе 2.1* приведены подробности квантовохимических расчётов ИК- и УФ-спектров исследуемых соединений, их электронной структуры и её анализа, а также параметров спин-гамильтониана. *Раздел 2.2* описывает два различных подхода к моделированию температурной зависимости магнитной восприимчивости, а именно, полностью *ab initio* подход (*раздел 2.2.1*) и подход с использованием феноменологического спин-гамильтониана (*раздел 2.2.1*). В *разделе 2.2.1* основное внимание уделено реализованной автором программе Spinner, в том числе описан ряд техник, ускоряющих решение прямой задачи (построение модельной кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости по феноменологическому спин-гамильтониану), в том числе проанализированы асимптотические затраты оперативной памяти и времени вычислений, а также приведено описание ряда методов нелинейной регрессии, необходимых для решения обратной задачи (поиска параметров спин-гамильтониана, приводящих к модельной кривой, находящейся в наилучшем согласии с экспериментальными данными), содержится техническая информация о программе.

Третий раздел посвящён результатам расчетов электронной структуры и магнитных свойств ряда солей анион-радикалов производных

халькогендиазолов с диамагнитными и парамагнитными катионами и их обсуждению (синтезированы в НИОХ СО РАН, лаб. проф. А.В. Зибарева и ИНХ СО РАН, лаб. проф. М.Н. Соколова).

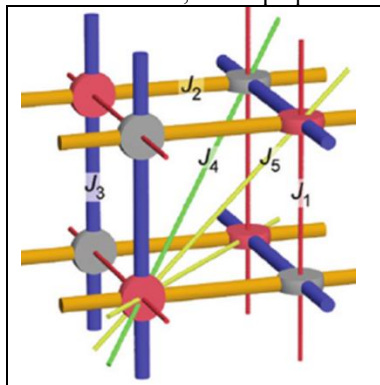


Рисунок 1. Схема значимых обменных взаимодействий в кристалле $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+\bullet\text{TDTD}^-\bullet$. Красные диски обозначают АР, серые – КР.

наблюдалось АФ поведение вплоть до 8 К. При дальнейшем понижении температуры наблюдался резкий рост произведения мольной магнитной восприимчивости (χ) на температуру (χT), т.е. переход в состояние слабого ферромагнетизма. Для объяснения этого явления были проведены квантовохимические расчёты параметров обменных взаимодействий (J_{ij}) для кристаллической структуры соли, результаты которых приведены в разделе 3.1.2. Здесь и далее используется гамильтониан Гейзенберга-Дирака-ван-Флека вида

$$\hat{H}_{HDvV} = -2 \sum_{j < i} J_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j).$$

Методом CASSCF/NEVPT2 рассчитаны все парные обменные взаимодействия для парамагнитных частиц, находящихся на расстоянии менее 10 Å. Найдено пять типов значимых обменных взаимодействий ($|J| \geq 0.3 \text{ см}^{-1}$): один между анион-радикалами (J_5) и четыре между анион-радикалом (АР) и парамагнитным катионом (ПК, $J_1 - J_4$) (Рисунок 1, Таблица 1).

Неограниченная по спину теории функционала плотности в варианте нарушенной спиновой симметрии (BS-DFT) с функционалом B3LYP предсказывает параметры J в полуколичественном согласии с данными высокоуровневых CASSCF/NEVPT2 расчетов для пар АР...АР и КР...КР, однако для пар АР...ПК BS-DFT расчеты приводят к качественно

неверным результатам из-за частичного переноса заряда с аниона на катион.

Таблица 1. Значения параметров значимых обменных взаимодействий в кристалле соли $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{+*}\text{TDTD}^{-*}$, полученные методом CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP (активное пространство 16 электронов на 11 МО и 18 электронов на 14 МО для пар AP...ПК и AP...AP, соответственно)

J , cm^{-1}	1	2	3	4	5
CASSCF/NEVPT2	-9,0	1,7	-0,3	-1,4	-1,2

В разделе 3.1.3 проведён анализ полученных результатов расчета и их сравнение с экспериментом. Во всех исследованных ранее солях TDTD^{-*} с парамагнитными сэндвичевыми катионами единственным значимым было взаимодействие AP...AP, взаимодействия AP...KP были пренебрежимо малы. В $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{+*}\text{TDTD}^{-*}$ наоборот наиболее значительным является взаимодействие AP...KP, т.е. взаимодействие разных магнитных подрешёток. Связано это с компактностью катиона, не содержащего заместителей в сэндвичевом лиганде. При этом экспериментальное значение константы Кюри-Вейсса ($\theta_{exp} = -4.8 \text{ K}$) находится в разумном согласии со значением, полученным в модели среднего поля с использованием расчётных данных ($\theta_{theor} = -13 \text{ K}$). Температура перехода в слабое ФМ состояние ($T_{trans} \approx 8 \text{ K}$), в свою очередь, согласуется с наибольшим по модулю расчётным параметром взаимодействия частиц подрешёток ($|J_1|/k_B = 12,9 \text{ K}$).

