

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Павлова Александра Александровича на тему: «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Диссертационная работа Павлова Александра Александровича посвящена разработке и применению методов парамагнитной ЯМР-спектроскопии (ПЯМР) для изучения свойств и строения новых комплексов 3d-переходных металлов. Несмотря на теоретическую направленность исследования, его результаты имеют значительный потенциал для практического использования в таких областях, как спинтроника, медицинская диагностика, катализ и молекулярная сенсорика. Автору удалось продемонстрировать, что разработанные методы не только расширяют фундаментальные представления о парамагнитных системах, но и открывают новые возможности для создания функциональных материалов и технологий.

Автор убедительно обосновал актуальность темы, подчеркнув ограничения традиционных методов исследования парамагнитных систем. Разработанный метод приведенных парамагнитных сдвигов (ППС) является ключевым вкладом в область. Его способность решать задачи отнесения сигналов, разделения контактного и дипольного вкладов, а также уточнения параметров магнитной анизотропии в условиях, где классические подходы (например, двумерная ЯМР или DFT-расчеты) недостаточны, демонстрирует прорывной характер исследования. Выявленные комплексы с рекордными значениями барьера перемагничивания (потенциальные мономолекулярные магниты) и анизотропии магнитной восприимчивости (например, комплекс 36, $\Delta\chi = 3.24 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$) открывают перспективы для создания устройств хранения информации, парамагнитных меток в медицине и молекулярных сенсоров.

Диссертация Павлова А.А. построена традиционным способом. Она состоит из введения, шести глав, списка сокращений, основных результатов и выводов, а также библиографии из 349 источников. Работа изложена на 291 странице, содержит 158 рисунков и 17 таблиц. В первой главе представлено глубокое обоснование актуальности темы, подчеркнуты ограничения традиционных методов ЯМР-спектроскопии при исследовании парамагнитных систем. Автор провёл детальный анализ современных работ в области парамагнитной ЯМР, магнитометрии и квантово-химических расчётов, выделив ключевые пробелы: отсутствие универсальной методологии, сложности интерпретации данных, недостаточное внимание к комплексам 3d-металлов. Особое внимание уделено перспективам применения таких систем в спинтронике, медицинской диагностике

и катализе. Литературный обзор охватывает 349 источников, включая публикации последних лет, что демонстрирует актуальность исследования.

Вторая глава посвящена исследованию спинового состояния и спинового равновесия координационных комплексов железа(II), кобальта(II) и железа(III) в N_6 -лигандном окружении с использованием разработанных подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР. В частности, N_6 -координационные комплексы железа(III), проявляющие спиновый переход, были изучены впервые, что открывает путь к новому классу спиновых переключателей. В данной главе рассматриваются методы определения заселенности спиновых состояний, в частности, анализ температурной зависимости химических сдвигов и метода Эванса. Автор предлагает две альтернативные методики, позволяющие более точно определять спиновое состояние соединений, особенно в случаях, когда традиционные методы оказываются недостаточно эффективными. С использованием разработанных методов выявлены новые корреляции типа «структура-свойство»: (а) зависимость термодинамических характеристик спинового перехода для серии комплексов железа(II) с N,N' -замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами от стерических и электронных характеристик лигандов; (б) зависимость термодинамических характеристик спинового перехода для серии бор-сшитых трис-диоксиматных клеточных комплексов (клатрохелатов) кобальта(II) от природы растворителя, который влияет на заряды донорных атомов азота макробициклического лиганда. Увеличение зарядов приводит к усилению связей «металл-лиганд» и, соответственно, к стабилизации низкоспинового состояния; (в) зависимость значений анизотропии тензора магнитной восприимчивости клатрохелатов кобальта(II) от природы растворителя, что связано со структурными искажениями полиэдра, а именно: стабилизацией идеального полиэдра за счет специфических взаимодействий растворитель-комплекс. Кроме того, в главе предлагается квантовохимический подход к моделированию химических сдвигов, который позволяет определить доли различных спиновых состояний в исследуемых комплексах.

