

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ФГБУН Института общей  
и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
чл.-корр. РАН

  
В.К. Иванов

«02» декабря 2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Горбунова Дмитрия Евгеньевича **«Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними»**, представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа **Горбунова Дмитрия Евгеньевича** посвящена квантово-химическому исследованию электронного строения и особенностей магнитного поведения стабильных свободных органических радикалов и бирадикалов.

Создание новых типов стабильных свободных радикалов и полирадикалов является одной из наиболее актуальных задач современной органической химии и химии элементоорганических соединений. Детальное исследование магнитных свойств таких молекулярных систем представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес с точки зрения получения новых органических ферромагнетиков и малотоксичных контрастирующих объектов для магнитно-резонансной томографии и биовизуализации. Неотъемлемой частью магнитной характеристики любых парамагнитных материалов (в том числе органических радикалов) является детальная теоретическая интерпретация результатов экспериментальных магнетохимических измерений. Объективная сложность такой интерпретации во многом может быть преодолена путём проведения квантовохимических расчётов высокого уровня. Благодаря постоянному развитию методов квантовой химии к настоящему моменту стала возможной не только полная интерпретация магнитного поведения многих

достаточно сложных систем, но и прогнозирование структур с нетривиальными свойствами. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

В результате проведения систематического квантовохимического исследования Д.Е. Горбуновым впервые установлены факторы, определяющие магнитное поведение обширной серии новых тетразолил- и имидазолил-замещённых нитронил-нитроксильных радикалов. В серии радикалов смешанного типа, содержащих вердазильный и нитронил-нитроксильный фрагменты, впервые обнаружен магнитный мотив с цепочками ферромагнитно-связанных бирадикалов с основным триплетным состоянием. Впервые для серии бирадикалов показано, что использование техники нарушенной симметрии метода теории функционала плотности для расчёта синглет-триплетных расщеплений может приводить как к существенному завышению величины расщепления, так и к его неправильному знаку. Всё это составляет **научная новизну** диссертационной работы Д.Е. Горбунова.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Показана необходимость использования многоконфигурационных методов расчёта обменных взаимодействий для правильного определения магнитных мотивов и корректного анализа экспериментально наблюдаемых магнитных свойств серии новых органических радикалов и бирадикалов, обладающих сложной электронной структурой, а также координационных соединений меди(II) на их основе.

#### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 53 рисунка, список литературы включает 109 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования и объектах исследования, формулирует цель и задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, разъясняет методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре** приведена сводка литературных данных по физическим основам молекулярного магнетизма. Рассмотрена роль радикалов и бирадикалов как строительных блоков в дизайне молекулярных магнетиков. Дана базовая информация по физическим основам расчётных методов квантовой химии, в том числе многоконфигурационных.

В главе «**Методики квантовохимических расчётов и анализа магнитных свойств**» приводятся детализация использованных в работе квантовохимических расчётов, а именно: методика расчёта тензоров расщепления в нулевом поле и g-тензоров, методика расчёта параметров обменного взаимодействия, методика расчёта тензоров и констант сверхтонкого взаимодействия, методика расчёта спектров поглощения. Описана техника моделирования температурных зависимостей

магнитной восприимчивости с помощью эффективных спин-гамильтонианов.

В разделе **«Результаты и их обсуждение»** представлены детали расчётов параметров спин-гамильтониана для кристаллов нитронил-нитроксильных радикалов и анализ магнитных свойств их поликристаллических образцов. Обсуждены теоретические параметры спин-гамильтонианов, описывающих свойства тетразолил- и имидазолил-замещённых нитронил-нитроксильных радикалов и их поликристаллических образцов. Проиллюстрированы результаты расчётов обменных взаимодействий, параметров спин-гамельтонианов и детального анализа магнитных свойств систематических серий нитронил-нитроксильных, имино-нитроксильных радикалов и бирадикалов, содержащих вердазил- и нитронил-нитроксильные фрагменты.

