

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
академик РАН, д.х.н., проф.

«19» мая 2025 г.



по специальности 1.4.4. — физическая химия

Новизна исследования и его значимость для науки заключаются в глубоком анализе факторов, определяющих адекватность применения ^1H ЯМР спектроскопии для изучения магнитных свойств и строения парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе. Разработанный метод приведенных парамагнитных сдвигов (ППС) может быть полезен как при отнесении сигналов в спектрах ЯМР парамагнитных соединений, так и для определения контактного и дипольного вклада в наблюдаемую величину парамагнитного сдвига. На ряде примеров достаточно убедительно показано, что спиновое состояние комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II) можно определить с помощью парамагнитной спектроскопии ЯМР. Полученные данные можно использовать при отборе соединений перспективных в качестве парамагнитных зондов в

структурных исследованиях и медицинской диагностике, а также в качестве компонентов устройств, используемых для хранения информации.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Выполненное автором моделирование при помощи расчетных методов химических сдвигов парамагнитных комплексов с учетом анизотропии g -тензора, параметров расщепления в нулевом поле и величины спин-орбитального взаимодействия достаточно убедительно показало применимость разработанной методики для получения, по крайней мере, качественной информации о строении парамагнитных соединений в растворе.

В случае комплексов железа(II) результаты, полученные автором, свидетельствуют о возможности оценки контактного вклада в химический сдвиг с использованием квантово-химических расчетов. При этом точность определения наблюдаемого химического сдвига не уступает точности классического метода Эванса. Для ряда комплексов кобальта(II) проведенные расчеты надежно свидетельствуют о преобладании высокоспинового состояния.

Разработанный автором метод ППС позволил для нескольких парамагнитных комплексов выполнить отнесение близко расположенных сигналов в спектрах ^1H ЯМР к определенным молекулярным фрагментам. Удалось оценить дипольный и контактный вклад в наблюдаемый парамагнитный сдвиг.

Наиболее весомый и разработанный, на мой взгляд, раздел диссертации посвящен исследованию магнитных свойств комплексов $3d$ -переходных металлов. Автор детально проанализировал возможности достоверного расчета и экспериментального определения параметров спин-гамильтониана (g_x , g_y , g_z , D , E) ряда комплексов кобальта(II) на основе большого объема данных таких методов как магнитометрия в постоянных и переменных полях, спектроскопия ЯМР, спектроскопия ЭПР X-, Q- и терагерцового диапазона. В этой главе рассматривается интересный класс парамагнитных комплексов, так называемых мономолекулярных магнитов (МММ). Для МММ важным критерием эффективности является энергетический барьер перемангничивания. Самыми перспективными МММ являются соединения с наибольшей энергией расщепления в нулевом поле и, соответственно, с наиболее высоким барьером перемангничивания, который обеспечивает длительное сохранение намагниченности образца. Экспериментальные данные, полученные из спектров ЯМР, позволяют определить высоту барьера перемангничивания для конкретного соединения и тем самым оценить перспективность его использования в качестве МММ. Автором рассмотрены различные модели, позволяющие более точно, чем в рамках формализма расщепления в нулевом поле, рассчитывать параметры спин-гамильтониана комплексов кобальта(II). Достоверная информация о величине этих

параметров может облегчить поиск перспективных МММ на основе комплексов кобальта(II) и представляет несомненный интерес для специалистов.

С использованием парамагнитной ^1H ЯМР (ПЯМР) спектроскопии автор сопоставил в кристаллическом состоянии и в растворе строение ряда ионных пар, анионная часть которых представлена комплексом кобальта(II). В ряде случаев обнаружено заметное различие в структуре этих пар в кристаллическом состоянии и в растворе, что необходимо учитывать при оценке перспективности их практического использования.

Изучение методом ПЯМР реакции конденсации *o*-нитробензола с нитрометаном, катализируемой комплексом меди(II), показало, что данная реакция эффективно протекает только в присутствии воды. Предложено непротиворечивое объяснение этого эффекта. Результаты диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах и были представлены на ряде международных конференций.

По диссертационной работе Павлова А. А. имеется ряд замечаний:

1. В диссертации приводится ряд примеров успешного использования ПЯМР для исследования магнитных свойств комплексов кобальта(II). Однако сравнительно невелико число примеров успешного применения ПЯМР для изучения структуры парамагнитных комплексов в растворе. Следовало бы пояснить, с чем связана ограниченность применения разрабатываемой методики в структурных исследованиях?

2. Не ясно, в каком случае использование парамагнитных комплексов металлов в качестве зондов, закрепленных в структуре сложных биологических молекул, может оказаться более эффективным и информативным, чем использование в качестве зондов стабильных нитроксильных радикалов.

3. В тексте диссертации, особенно в литературном обзоре, большое число стилистически неудачных выражений, нехарактерных для грамотного русского языка, что снижает положительное впечатление от рассматриваемой диссертационной работы. Например, во Введении автор пишет: «Несмотря на то, что спектроскопия ЯМР диамагнитных соединений **сильно** развита...». Вместо «сильно» следует использовать «хорошо». У автора в большом числе примеров расчетные и экспериментальные данные «крайне» хорошо согласуются. В научных статьях подобные выражения не используют.

