

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Федоренко Анастасии Дмитриевны**  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
дата защиты 16 декабря 2015 г. Протокол № 18

О присуждении *Федоренко Анастасии Дмитриевны*, гражданина Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «*Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе*» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (физико-математические науки) принята к защите *30 сентября 2015 г.*, протокол № 11, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Федоренко Анастасия Дмитриевна*, 1985 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН в должности инженера 1 категории. В период подготовки диссертации с июля 2009 г. по июль 2012 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2009 году соискатель окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» по специальности – электроника и микроэлектроника.

Диссертация выполнена в лаборатории физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

*Научный руководитель* – доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ *Мазалов Лев Николаевич* работает в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

*Официальные оппоненты:*

- *Полещук Олег Хемович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет», г. Томск;
- *Рузанкин Сергей Филиппович*, гражданин России, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск – дали **положительные отзывы** о диссертации.

*Ведущая организация* ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону (Южный федеральный университет) дала **положительное заключение**. Заключение, составленное директором Международного исследовательского центра «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета **д.ф.-м.н., профессором А.В. Солдатовым**, утверждено проректором по организации научной и проектно-инновационной деятельности Южного федерального университета **д.э.н. И.К. Шевченко**. В заключении указано, что работа «...является законченной научно-исследовательской работой и вносит большой вклад в изучение электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе. Таким образом, по актуальности исследований, новизне полученных результатов, объему и достоверности экспериментальных данных, глубине научных положений и выводов, а также научной и практической значимости, диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Отзыв о диссертационной работе рассмотрен на заседании Ученого Совета Международного исследовательского центра «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета (протокол № 7 от 5 ноября 2015 года).

По теме диссертации соискатель имеет 4 опубликованные статьи в российских журналах, входящих в перечень, рекомендованный ВАК РФ, все статьи входят в систему цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 38 стр. (2,3 печ. л.), 13 работ опубликованы в материалах российских и международных конференций.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение. // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, Приложение. – С. 106-112.
2. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И. Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А., Калинин А.В., Трушин Е.В. Интерпретация рентгеновских фотоэлектронных спектров свободных нитроксильных радикалов // Журн. структур. химии. – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 860-868.
3. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Полиенко Ю.Ф., Григорьев И.А. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 6. – С. 1100-1113.

На автореферат диссертации поступило 10 отзывов. Все отзывы положительные, 4 отзыва – с замечаниями. Отзывы поступили: от **д.х.н., профессора В.И. Барановского**, профессора кафедры квантовой химии Института Химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного

университета, г. Санкт-Петербург; от д.х.н. **В.В. Бардина**, ведущего научного сотрудника ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск; от д.ф.-м.н., профессора **О.Л. Щеки**, заместителя проректора ФГБОУ ВПО Дальневосточного федерального университета по науке и инновациям, г. Владивосток; от д.х.н., профессора **В.И. Гребенникова**, главного научного сотрудника отдела теоретической физики ФГБУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург; от д.ф.-м.н. **А.Ю. Тетерина**, ведущего научного сотрудника лаборатории прецизионной спектроскопии Центра фундаментальных исследований ФГБУ Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт», г. Москва; от д.ф.-м.н., профессора **Ю.М. Басалаева**, профессора кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Кемеровского государственного университета», г. Кемерово; от к.ф.-м.н. **С.Н. Шамина**, старшего научного сотрудника лаборатории рентгеновской спектроскопии ФГБУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург; от д.х.н., профессора **В.И. Вовны**, профессора кафедры «Теоретической и экспериментальной физики» ФГБОУ ВПО «Дальневосточного федерального университета», г. Владивосток; от к.ф.-м.н. **В.А. Шматко**, научного сотрудника физического факультета и д.ф.-м.н., доцента **Г.Э. Яловеги**, профессора физического факультета ФГАОУ ВО «Южного федерального университета», г. Ростов-на-Дону; от д.ф.-м.н., профессора **В.А. Терехова**, профессора кафедры физики твердого тела и наноструктур ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета», г. Воронеж.