В разделе **«Заключение»** подведены итоги диссертационного исследования, представлены основные результаты и выводы.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** Д.Е. Горбунова не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к проведению вычислительных экспериментов и выбору наиболее надёжных и апробированных методов квантовохимических расчётов. Расчётные данные, полученные различными методами, коррелируют между собой и с экспериментальными данными. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы дополнительно обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии:**

1. Говоря о том, что методы теории функционала плотности (DFT) «представляют в определённом смысле «чёрный ящик», позволяющий получать достоверные результаты с малыми затратами вычислительных ресурсов и не требующий для использования глубокой квалификации» (с. 5 диссертации и с. 4 автореферата), диссертант подвергает сомнению адекватность использования этих методов для описания магнитных свойств систем с открытой оболочкой. При этом, в дальнейшем изложении результатов исследования достаточно примеров, когда автор сознательно ограничивается именно расчётами DFT, не прибегая к помощи более трудоёмких многоконфигурационных методов. На наш взгляд, подвергая методы DFT необоснованно жёсткой критике, диссертант путает причину и следствие. Действительно, повсеместная доступность компьютерной техники на фоне увеличения её производительности привела к массовому притоку непрофессионалов в область квантовой химии. Вследствие этого происходит массовое непрофессиональное использование методов DFT, приводящее к обилию публикаций, оперирующих не вполне корректными данными, что вызывает справедливую критику со стороны профессионального

- сообщества. Однако, абсолютно любой инструмент в руках непрофессионала потенциально опасен, тогда как опытные специалисты почти всегда способны оценить степень адекватности результатов, полученных методами DFT, и при необходимости привлечь более сложные техники квантовохимических расчётов.
2. В тексте работы автор достаточно вольно обращается с химической терминологией, что периодически затрудняет её прочтение и снижает степень понимания результатов. Например:
    - вместо термина «виртуальная орбиталь» в ряде случаев (например, с. 65 диссертации и с. 13 автореферата) следует использовать устоявшийся термин «несвязывающая орбиталь»;
    - вместо терминов «населённость» и «спиновая населённость» нужно использовать общепринятые выражения «заселённость» и «спиновая заселённость»;
    - вместо «кусоч полимерной цепочки» (с. 24 диссертации) необходимо использовать «фрагмент полимерной цепочки».
  3. Одним из несомненных успехов этой работы является самостоятельное написание и применение автором в процессе исследования программы «july», однако, сведений, приведённых в тексте диссертации, недостаточно для комплексной оценки всех преимуществ этой программы по сравнению с ранее существовавшими программными пакетами.
  4. Из текста диссертации и автореферата не всегда ясно в каких случаях автор обращается к данным рентгеноструктурного анализа для облегчения проведения расчётов, а в каких начинает оптимизацию геометрии исследуемых систем с нуля.
  5. На некоторых рисунках (например, рис. 25 на с. 68 диссертации и рис. 4 на с. 14 автореферата) очень плохо различимы точки, обозначающие места локализации радикальных центров. В некоторых формулах плохо прорисованы двойные связи. Эти технические погрешности замедляют понимание результатов исследования.
  6. На с. 105 диссертационной работы сказано: «Расчеты методом DFT нарушенной симметрии могут приводить как к неправильному знаку параметра  $J$ , так к превышению по абсолютной величине в несколько раз.». Нет сомнений как в правильности этого вывода, так и в том, что автор впервые доказал это применительно к конкретным типам довольно сложных многоспиновых систем. При этом, следует отметить, что указанные недостатки носят общий характер в силу особенностей техники нарушенной симметрии метода DFT, о чём неоднократно упоминалось во многих публикациях, вышедших задолго до начала работ автора.

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация Д.Е. Горбунова является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Южном федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности «1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» в пунктах 2. Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; 5. Спиновая динамика и спиновая химия.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах «Chemistry – A European Journal», «Chemistry – an Asian Journal», «Tetrahedron Letters», «Chemistry Open», «Crystals» (2 статьи) и «Angewandte Chemie. International Edition», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Горбунова Дмитрия Евгеньевича **«Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними»** по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №8 от 29 ноября 2021 г.).

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаевский Станислав Александрович



02.12.2021 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН  
+7(495)955-48-17; [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru), [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Подпись руки С.А. Николаевского заверяю.  
Зав. Протокольным отделом ИОНХ РАН  
Зименкова Мария Владимировна