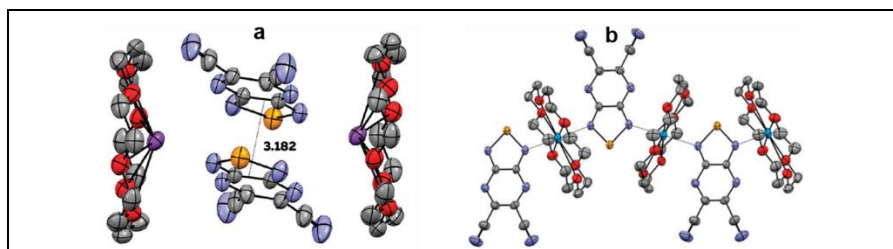


Рисунок 2. Рентгеновские структуры соли **2** с катионом калия (**a**) и сольвата соли **3**·thf (**b**). Молекула растворителя (**b**) и атомы водорода не приведены для упрощения.

Раздел 3.2 посвящён анализу магнитных свойств гомоспиновых солей анион-радикала 5,6-дициано[1,2,5]селено-диазола[3,4-б]пиразина (**1**). В разделах 3.2.1, 3.2.2 приведён краткий анализ предшествующих работ по анион-радикалам производных тиа(селена)диазолов, показано, что между расчётными величинами сродства к электрону (E_{A1}) и экспериментальными потенциалами полуволны восстановления ($E_{1/2}$) тиа(селена)диазолов существует хорошая линейная корреляция. С учётом высокого расчётного сродства к электрону селенадиазола **1** (3.12 эВ)

именно он был синтезирован нашими коллегами, измеренное для него значение $E_{1/2}$ также прекрасно укладывается на линейную корреляцию. В *разделе 3.2.2* кратко представлены также данные наших коллег по структуре и свойствам синтезированных ими новых солей AP 1^{\bullet} с катионами калия и натрия (в комплексе с 18-краун-6). В соли с K^+ AP 1^{\bullet} образуют димеры, а в соли с Na^+ AP 1^{\bullet} и катионы $(Na(18\text{-краун-6}))^+$ образуют альтернирующие цепочки (Рисунок 2).

Для растворов всех солей зарегистрированы ЭПР спектры с константами СТВ на 6-ти ядрах азота, согласующимися с данными расчета методом UB3LYP/def2-TZVP для 1^{\bullet} . Поликристаллические образцы соли с Na^+ и ее сольвата (3 и 3 thf) парамагнитны в интервале (2 – 300 К), а соли с K^+ – диамагнитны, имеется только небольшая парамагнитная примесь (~0.7 мольных %).

Таблица 2. Значения параметров обменного взаимодействия (J , cm^{-1}) для солей AP 1^{\bullet} , рассчитанные методами CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP (активное пространство состоит из 10 электронов на 10 орбиталях) для 2 и 2·thf и BS-B3LYP/def2-TZVP для 3·thf

2	2·thf	3·thf
J, внутримерное		J, внутривещечное
-2060	-2420	0,1
J, междимерное		J, межцепочечное
0,3	-85	-0,1

Для объяснения такого поведения проведены расчёты параметров обменного взаимодействия между 1^{\bullet} с использованием данных РСА, результаты которых приведены в *разделе 3.2.3*. Для всех солей обнаружено по два значимых обменных взаимодействия: для соли 2 это взаимодействие в димере, а также между AP соседних димеров. Для соли 3·thf это взаимодействия между ближайшими AP в цепочке, а также между AP соседних цепочек (Таблица 2). Видно, что в солях 2 и 2·thf AP в димере связаны очень сильным АФ взаимодействием, существенно превышающим $k_B T$ при комнатной температуре. Таким образом, два анион-радикала фактически образуют диамагнитный дианион, который стабилизируется двумя катионами калия, которые из-за большого размера выходят из плоскости 18-краун-6. Меньшие по размеру катионы натрия (1,16 Å), находятся в плоскости 18-краун-6 эфира, что позволяет формировать цепочки, в которых катионы натрия имеют одинаковые короткие контакты с атомами азота двух AP. Удалённость AP приводит к парамагнитному поведению солей.

В *разделе 3.3* проанализирована необычная электронная структура производного бензотеллурадиазола 4 (Рисунок 3), и полученного из него путем восстановления мономерного анион-радикала. В *разделе 3.3.1*

приведён обзор предшествующих неудачных попыток выделения AP 2,1,3-бензотеллурадиазола **5** (Рисунок 4). Неудачи вызваны олигомеризацией **5** с образованием диамагнитных продуктов или частичным его разложением; оба процесса, скорее всего, связаны с образованием сильных межмолекулярных халькогеновых связей (ChB). Поэтому очень перспективным для исследования является новое производное **4**, в котором блокировано образование этих связей.

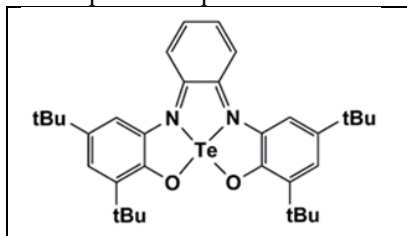


Рисунок 3. Химическая структура стерически затрудненного производного теллурадиазола (**4**).

Соединение **4** имеет необычную электронную структуру, которая была изучена с привлечением современных методов квантовой и расчетной химии, таких как квантовая теория атомов в молекуле (QТАИМ) и анализ натуральных орбиталей связей (NBO). Расчёты были проведены в основном для модифицированной структуры **4m**, полученной заменой трет-бутильных групп на атомы водорода. В разделе

3.3.2 представлены результаты расчетов для **4m**, незамещенного бензотеллурадиазола **5** и его аддукта с фенолят-ионом (**5-O⁻Ph**)⁻.