*Замечания к автореферату* носят рекомендательный или уточняющий характер, отмечены некоторые недочеты в оформлении. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.Д. Федоренко **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК РФ, а ее автор – А.Д. Федоренко – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации* обосновывается компетентностью оппонентов в области рентгеновской эмиссионной, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических методов исследования систем с неспаренными электронами, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*изучены* особенности электронного строения 15 стабильных нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопий и теоретическими квантово-химическими методами;

*показано*, что наличие неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали (**ВЗМО**) стабильных нитроксильных радикалов оказывает незначительное влияние на структуру главных линий рентгеновских

фотоэлектронных спектров. В то же время строение сателлитных структур в рентгеновских фотоэлектронных спектрах зависит от наличия различных функциональных групп в стабильных нитроксильных радикалах и от спинового состояния изучаемых соединений;

*установлено*, что для нитроксильных радикалов - производных 3-имидазолина R<sub>14</sub>-R<sub>15</sub> ВЗМО построены в основном из 2*p*-атомных орбиталей (АО) атомов кислорода и азота нитроксильной группы. Для нитронилнитроксильных радикалов R<sub>1</sub>-R<sub>13</sub> ВЗМО включает практически равные вклады 2*p*-АО атомов кислорода и азота, а также небольшие вклады 2*p*-АО атома углерода фрагмента {ONCNO};

*показано*, что присутствие электронных состояний  $|2p^5 3d^9 L\rangle$  и  $|3s^1 3d^9 L\rangle$  с незаполненной 3*d*-оболочкой иона меди в комплексах с нитроксильными лигандами приводит к мультиплетному расщеплению высокоэнергетического сателлита в Cu2*p*<sub>3/2</sub>- и Cu3*s*-спектрах, соответственно. Величина мультиплетного расщепления сателлитной линии в рентгеновских фотоэлектронных Cu2*p*<sub>3/2,1/2</sub>-спектрах комплексов Cu(II) с нитроксильными лигандами пропорциональна спиновой плотности на атоме меди.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*предложен* подход к исследованию электронного строения стабильных нитроксильных радикалов с различными заместителями на основании анализа интенсивности и энергетического положения сателлитной структуры, наблюдаемой в рентгеновских фотоэлектронных спектрах, с привлечением метода TD-DFT совместно с приближением  $(Z+1)^{N-1}$ ;

*показано*, что мультиплетное расщепление рентгеновских фотоэлектронных O1*s*- и N1*s*-спектров на основе квантово-химических расчетов (0,2 эВ) не оказывает влияние на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров, в то время как, процессы экранирования дырки приводят к появлению в рентгеновских фотоэлектронных спектрах линий сателлита;

проведенные теоретические расчеты строения верхних занятых молекулярных орбиталей в нитроксильных радикалах на основе производных 3-имидазолина *показывают*, что основной вклад в состав соответствующих молекулярных орбиталей вносят 2*p*-АО атомов кислорода и азота нитроксильной группы, что согласуется с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Для диамагнитных производных 3-имидазолина ВЗМО в основном состоят из вкладов 2*p*-АО атома азота гидроксилламинной группы и атомов азота и кислорода нитронной группы.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

результаты экспериментального и теоретического исследования электронной структуры стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе могут быть использованы при дизайне новых материалов с заданными свойствами на основе нитроксильных радикалов;

предложенные в работе подходы для интерпретации рентгеновских эмиссионных и рентгеновских фотоэлектронных спектров стабильных

нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе, с учетом рентгеновской дырки и сателлитных переходов, могут применяться для анализа электронной структуры других классов свободных органических радикалов и комплексов металлов с их участием.

**Достоверность и надежность результатов исследования** подтверждается совместным использованием взаимодополняющих методов рентгеновской эмиссионной, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопий и современных квантово-химических расчетов для исследования стабильных нитроксильных радикалов и комплексов Cu(II) на их основе, а также хорошим согласием экспериментальных и теоретических данных. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными об электронном строении стабильных нитроксильных радикалов.

**Личный вклад соискателя состоит** в получении и обработке рентгеновских эмиссионных спектров, в проведении квантово-химических расчетов электронной структуры и моделировании теоретических рентгеновских эмиссионных и рентгеновских фотоэлектронных спектров с помощью квантово-химических программных пакетов (ADF2013), в получении с соавторами РФЭС-спектров и их обработке, в планировании экспериментальной и теоретической работы, в обсуждении полученных результатов, в подготовке материалов для публикаций с научным руководителем и соавторами.


Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *16 декабря 2015 г., протокол №18* пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой определены особенности электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и современными квантово-химическими методами, и принял решение присудить *Федоренко Анастасии Дмитриевне* ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 12 (двенадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 25 (двадцать пять), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 1 (один).

Председатель диссертационного совета  
чл.-к. РАН

 Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

 Надолинный Владимир Акимович

16.12.2015г.