В третьей главе представлен метод приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), основанный на анализе температурных зависимостей химических сдвигов в спектрах ЯМР. Автор предложил оригинальный подход для соотнесения сигналов в спектре, разделения контактного и дипольного вкладов в сверхтонкие сдвиги, а также для определения магнитной анизотропии. Разработанный метод был использован для решения ряда задач ПЯМР для серии разнообразных комплексов 3d-переходных металлов. В частности, выполнено корректное соотнесение сигналов в 1H спектрах ЯМР парамагнитных комплексов кобальта(II), железа(II) и железа(III) в N_6 -лигандном окружении, для которых стандартные подходы не позволяют решить данную рутинную задачу из-за погрешности квантово-химического расчета контактного сдвига. Также решена задача определения долей

контактного и дипольного вкладов в парамагнитный сдвиг. Для ряда комплексов кобальта(II) определены ядра, имеющие чисто дипольную природу парамагнитного сдвига. Данная возможность важна, так как именно такие ядра позволяют наиболее точно установить анизотропию тензора магнитной восприимчивости, так как не несут в себе погрешностей расчета контактного вклада. Автор показал возможность применения метода ППС для определения магнитных характеристик комплекса: анизотропия тензора магнитной восприимчивости, энергия расщепления в нулевом поле и другие параметры магнитных взаимодействий. Учитывая сложность анализа спектров ЯМР парамагнитных соединений, предлагаемый инновационный метод ППС будет являться полезным инструментом для химиков при исследовании свойств и строения парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов.

Четвертая глава посвящена исследованию магнитных свойств комплексов 3d-переходных металлов с использованием новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР. Впервые выполнен анализ достоверности моделирования данных магнитных методов (спектроскопия ЭПР и магнитометрия) на наличие избыточной параметризации. Было показано, что для однозначного определения параметров магнитных взаимодействий необходимы экспериментальные данные сразу нескольких методов. Автором разработан новый подход к анализу данных ЯМР комплексов переходных металлов, в котором физические величины (намагниченность и магнитная восприимчивость) представлены в качестве частных производных энергии по полю. В случае некоторых высоко-анизотропных высокоспиновых комплексов кобальта(II), для которых классический подход в рамках теории расщепления в нулевом поле не позволял описать экспериментальные данные магнитных методов, было предложено использовать модель спин-гамильтониана, в явном виде учитывающую спин-орбитальное взаимодействие. Таким образом, разработанный автором подход ЯМР определения параметров магнитных взаимодействия (g-тензор, энергия расщепления в нулевом поле и др.) удачно вписывается в семейство традиционных магнитных методов. Было показано, что он в качестве дополнительного источника экспериментальных данных позволяет как выбрать правильную модель описания данных, так и избежать избыточной параметризации, то есть более точно определить параметры магнитных взаимодействий. С использованием разработанного инструментария был обнаружен комплекс кобальта(II) в N₄-лигандном окружении, демонстрирующий наибольшее значение анизотропии среди всех комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР – $34.5 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ при 293 К. Столь большая магнитная анизотропия позволяет рассматривать данный комплекс в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры в МРТ.