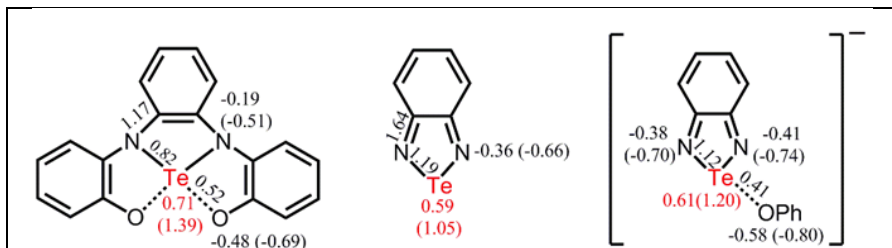


Рисунок 4. Химические структуры модельных соединений **4m**, гетероцикла **5** и его аддукта с фенолят-ионом (**5-O⁻Ph**)⁻, заряды на атомах, рассчитанные по Малликену, и натуральные атомные заряды (в скобках), а также порядки связей по Майеру.

В рамках QТАИМ проведен топологический анализ электронной плотности и найдены критические точки связей (КТС) Te-N и Te-O соединений, приведенных на Рисунке 4. Данные Таблицы 3 показывают, что КТС Te-N и, в особенности Te-O, характеризуются низкой электронной плотностью, положительным значением лапласиана и отношением $|V_b|/G_b$ заметно меньше двух. Отметим, что для ковалентных связей значение $|V_b|/G_b$ больше 2, для нековалентных связей оно меньше 1, а промежуточные значения указывают на частичную ковалентность. Следовательно, Te-N и Te-O связи во всех рассмотренных соединениях, включая **5**, являются частично ковалентными. Видно, что топологические

дескрипторы в КТС Te-N в **4m** заметно ниже, чем в **5** и **(5-OPh)⁻**, что свидетельствует о более слабой Te-N связи в **4m**. С этим согласуется также существенно более низкий порядок этой связи в **4m** (Рисунок 4). При этом топологические дескрипторы в КТС Te-O в **4m** имеют значения близкие к таковым для донорно-акцепторного комплекса **(5-OPh)⁻**.

Таблица 3. Экспериментальные и расчётные длины связей Te-N и Te-O, топологические дескрипторы [электронная плотность (ρ_b), ее лапласиан ($\Delta\rho_b$) и отношение плотности потенциальной V_b и кинетической G_b энергии ($|V_b|/G_b$) в критических точках связи (КТС)], полученные на основе расчётов методом B3LYP/def2-TZVP (с ECP для Te). Величины ρ_b и $\Delta\rho_b$ приведены в атомных единицах.

Соедин.	Связь	r(кrist)	r(расч)	ρ_b	$\Delta\rho_b$	$ V_b /G_b$
(4)	Te-N	2,116	2,154	0,100	0,155	1,49
	Te-O	2,258	2,241	0,073	0,165	1,33
(5)	Te-N	2,003	1,986	0,143	0,199	1,59
(5-OPh)⁻	Te-N1	-	2,036	0,129	0,210	1,53
	Te-N2	-	2,009	0,137	0,185	1,59
	Te-O	-	2,331	0,059	0,138	1,26

Для подтверждения гипотезы о донорно-акцепторном характере связи Te-O в **4m** был проведён NBO анализ (Рисунок 5). На Рисунке 5a приведена наиболее предпочтительная резонансная структура (нельюисовская населённостью которой 5,51). Видно, что эта структура отвечает формальному состоянию окисления Te(II), с чем согласуются многие свойства соединения **4**, например, плоская структура окружения Te. Плоская структура также сохраняется в ходе полной оптимизации геометрии.

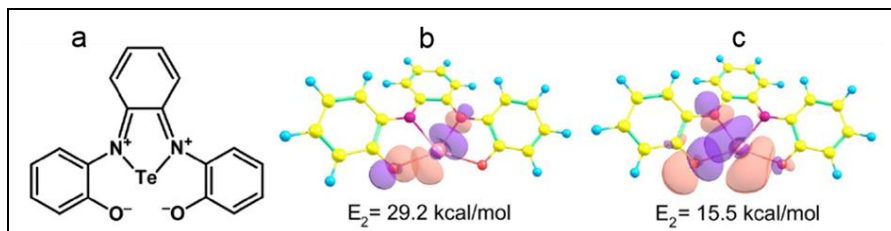


Рисунок 5. Льюисовская структура (**4m**) (a) и пары сильно взаимодействующих локализованных NBO, которые представляют собой неподеленную пару кислорода и σ^* -орбитали двух связей Te-N (b и c).

Связи Te-O действительно носят донорно-акцепторный характер, орбитальный вклад в их энергию оценен по теории возмущения второго порядка. Наибольший вклад вносят взаимодействия двух пар

локализованных NBO (Рисунок 5b, c). Первая пара – это орбиталь неподелённой пары атома кислорода и σ^* -орбиталь Te-N связи. Вторая пара – это та же орбиталь неподеленной пары атома O и σ^* -орбиталь второй Te-N связи. Эти орбитальные взаимодействия сопровождаются переносом электронной плотности от атома O на фрагмент N-Te-N. Вклад орбитальных взаимодействий в энергию Te-O связи составляет $E_{orb} \approx 45$ ккал/моль.