4. Использовано неудачное выражение «комплексы, проявляющие спиновый переход...». Надо было написать «комплексы, которые при изменении температуры меняют спиновое состояние»

5. Стилистически неудачна и трудна для восприятия фраза «Разработанный инструментарий парамагнитной спектроскопии ЯМР позволяет определять строение

индивидуальных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе, а также в процессах их участия в каталитических реакциях и образования межмолекулярных связей и ионных пар».

6. Неприемлема для грамотного научного языка фраза «Экспериментально реализация метода Эванса выполняется...».

7. Аналогичные претензии к фразе «Ориентация молекулы, реализующая большее значение магнитной восприимчивости, является более энергетически выгодной...».

8. На стр. 18 «Исходя из приведенного выше уравнения, следует...». Почему не «Из приведенного выше уравнения следует...»?

9. На стр. 26 «... при помощи рентгенодифракционного эксперимента над монокристаллом».

10. На стр. 27 «Поскольку СТВ делят на изотропную (контактную) и дипольную (дипольную) части». Надо писать «анизотропную (дипольную)».

11. На стр. 31 «В условиях приближения 6 анизотропные эффекты, такие как РНП и анизотропия тензора СТВ, могут оказывать значительное влияние на времена релаксации». Необходимо объяснить, каким образом это происходит.

12. На стр. 41 использована стилистически неграмотна фраза «В настоящее время целевая (таргетная) терапия и исследования различных меток в биологических системах в режиме реального времени является одним из интересов в биомедицине».

13. На той же странице написано «Существует множество различных методов и подходов к изучению данного направления»

14. На той же странице «Что касается твердотельного ЯМР, то измерение релаксации исследует те же временные масштабы движений в белках, что и эксперименты ЯМР в растворе».

15. На стр. 42 «степени свободы ядерного спина включают чрезвычайно малые энергии и очень слабо связаны с обычной конформационной динамикой молекулы».

16. На той же странице « ЯМР-спектроскопия достаточно давно применяется в области определения структуры».

17. Там же «таких как эксперименты с температурой и скачком кислотности среды». Видимо, имелось в виду «таких как эксперименты со скачком температуры или кислотности среды».

18. На той же странице требует пояснения фраза «Особенно важно это в фармацевтических исследованиях для контроля и лечения конкретных заболеваний путем воздействия на основной молекулярный механизм».

Справедливости ради следует отметить, что основное число стилистических ошибок сосредоточено в литературном обзоре. В остальных разделах их значительно меньше.

19. На стр. 204 автор ссылается на ЭПР спектры на рис. 130, тогда как этот рисунок содержит зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

20. На рис. 81 (верхняя часть) симулированные спектры сильно отличаются от экспериментальных спектров. Автор не комментирует это различие.

21. На стр. 213 встретилась необычная для грамотного русского языка фраза «Однако низкая симметрия комплекса 33 не позволяет идентифицировать магнитные оси таким подходом», и ее продолжение «следовательно необходимо учитывать промежуточную магнитную ось». Что автор имеет в виду под промежуточной осью?

22. Там же написано «Такое направление оси аналогично известному аналогичному комплексу CoTr_2 ». Что-то в этой фразе опять неладное с грамотным языком.

23. Аналогичные претензии к фразе на стр. 216: «Было обнаружено, что ромбическая часть $\Delta\chi_{\text{ром}}$ слабо влияет на согласие данных по возможной причине конформационной динамики решения». Необходимо пояснить смысл фразы.

24. На стр. 217 вместо «параметрами полученными из твердотельного исследования» правильное было бы написать «параметрами, полученными для поликристаллических образцов».

Разумеется, обилие стилистических ошибок снижает впечатление от работы. Однако принципиальные положения выводов работы эти ошибки не затрагивают. Автором выполнено квалифицированное исследование магнитных свойств и строения ряда комплексов переходных металлов, перспективных для применения в качестве мономолекулярных магнитов, спиновых меток и катализаторов. Выявлены некоторые факторы, определяющие магнитные свойства исследуемых комплексов. Автор продемонстрировал профессионализм, как в экспериментальных исследованиях, так и в теоретических расчетах магнитных свойств комплексов $3d$ -переходных металлов. Результаты диссертационной работы представлены в авторитетных научных журналах. Автореферат хорошо отражает содержание диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в научной и педагогической работе специалистами Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Доклад Павлова А.А. был заслушан и одобрен на совместном семинаре Отдела тонкого органического синтеза и Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Института катализа СО РАН (протокол № 6 от 16 мая 2025 г.).

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г. Данная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит значимый вклад в развитие метода ^1H ЯМР спектроскопии парамагнитных соединений. Павловым А.А. создано новое направление в исследовании структуры и определения магнитных характеристик ряда важных парамагнитных химических соединений в растворах. Работу можно квалифицировать как крупное научное достижение. Автор диссертации Павлов Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории исследования механизмов каталитических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

д.х.н., проф.



Е.П. Талзи

Подпись г.н.с. Талзи Е.П. заверяю:
Заместитель директора ИК СО РАН
д.х.н., проф. РАН



Н.Ю. Адонин

« 16 » _____ мая _____ 2025 г.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5.

E-mail: talsi@catalysis.ru

Тел.: +7 (383) 330-87-67