

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Павлова Александра Александровича «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Исследование **Павлова А.А.** посвящено развитию методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применительно к исследованию парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов. Актуальность представленной работы не вызывает сомнений и определена необходимостью всестороннего исследования структуры и свойств парамагнитных соединений, имеющих потенциальную практическую ценность для различных областей науки и промышленности. Действительно, выбранный автором метод ЯМР может стать совершенно уникальным инструментом для реализации такого рода задач.

В работе соискатель предлагает весьма корректный и научно-обоснованный подход приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), позволяющий решать целый ряд задач, включая однозначное соотнесение сигналов в спектре, разделение парамагнитного сдвига на составляющие и определение магнитных и структурных характеристик исследуемого комплекса в растворе. Суть метода состоит в разделении контактного и дипольного вкладов в величину сверхтонкого парамагнитного химического сдвига. Автор справедливо отмечает, что в основе данных вкладов лежат различные физические явления, следовательно, их поведение при внешнем воздействии может существенно отличаться. Для проверки предложенной гипотезы в рамках диссертационной работы проведено моделирование температурных зависимостей обоих вкладов в рамках формализма спин-гамильтониана (СГ) и сравнение полученных результатов с данными литературы. После ряда алгебраических преобразований определено поведение контактного и дипольного вкладов, а также абсолютной доли дипольного сдвига. Таким образом, предложенный **Александром Александровичем** подход позволяет определить доли дипольного и контактного сдвигов по данным аппроксимации экспериментальной температурной зависимости, что, в свою очередь, можно использовать для моделирования экспериментальных значений парамагнитного сдвига. Важно отметить, что такой подход представлен автором в виде удобного визуального анализа температурной зависимости, что позволяет определить знак дипольного сдвига, который связан с локализацией ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости, а также со знаком анизотропии этого тензора.

Подход апробирован на ряде модельных комплексов, для которых известны искомые параметры, а также успешно применен для комплексов 3d-переходных металлов (железа(II), железа(III) и кобальта(II)), ранее не подлежащих анализу магнитных характеристик. При помощи разработанного и дополнительно модифицированного подхода ППС с учетом g-тензора электрона, параметров расщепления в нулевом поле и величины спин-орбитального взаимодействия определено строение индивидуальных комплексов 3d-переходных металлов в растворе, а также их изменение в ходе каталитических реакций и при образовании межмолекулярных связей и ионных пар.

Среди вопросов и замечаний к автореферату следует отметить следующие:

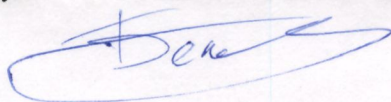
1. В автореферате заявляется, что контактные и дипольные вклады в химические сдвиги можно разделить по температурным зависимостям, однако скорость релаксации может вносить нелинейности и смещение в наблюдаемые значения химических сдвигов. Учитывалась ли эта возможность при разработке модели, особенно в высокоанизотропных системах?

2. Не понятно, как автор решал проблему перекрывания линий. Было бы полезно указать критерии надежности соотнесения и методы верификации (например, через спектры COSY/NOESY или DFT-пересчёты с варьируемыми параметрами).
3. В автореферате в уравнении 13 используется символ $\delta_c(T)$ для обозначения контактного вклада, в то же время в уравнении 9 тот же параметр обозначен $\delta_{кон}(T)$. В связи с этим не совсем очевидны алгебраические изыскания автора.
4. Также на странице 15 автореферата автор использует термин «Химический сдвиг парамагнитного соединения», не лучше ли использовать словосочетание: Химический сдвиг сигнала/ядра/протона/иона и др.

Указанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от автореферата, не умаляют научной значимости и достоверности результатов и выводов работы, а носят лишь рекомендательный к будущему рассмотрению характер.

Исходя из вышесказанного, работа **Павлова Александра Александровича** «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов», полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции. Автор диссертации **Павлов Александр Александрович** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории НИО 1, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
01.04.2025 г.



Белов Константин Васильевич

Контактные данные:

Адрес: 153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1
Электронная почта: kvb@isc-ras.ru
Телефон: +7(4932)351869

Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией НИО 1, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
01.04.2025 г.

Ходов Илья Анатольевич

Контактные данные:

Адрес: 153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1
Электронная почта: iakh@isc-ras.ru
Телефон: +7(4932)351869



Подлинность подписи Белова К.В. и Ходова И.А. удостоверяю
Ученый секретарь ИХР РАН
01.04.2025  К.В.Иванов