Так как в **4** атом Te уже участвует в образовании двух сильных внутримолекулярных донорно-акцепторных связей Te-O, образование межмолекулярных халькогеновых связей становится невозможным. Поэтому при восстановлении **4** кобальтоценом удалось получить и выделить в виде соли с катионом кобальтоцения анион-радикала **4**^{•-}. В разделе 3.3.3 приведены результаты оптимизации геометрии как анион-радикала **4**^{•-}, так и его аналога **4m**^{•-} методом UB3LYP/def2-TZVP (с ECP для Te). Установлено, плоская структура окружения Te сохраняется, геометрия при восстановлении меняется мало, спиновая плотность локализована в основном на фрагменте TeN₂O₂ (более 70%), спиновая населенность атома Te значительна (около 30%). Так как существует природный изотоп теллура с ядерным спином 1/2 ($\nu(^{125}\text{Te}) = 7,07\%$), можно ожидать в спектре ЭПР **4**^{•-} проявление СТВ с ядром этого изотопа.

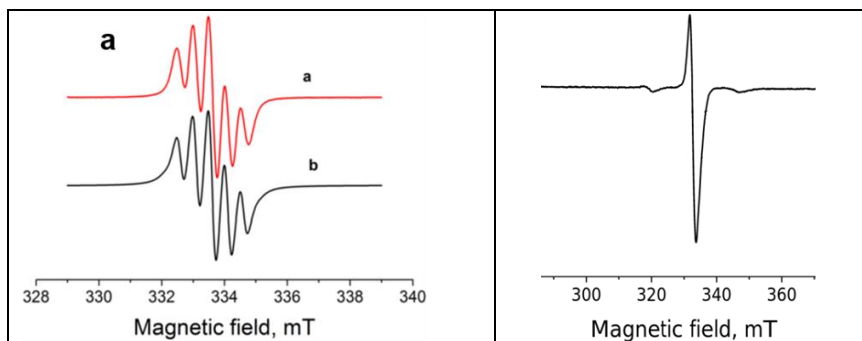


Рисунок 6. Слева – спектр ЭПР раствора AP соли $[\text{CoCp}_2]^+(12)^{\bullet-}$ в ТГФ при комнатной температуре (красный спектр – эксперимент, черный – моделирование). Справа – ЭПР спектр того же раствора при 77 К

ЭПР спектр раствора соли **4**^{•-} с диамагнитным катионом кобальтоцения был зарегистрирован д.х.н. В.А. Надолинным в широком температурном интервале. При комнатной температуре зарегистрирован спектр ЭПР (Рисунок 6, слева), отвечающий расщеплению за счет взаимодействия неспаренного электрона с двумя ядрами азота с константами СТВ $a(^{14}\text{N}) = 0,50$ мТ ($g = 1,9948$). При этом, в стеклообразном растворе при $T = 77$ К (Рисунок 6, справа) по бокам от

уширенного неразрешённого основного сигнала действительно наблюдаются два спутниковых сигнала, разделённых 29,0 мТ, которые можно отнести к взаимодействию с ядром теллура.

Возможны два простых объяснения температурной зависимости формы ЭПР-спектра. Во-первых, ЭПР спектр может меняться из-за заселения при высокой и низкой температурах различных электронных состояний. Во-вторых, при низких температурах расщепление описывается анизотропным СТВ-тензором, след которого мал, а при высоких происходит усреднение СТВ-тензора.

Были оптимизированы геометрии $4m^{\bullet}$ в ТГФ в основном и первом возбуждённом состояниях методами UB3LYP и TD-UB3LYP, соответственно. Действительно, в первом возбуждённом состоянии спиновая населенность атома Те незначительна, что должно приводить к падению константы СТВ. Однако, свободная энергия Гиббса возбуждённого состояния выше на 8260 см^{-1} , что делает невозможным термическое заселение этого состояния при комнатной температуре, т.е. первая гипотеза была отвергнута.

Таблица 4. Основные компоненты тензора СТВ (A_{\perp} и A_{\parallel} , мТ) и компоненты g -тензора, рассчитанные для AP $4m^{\bullet}$ с использованием функционала B3LYP и разных релятивистских подходов (SC-SOC отвечает учёту COB самосогласованным способом, PT-SOC – по теории возмущений).

	^{125}Te			g -тензор		
	A_{\perp}	A_{\parallel}	a_{iso}	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{iso}
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	36,1	-28,5	14,6	1,985	2,004	1,991
ZORA-B3LYP/QZ4P-J, SC-SOC, ADF	36,3	-28,9	14,6	1,984	2,003	1,990
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF, COSMO=THF	34,4	-26,9	14,0	1,987	2,002	1,992
X2C-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	102,1	-28,5	58,6	1,985	2,0040	1,9910
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, PT-SOC, ADF	30,1	-19,2	13,7	-	-	-
DKH2-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	2,75	-13,4	-2,65	2,0017	2,0065	2,0033
ZORA-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	2,73	-12,3	-2,28	2,0022	2,0053	2,0032
Экспериментальные данные	29,0	-	-	1,9919	2,0007	1,9948

Отметим, что моделирование спутниковых сигналов в стекловидном растворе в предположении существенной анизотропии А-тензора показывает, что значительно более интенсивные спутниковые сигналы должны отвечать расщеплению на $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$. Таким образом, наблюдаемое в эксперименте расщепление отвечает скорее всего $A_{\perp} = 29$ мТ. Для анализа второй гипотезы была проведена серия релятивистских расчётов.