Пятая глава диссертации посвящена применению разработанных методов парамагнитной ЯМР-спектроскопии для изучения структуры комплексов переходных металлов в растворе. Одним из ключевых аспектов главы является исследование различий между структурой комплексов в кристалле и в растворе. На примере гетероскорпионатного высокоспинового комплекса кобальта(II) LCoCl_2 ($\text{L} = 2$ -[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]-8-метоксихинолин) автор демонстрирует, что в растворе метанола структура комплекса существенно отличается от его структуры в твёрдом состоянии. Используя метод приведённых парамагнитных сдвигов (ППС), автор анализирует температурные зависимости химических сдвигов и устанавливает, что в растворе происходит удлинение связи $\text{Co}\cdots\text{O}$ (до $3.10 \text{ \AA}$). Это изменение структуры влияет на магнитные свойства комплекса, что подтверждается данными ЯМР и квантово-химических расчётов. В главе также рассмотрено влияние природы растворителя на структуру серии ионных парамагнитных комплексов путём анализа ^1H , ^7Li , ^{23}Na спектров ЯМР. Несмотря на вполне ожидаемый вывод о том, что при увеличении полярности растворителя наблюдается удаление противоионов друг от друга, полученные результаты имеют методологическое значение – разработанный подход будет полезен для химиков при изучении структуры парамагнитных ионных пар в растворе. Также подобный подход был применен автором для анализа межмолекулярных взаимодействий для исследования механизма реакции Анри с участием асимметрических катализаторов на основе комплексов меди(II). Было показано, что хиральные комплексы меди(II) NNO-типа эффективно катализируют классическую реакцию конденсации о-нитробензальдегида с нитрометаном только в присутствии воды. Кроме того, ион меди(II) не участвует в прямой активации карбонильной группы альдегида кислотой Льюиса вопреки общепринятому мнению о катализе реакции Генри комплексом меди.

Диссертационная работа написана хорошим научно-литературным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы приведенными аналитическими вычислениями и численным моделированием.

Несмотря на общий высокий уровень работы, к ней имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Автор при обсуждении процессов сольватации (глава 5) не учитывает, что и вода, и метанол способны к специфическим взаимодействиям и по классификации Паркера относятся к протонным растворителям, а ацетонитрил – к диполярным апротонным. В ряду растворителей вода, метанол, ацетонитрил автор просматривает влияние лишь полярных взаимодействий, хотя из приведенных графиков на рис. 142 и 144, это неочевидно, поскольку четкой зависимости от полярности среды не наблюдается. К тому же, следует отметить, что функции обратной

диэлектрической проницаемости среды или Кирквуда, описывающие полярные электростатические взаимодействия, для исследуемых растворителей меняются крайне незначительно.

2. Аналогично различия в структуре комплекса 33 (увеличение длины связи Co-O) в метаноле по сравнению с твердой фазой автор пытается объяснить полярностью растворителя, не учитывая, что метанол является n- и протонодонорным растворителем.
3. Вызывает когнитивный дискомфорт утверждения по поводу влияния полярности среды на расстояние между противоионами в ионной паре (стр. 223-228). «В менее полярных метаноле и ацетонитриле катион Na^+ сильнее приближен к аниону» (стр. 223). «При понижении температуры расстояние Na-Co увеличивается. Это связано со снижением полярности растворителя при охлаждении» (стр. 224). «...для ацетонитрила полярность уменьшается при понижении температуры, что должно способствовать уменьшению среднего расстояния между противоионами...» (стр. 227).
4. Следует отметить, что сольватно-разделенные и сольватно-обобществленные ионные пары, по сути, есть одно и то же. В Википедии приведена классификация ионных пар, подтверждающая это заключение. Рисунки 145 и 148 не позволяют понять разницу в этих ионных парах.
5. В экспериментальной части отсутствует информация о методах получения исследуемых комплексов или кем они были предоставлены с соответствующими литературными ссылками, их физические константы и сведения об их чистоте. В описании ЯМР экспериментов не указана концентрация комплексов при измерениях. А это важно, поскольку, хорошо известно, что подобные соединения могут агрегировать в растворе, а обсуждение ведется как о мономолекулярных структурах.
6. В ряде рисунков со спектрами не указан растворитель. На рис. 90 не указан анион, а в комплексе 39 (рис. 97) нет ни заряда, ни противоиона.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают сути и основных выводов и не снижают высокую оценку диссертационной работы Павлова А.А.. Выполнен большой объем работы, получены новые, оригинальные и достоверные теоретические результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных

