

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.01.2022, № 4

О присуждении Горбунову Дмитрию Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 29 сентября 2021 г., протокол № 6, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Горбунов Дмитрий Евгеньевич*, 1993 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2020 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2013 года Д.Е. Горбунов работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН.

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

Официальные оппоненты:

1. **Зуева Екатерина Михайловна**, доктор химических наук, доцент; профессор кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

2. **Рыжиков Максим Раисович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИНХ СО РАН);

дали *положительные отзывы* на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, в своём **положительном заключении**, подписанном кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории химии координационных полиядерных соединений **Николаевским Станиславом Александровичем**, утверждённом директором, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН **Ивановым Виктором Константиновичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Горбунов Д.Е., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания:

- (1) О необоснованной жесткости критики диссертантом методов DFT в целом, критиковать следует только непрофессиональное использование этого метода.

- (2) О вольном использовании химической терминологии и жаргонизмах в тексте диссертации, например: «виртуальная» орбиталь вместо «несвязывающая», «населенность» вместо «заселенность» и «кусок» полимерной цепи вместо «фрагмент».
- (3) О недостаточно подробном описании в тексте диссертации программы july, разработанной Горбуновым Д.Е., что затрудняет сравнения её возможностей с уже существующими программными пакетами.
- (4) Из текста диссертации не всегда ясно, используется ли в расчётах оптимизированная геометрия или она полученная из данных рентгеноструктурного анализа.
- (5) Некоторые структурные формулы в диссертации и автореферате плохо читаются, так как плохо различимы точки, обозначающие радикальные центры, или плохо прорисованы двойные связи.
- (6) Вывод 5.3 сформулирован излишне обще, хотя он верен и действительно впервые доказан для конкретных сложных многоспиновых систем.

Соискатель имеет 11 научных работ (из них 7 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Семь работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, **D. E. Gorbunov**, I. F. Zhurko, M. V. Fedin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, N. P. Gritsan, D. G. Mazhukin, Reaction of Paramagnetic Synthone, Lithiated 4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxide, with Cyclic Aldonitrones of the Imidazole Series // Chem. Eur. J. 2016, 22, 14598-14604.
2. M. Haraguchi, E. Tretyakov, N. Gritsan, G. Romanenko, **D. Gorbunov**, A. Bogomyakov, K. Maryunina, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, S. Nishihara, K. Inoue, K. Okada, (Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and (Azulene-1,3-diyl)-bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes // Chem. Asian J. 2017, 12, 2929-2941.

3. I. Bagryanskaya, M. Fedin, **D. Gorbunov**, N. Gritsan, L. Gurskaya, M. Kazantsev, Y. Polienko, D. Stass, E. Tretyakov, A nitroxide diradical containing a ferrocen-1,1'-diyl-substituted 1,3-diazetidone-2,4-diimine coupler // *Tetrahedron Lett.* 2017, 58, 478-481.
4. E. Tretyakov, A. Keerthi, M. Baumgarten, S. Veber, M. Fedin, **D. Gorbunov**, I. Shundrina, N. Gritsan, The Design of Radical Stacks: Nitronyl-Nitroxide-Substituted Heteropentacenes // *Chemistry Open*, 2017, 6, 642-652.
5. V. Romanov.; I. Bagryanskaya.; **D. Gorbunov**; N. Gritsan; E. Zaytseva; D. Luneau; E. Tretyakov, A Crystallographic Study of a Novel Tetrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical // *Crystals*, 2018, 8, 334(1-7).
6. V. Romanov.; I. Bagryanskaya.; N. Gritsan; **D. Gorbunov**; Y. Vlasenko; M. Yusubov; E. Zaytseva; D. Luneau; E. Tretyakov, Assembly of Imidazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxides into Ferromagnetically Coupled Chains // *Crystals*, 2019, 9, 219(1-12).
7. E. Tretyakov, S. Zhivetyeva, P. Petunin, **D. Gorbunov**, N. Gritsan, I. Bagryanskaya, A. Bogomyakov, P. Postnikov, M. Kazantsev, M. Trusova, I. Shundrina, E. Zaytseva, D. Parkhomenko, E. Bagryanskaya, V. Ovcharenko, Ferromagnetically Coupled $S = 1$ Chains in Crystals of Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Diradicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 20704-20710.

На автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, из них пять содержат замечания. Отзывы поступили от: доктора физико-математических наук **Титова Анатолия Владимировича**, старшего научного сотрудника, и.о. заведующего лабораторией квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»; доктора физико-математических наук **Каманиной Наталии Владимировны**, старшего научного сотрудника, начальника отдела «Фотофизика сред с нанообъектами» АО «ГОИ им. С.И. Вавилова»; доктора химических наук, профессора **Витковской Надежды Моисеевны**, заведующей лабораторией квантовой химии и кандидата химических наук **Орла Владимира Борисовича**, ведущего научного сотрудника лаборатории квантовохимического

моделирования молекулярных систем Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»; доктора химических наук **Конченко Сергея Николаевича**, главного научного сотрудника лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН; доктора химических наук **Кеткова Сергея Юлиевича**, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук; кандидата физико-математических наук **Вебера Сергея Леонидовича**, старшего научного сотрудника лаборатории ЭПР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук; доктора химических наук, профессора РАН **Трофимова Александра Борисовича**, ведущего научного сотрудника лаборатории неопределенных гетероатомных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» Сибирского отделения Российской академии наук; доктора химических наук, профессора **Зибарева Андрея Викторовича**, заведующего лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии Сибирского отделения Российской академии наук.

Из отзывов на автореферат три не содержат замечаний (*Зибарев А.В., Трофимов А.Б., Титов А.В.*). В остальных имеются следующие замечания: слишком общее определение объектов исследования в названии диссертации (*Кетков С.Ю.*) и излишне общая формулировка пункта 5 выводов диссертации без указания каких-либо количественных величин (*Вебер С.Л.*); кроме того, есть замечания стилистического и технического характера (*Каманина Н.В.; Орел В.Б., Витковская Н.М.; Конченко С.Н.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Зуева Е.М.:

- В работе используется метод CASSCF/NEVPT2, в котором для более точного учёта динамической корреляции приходится использовать расширенное активное пространство. Хотелось бы обратить внимание диссертанта на метод DDCI, использующий референсную волновую функцию уровня CASSCF, но применяющий вариационный подход для учёта оставшейся динамической корреляции.
- Использование для расчёта межмолекулярного обменного взаимодействия между дирадикалами парного приближения с заменой удалённых парамагнитных центров на диамагнитные аналоги вполне обосновано только для случая, когда обменное взаимодействие внутри дирадикала пренебрежимо мало, что не выполняется для случая дирадикалов DR11-DR13. Целесообразнее было бы рассматривать четырёхцентровый обменный кластер.
- Не приведено достаточно подробное сравнение разработанной диссертантом программы july с уже существующими аналогичными программными пакетами (MAGPACK, phi).

Рыжиков М.Р.:

- Используемые в работе многоконфигурационные методы чувствительны к выбору активного пространства и могут давать неправильные результаты при неправильного его выборе. Предпринимались ли попытки использовать методы автоматизированного выбора активного пространства (например, UNO CASSCF)?
- Положения атомов водорода в структурах исследованных систем, полученных из данных РСА, определяются, как правило, чисто геометрически. Оптимизация положений водородов квантовохимическими методами могла бы улучшить результаты расчётов.
- Созданной автором программе следовало уделить больше внимания, указать какие данные нужно подавать на вход и какие данные получаются на выходе.

- В работе рассчитаны и сопоставлены с экспериментальными данными параметры большого числа спектров ЭПР, однако не приведены сами спектры.
- Указывается ряд замечаний стилистического характера.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Горбунова Д.Е. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Горбунов Д.Е. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области квантовой химии и магнитоактивных материалов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Впервые установлены факторы, определяющие магнитное поведение серии новых тетразолил- и имидазолил-замещённых нитронил-нитроксильных радикалов.

- В серии дирадикалов смешанного типа, содержащих вердазильный и нитронил-нитроксильный фрагменты, впервые обнаружен магнитный мотив с цепочками ферромагнитно-связанных дирадикалов с основным триплетным состоянием.

- Для серии бирадикалов впервые показано, что использование метода теории функционала плотности нарушенной симметрии для расчёта внутримолекулярных обменных взаимодействий может приводить как к

существенному завышению величины взаимодействия, так и к его неправильному знаку.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в работе проведён сравнительный анализ результатов расчёта электронной структуры методами теории функционала плотности и многоконфигурационными методами квантовой химии для широкого спектра соединений, что позволяет делать выводы о применимости этих методов для указанных расчетов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что установлены ограничения использования метода теории функционала плотности нарушенной симметрии для расчета обменных взаимодействий с целью правильного определения магнитных мотивов и корректного анализа экспериментальных магнитных свойств. Созданная автором программа *july* может быть использована для анализа магнитных свойств широкого класса магнитоактивных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных методов теоретического исследования; *проведены* тщательные теоретические расчёты и сопоставление полученных результатов с большой совокупностью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; подготовке и проведении всех квантовохимических расчетов; анализе магнитных данных, полученных коллегами-экспериментаторами, с использованием разработанной соискателем программы *july* и данных расчетов. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными,


фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 2 «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул», п. 5 «спиновая динамика и спиновая химия»). Соискатель Горбунов Д.Е. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания в отзыве ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.

На заседании 26 января 2022 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи определения магнитных мотивов, анализа и объяснения магнитных свойств поликристаллических образцов новых магнитных материалов на основе органических радикалов, дирадикалов и их комплексов с катионом меди, присудить *Горбунову Дмитрию Евгеньевичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 16 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 21, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

 Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

 Поздняков Иван Павлович

28.01.2022