Результаты расчётов параметров спин-гамильтониана (тензор и константа СТВ, g-тензор и g_{iso}) для AP 4m^{\bullet} приведены в Таблице 4. Видно, что все расчёты, в которых был использован релятивистский гамильтониан ZORA и базисные наборы слейтеровского типа предсказывают близкие значения $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$ (30,1 – 36,3 мТ) в прекрасном согласии с экспериментом (29,0 мТ). Учёт растворителя, увеличение базиса и способ учёта спин-орбитального взаимодействия (самосогласованный, SC-SOC, или по теории возмущений, PN-SOC) не оказывают существенного влияния на расчетную константу $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$. В свою очередь расчёты, в которых были использованы базисные наборы гауссова типа, существенно занижают значение $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$, а расчёт, в котором был использован релятивистский гамильтониан X2C, значительно переоценивает значение $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$. Отметим, что все методы, в которых был использован релятивистский гамильтониан ZORA и базисные наборы слейтеровского типа, также предсказывают g-тензор в лучшем согласии с экспериментом (Таблица 4).

Видно, что все расчёты, хорошо воспроизводящие величину $|A_{\perp}^{\text{exp}}| = 29,0$ мТ, предсказывают $|a_{\text{iso}}^{\text{calc}}| \geq 14$ мТ. Это означает, что константа СТВ с ^{125}Te столь велика, что должна проявиться в виде спутников также в ЭПР спектре при 300 К. По-видимому, вторая гипотеза тоже не работает. Однако есть еще третье объяснение, а именно, значительное уширение спутниковых сигналов из-за неполного усреднения анизотропии тензора СТВ. Нам не удалось найти в литературе какую-либо информацию, анализирующую усреднение анизотропии СТВ, возникающей за счет SOC.

Четвёртый раздел диссертации посвящён анализу результатов расчета электронной структуры и магнитных свойств серии комплексов 3d-металлов (Mn(II), Ni(II), Fe(II)) с парамагнитными и неинноцентным лигандами, синтезированных нашими коллегами из НИОХ СО РАН (лаб. проф. Е.В. Третьякова) и ИОНХ РАН (группа д.х.н. М.А. Кискина). Он начинается кратким обзором литературы по магнитным свойствам комплексов переходных металлов с радикалами.

В *разделе 4.1* приведены результаты исследования электронной структуры и магнитных свойств комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})_2]$ (**6**), где dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтен (Рисунок 7).

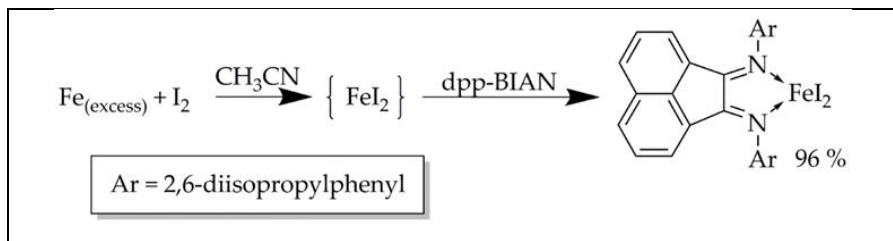


Рисунок 7. Схема синтеза комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2]$ (6)

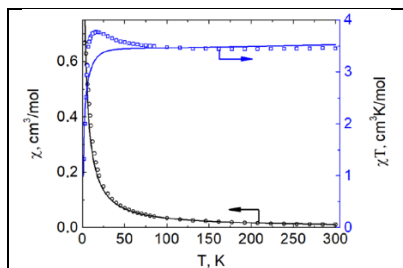


Рисунок 8. Экспериментальные зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ , левая ось) от температуры (чёрные кружки) и произведения χT от T (синие квадраты, правая ось) для комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2]$ в постоянном поле 5000 Э и соответствующие теоретические кривые, рассчитанные с использованием результатов SA-CASSCF(6,10)/NEVPT/SOC-QDPT расчётов для 5 квинтетных и 45 триплетных состояний.

энергии более, чем на 20000 cm^{-1} и не заселяются при комнатной температуре. Проведённые позднее эксперименты Мёссбауэровской спектроскопии подтвердили двухвалентное состояние железа.

Проведена также серия квантовохимических расчётов магнитных свойств комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2]$. Согласно расчёту методом CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2 и релятивистским базисом def2-TZVP типа, тензор расщепления в нулевом поле имеет отрицательный параметр $D = -7,8 \text{ cm}^{-1}$ с низкой анизотропией ($E/D = 0,28$). Возможно, из-за низкой анизотропии комплекс $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2]$ не проявляет свойств мономолекулярного

В разделе 4.1.1 приведён краткий обзор работ, посвящённых комплексам металлов с неинноцентными лигандами, а в разделе 4.1.2 результаты расчётов электронной структуры и параметров спин-гамильтониана комплекса $[\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2]$. При образовании комплекса возможен полный или частичный перенос электрона с железа на dpp-BIAN, поэтому в активное пространство CASSCF/SO-CASCI расчётов зарядовых и спиновых состояний комплекса были включены, как 3d-орбитали железа, так и LUMO и LUMO+1 лиганда dpp-BIAN. Установлено, что в основном состоянии комплекс имеет спин $S=2$, и его электронная структура описывается как $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpp-BIAN})^0\text{I}_2$. Состояния с переносом заряда с металла на лиганд лежат выше по

магнита. На основе расчётных данных промоделирована температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса (Рисунок 8), которая хорошо согласуется с экспериментом при $T \geq 50$ К. Различие при $T < 50$ К связано с частичной ориентацией кристаллов под действием высокого поля, с чем полностью согласны коллеги-экспериментаторы.

В последнем *разделе 4.2* приведены результаты расчётов параметров спин-гамильтониана, описывающих магнитные свойства биядерных комплексов марганца и никеля с нитронилнитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами. В *разделе 4.2.1* приведены результаты и их анализ для сокристалла двух комплексов марганца (Рисунок 9а, б), в *разделе 4.2.2* – результаты для комплекса никеля (Рисунок 9в).

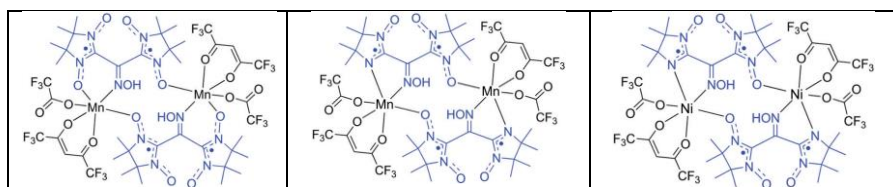


Рисунок 9. Химические структуры изученных биядерных комплексов.

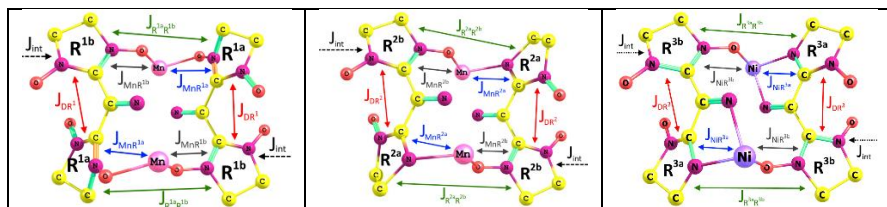


Рисунок 10. Схематические изображения диядерных комплексов с обозначением входящих в их состав парамагнитных центров и обменных взаимодействий между ними, рассчитанных в данной работе.

Все три комплекса обладают схожим магнитным мотивом, состоящим из шести парамагнитных центров (четыре радикальных фрагмента дирадикалов и два катиона металла, Рисунок 10). Установлено, что для каждого комплекса имеется четыре типа значимых внутримолекулярных обменных взаимодействий (два между катионом металла и координирующими его радикальными фрагментами, один между радикальными фрагментами, координирующими один катион металла и один между радикальными фрагментами дирадикала) и один тип межмолекулярного. Приведен большой массив расчётных параметров обменных взаимодействий, полученных с использованием различных теоретических подходов, и дан его анализ.

В *разделах 4.2.1.1* и *4.2.2.1* приведены данные расчётов обменного взаимодействия в дирадикалах с использованием как метода BS-UB3LYP,

так и высокоуровневых методов CASSCF и CASSCF/NEVPT2 с последовательно увеличивающимися активными пространствами и разными базисами, установлена слабая зависимость результата от размера базисного набора. Исследовано также влияние на расчётные значения учёта модельного окружения, например, когда в расчёт кроме дирадикала включали также диамагнитные аналоги остальных компонентов диядерного комплекса. Установлено, что методы BS-DFT предсказывают существенно более сильные обменные взаимодействия, чем высокоуровневые методы, влияние окружения существенно, особенно в расчётах методом NEVPT2.

В *разделах 4.2.1.2 и 4.2.2.2* изложены результаты расчёта методами DFT и CASCI магнитных свойств (спин, g- и D-тензоры) основного состояния комплексов катионов металлов с диамагнитными аналогами радикальных фрагментов. Как и следовало ожидать, для комплекса Mn(II) предсказано высокоспиновое состояние (S=2) с малым значением D и g-фактором близким к чисто спиновому. Для комплекса никеля предсказано значение $D \approx 4 \text{ см}^{-1}$ и $g_{\text{iso}} \approx 2,12$. В *разделах 4.2.1.3, 4.2.1.4 и 4.2.2.3* приведены и проанализированы результаты расчёта параметров обменного взаимодействия катионов металлов и координирующих радикальных фрагментов. В *разделе 4.2.1.5* приведены результаты расчётов обменного взаимодействия между парамагнитными центрами, координирующими один и тот же катион марганца. Установлено, что это обменное взаимодействие очень слабое его можно не учитывать при аппроксимации экспериментальных данных.

Разделы 4.2.1.6 и 4.2.2.4 посвящены изучению межмолекулярных обменных взаимодействий. В *разделе 4.2.1.7* проведён расчёт обменных взаимодействий для случая трёх парамагнитных центров (марганец и координирующие его радикальные фрагменты). Показана непродуктивность такого подхода, связанная с невозможностью использования активного пространства достаточно большого размера.

В *разделе 4.2.1.8* приведена аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости для сокрystalла марганцевых комплексов (Рисунок 11). В Таблице 5 представлены результаты наиболее высокоуровневых расчётов с учетом окружения для обоих типов диядерных комплексов марганца. Видно, что расчётные параметры для двух типов комплексов различаются не сильно. Поэтому моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) проводили в предположении, что в образце находится только один тип комплекса, в качестве начальных значений параметров при аппроксимации брали средневзвешенные значения для двух комплексов с весами (3:2). Параметры спин гамильтониана, отвечающие наилучшему согласию аппроксимации и экспериментальной зависимости χT от T, также приведены в Таблице 5.

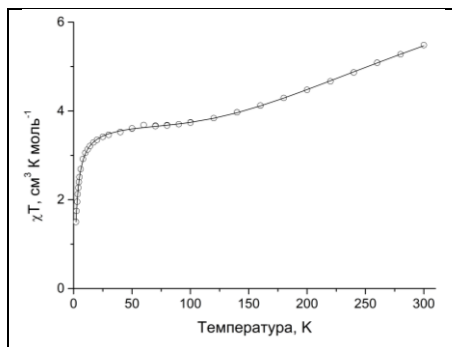


Рисунок 11. Экспериментальная температурная зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру для сокристалла комплексов Mn(II) (кружки) и наилучшая аппроксимация (чёрная линия) в модели кластера из 6 парамагнитных центров, взаимодействующего с окружением с параметром Кюри-Вейса θ .

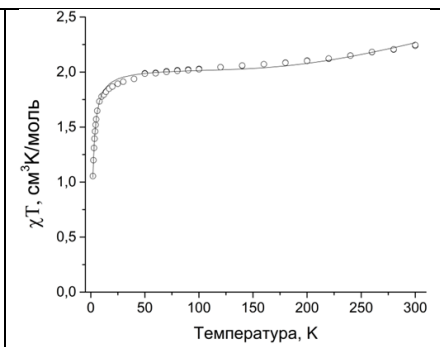


Рисунок 12. Экспериментальная температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру комплекса Ni(II) (кружки) и наилучшая аппроксимация в модели кластера из 6 парамагнитных центров (с учётом РНП и $\theta = 0$, чёрная линия).

Видно, что экспериментальные данные прекрасно описываются выбранной нами на основе расчётов моделью. Величины параметров J , извлеченные из анализа эксперимента, хорошо согласуются с расчётами, особенно учитывая то, что исследованная система является сокристаллом двух различных комплексов с близкими, но все-таки различными обменными взаимодействиями.

Таблица 5. Наиболее точные расчётные значения параметров спин-гамильтониана для комплексов двух типов, их средневзвешенное значение и параметры, извлеченные из наилучшего согласия аппроксимации и экспериментальной температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости.

	J , см ⁻¹ (J/кв, К)			
	Комплексе с нитронил-нитроксильным дирадикалом	Комплексе с иминонилнитроксильным дирадикалом	Средневзвешенное значение	Значения, извлеченные из аппроксимации
Mn...R ^{1a} /R ^{2a}	-71,5 (-103)	-29,8 (-43)	-54,9 (-79)	-62,3 (-89,6)
Mn...R ^{1b} /R ^{2b}	-85,9 (-125)	-79,4 (-114)	-84,1 (-121)	-77,1 (-111)
Дирадикал	6,9 (9,9)	19,5 (28,1)	12,0 (17,2)	11,3 (16,3)
θ , К	-11,7	-11,5	-11,6	-6,00
g_{iso}	2,0018	2,0018	2,0018	2,009

В разделе 4.2.2.5 приведены результаты аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости никелевого комплекса (Рисунок 12). В этом случае при моделировании было использовано несколько моделей, отличавшихся наборами параметров, так как количество параметров больше, чем в случае сокристалла марганцевых комплексов, и эти параметры оказались взаимосвязаны.

Таблица 6. Наиболее точные расчётные значения параметров спин-гамильтониана для никелевого комплекса и извлеченные из аппроксимации экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости значения этих параметров при использовании разных модельных спин-гамильтонианов.

	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Расчёт
D_{Ni} , cm^{-1} (K)	--	--	4,7 (6,8)	4,2 (6,0)
$J_{NiR^{3a}}$, cm^{-1} (K)	206 (297)	218 (314)	214 (308)	28,2 (40,6)
$J_{NiR^{3b}}$, cm^{-1} (K)	-225 (-323)	-235 (-338)	-230 (-331)	-231 (-333)
J_{DR^3} , cm^{-1} (K)	2,50 (3,60)	0,78 (1,1)	1,6 (2,6)	3,0 (4,3)
g_{Ni}	2,016	2,032	2,025	2,12
Θ , K	--	-1,19	--	~0
Сумма квадратов невязок, $cm^6 K^2 / моль^2$	0,0413	0,0205	0,0264	--

В первой модели в спин-гамильтониан входили только операторы Зеемана и ГДвФ, расщеплением в нулевом поле и температурой Кюри-Вейса, θ , пренебрегали. Во второй модели кроме вышперечисленного учитывали также отличие от нуля параметра θ . В третьей модели пренебрегли взаимодействием с окружением (температура Кюри-Вейса, $\theta = 0$), но учли расщепление в нулевом поле. Параметры спин-гамильтониана, отвечающие наилучшему согласию расчетной и экспериментальной кривых для всех моделей, приведены в Таблице 6. Видно, что значения, полученные при использовании разных моделей, хорошо согласуются между собой. Несмотря на то, что использование второй модели приводит к наименьшей сумме квадратов невязки, с нашей точки зрения наиболее адекватной является аппроксимация с использованием спин-гамильтониана модели 3, в котором учтены все значимые обменные взаимодействия и расщепление в нулевом поле (РПП) для Ni(II) (Рисунок 11). Сравнение расчетных параметров с извлеченными из аппроксимации при использовании модели 3, показывает, что хорошо согласуются расчётные и извлечённые из аппроксимации параметры обменных взаимодействий между Ni(II) и R^{3a} ($J_{NiR^{3a}}$, сильное антиферромагнитное) и в дирадикале (J_{DR^3} , слабое ферромагнитное), а также параметр РПП. Подробно обсуждены возможные причины существенного отличия расчётного и извлечённого из аппроксимации параметра обменного взаимодействий между Ni(II) и R^{3b} и g-факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Спроектирована и реализована программа для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости с целью адаптации для параллельных вычислений, учета симметрии и разреженности матрицы состояний системы.

2. Для производного теллурадиазола (**12**) установлено формальное состояние окисления Te(II) и донорно-акцепторная природа связей Te-O за счет переноса электронной плотности неподелённой пары кислорода на σ^* -орбитали связей Te-N. Энергия связи Te-O составляет около 55 ккал/моль.

3. На примере анион-радикала производного теллурадиазола установлено, что количественное согласие расчетных значений компонент тензора СТВ (^{125}Te) с экспериментом достигается при использовании релятивистского гамильтониана ZORA и базисных наборов слейтеровского типа. Показано, что отсутствие сателлитов от расщепления на ^{125}Te в спектре ЭПР при 300 К не связано ни с малостью изотропной константы СТВ ($a_{iso}^{calc.} \geq 14$ мТ), ни с заселением низлежащих возбуждённых состояний.

4. Для серии солей анион-радикалов производных тиа(селена)диазолов рассчитаны параметры всех значимых обменных взаимодействий и дано объяснение их магнитных свойств, в том числе, слабого ферромагнетизма соли производного тиадиазола с бисбензолхромом(I).

5. Установлено, что основное спиновое состояние комплекса $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$ (dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) квинтетное ($S=2$) с малой анизотропией D-тензора, а его электронная структура – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpp-BIAN})^0\text{I}_2$.

6. На примере дидерных комплексов катионов Mn(II) и Ni(II) с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами установлено, что для получения корректных значений параметров спин-гамильтониана методами квантовой химии:

- необходимо использовать многоконfigurационные методы, учитывать динамическую электронную корреляцию, последовательно увеличивая размер активного пространства;
- возможно использование достаточно малого базиса def2-SVP;
- необходимо проводить расчеты для модельных структур, состоящих из пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов соседних парамагнитных центров.

Публикации автора по теме диссертации

- 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. Irtegova, 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. Nadolniny, 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, 2020, 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. Khri-zanforov, 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.

Тезисы докладов автора и работы в сборниках трудов конференций по теме диссертации

1. **E. M. Кадиленко**, Д. Е. Горбунов. Биядерные комплексы марганца (II) с нитронил-нитроксильными и имино-нитроксильными дирадикалами: квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛЮМОНОСОВ-2017» [Электронный ресурс], Москва, 2017.
2. N. Gritsan, D. Gorbunov, **E. Kadilenko**, E. Tretyakov, Electronic structure and magnetic properties of nitroxide radicals, diradical and their complexes with transition metals // Book of Abstracts of International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIMUM), P. P9, Switzerland, 2018.
3. N. Gritsan, D. Gorbunov, **E. Kadilenko**, E. Tretyakov, Electronic structure, spectroscopy and magnetic properties of nitroxide radicals, diradical and their complexes with transition metals: ab initio and DFT study // Book of abstracts of 4-th EMN Meeting of Computation and Theory, P.49 – 50. 2018, Spain.
4. D. E. Gorbunov, N. P. Gritsan, **E. M. Kadilenko**, Computational study of the electronic structure and magnetic properties of organic diradicals and their complexes with 3d-metal cations // Book of abstracts of the 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry (Eds. A.L. Tchougreff), P. 15, Sochi, 2018.
5. **E. M. Kadilenko**, D. E. Gorbunov, N. P. Gritsan. Ab initio calculations of the electronic structure and spin-Hamiltonian parameters for dinuclear Mn(II) and Ni(II) complexes with some diradicals // Book of abstracts of "The 9th Molecular Quantum Mechanics Conference", P. 203, Germany, 2019.
6. **E. M. Кадиленко**, Н. П. Грицан. Исследование электронной структуры и свойств халькоген-азотных гетероциклических соединений и их магнетоактивных солей методами квантовой химии // Сборник тезисов ИНЭОС OPEN SELECT, С. 104 – 107 – Москва, 2021.