

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Павлова Александра Александровича

«Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по

специальности 1.4.4 — физическая химия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) служит эффективным инструментом исследования структуры, свойств, динамики и химических связей молекул. Она широко используется во многих областях химии, физики, биологии и медицины, причем прежде всего для исследования диамагнитных соединений и их реакций. В то же время спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений к настоящему моменту все еще не нашла активного применения, что связано со сложностями регистрации и интерпретации данных, а также с отсутствием единой методологии анализа данных. Последние таят в себе ценную информацию о структуре, распределении спиновой плотности и магнитных свойствах соединений, в том числе парамагнитных комплексов, имеющие потенциальную практическую ценность для их использования в спинтронике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе. Таким образом, фундаментальной проблемой является развитие инструментария парамагнитной спектроскопии ЯМР и его использование для поиска новых практически значимых химических соединений.

Важный вклад в решение данной проблемы вносит работа Павлова Александра Александровича, которая посвящена систематическому изучению новых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов с целью выявления субстратов, обладающих перспективами практического использования в спинтронике, сенсорике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе. В своей работе Александр Александрович сконцентрировался на решении нескольких главных задач. Первая задача направлена на разработку теории приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), позволяющую, независимо от традиционных методов, определять магнитные и структурные характеристики комплексов $3d$ -переходных металлов. Вторая — на применение теории ППС для установления структуры, магнитных свойств и параметров магнитных взаимодействий в парамагнитных комплексах $3d$ -переходных металлов и выявления практически перспективных соединений в области спинтроники, медицинской диагностики и структурной биологии. Предваряя дальнейший полный анализ работы, можно сразу отметить, что с поставленными задачами Александр

Александрович справился блестяще. Результатом его работы стала разработка новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР и их квалифицированное применение в исследовании структуры и свойств комплексов переходных металлов и присущих им корреляций «структура-свойство». Разработанные теоретические модели анализа данных спектроскопии ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов открыли новые возможности использования метода ЯМР для поиска новых магнитно-активных функциональных материалов для спинтроники, сенсорики и другим областей. Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высочайшем уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области физической химии парамагнитных материалов, разработанные подходы способны служить эффективным инструментом поиска магнитных материалов с ценными, практически значимыми свойствами: высокими величинами барьера перемангничивания, большими значениями анизотропии тензора магнитной восприимчивости, способность претерпевать спиновые переходы.

Диссертация включает в себя следующие разделы: введение, обзор литературных данных о текущем состоянии развития спектроскопии ЯМР парамагнитных веществ, обсуждение собственных результатов автора, включающих исследование спинового состояния и спинового равновесия комплексов железа(II), кобальта(II) и железа(III) с использованием разработанных подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР, описание нового метода ППС и его использования в изучении строения и магнитных свойств комплексов $3d$ -переходных металлов, экспериментальная часть, выводы и список цитируемой литературы (349 источников).

Литературный обзор написан тщательно, хотя, возможно, излишне широко по тематикам охвата. Он включает в себя описание физических основ спектроскопии ЯМР парамагнитных веществ, а также основные эффекты, наблюдаемых в эксперименте: изменение магнитной восприимчивости образца, эффекты частичной ориентации, сверхтонкий сдвиг, ускорение ядерной релаксации. В обзоре также представлены современные подходы к изучению структур парамагнетиков с помощью спектроскопии ЯМР, обсуждаются методы исследования магнитных свойств, приведены принципы спектроскопии ЭПР и магнетометрии.

Крупным достижением работы является разработка теории приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), позволяющая, независимо от традиционных методов, определять магнитные и структурные характеристики комплексов $3d$ -переходных

металлов и выявлять парамагнитные комплексы $3d$ -переходных металлов, обладающих перспективами практического использования в спинтронике, сенсорике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе.

В ходе проведенного исследования Александром Александровичем получен целый ряд весомых результатов, в числе которых:

1. Разработка метода приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), основанного на анализе температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР. Показано, что данный метод может быть использован независимо от традиционных подходов для решения задач парамагнитной спектроскопии ЯМР комплексов $3d$ -переходных металлов: отнесения сигналов в спектрах; определения долей контактного и дипольного сдвигов; уточнения значений анизотропии тензора магнитной восприимчивости.

2. Квалифицированное и успешное применение метода парамагнитной спектроскопии ЯМР, позволившее автору установить спиновое состояние комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II). В работе была показана возможность применения разработанного метода для выявления комплексов со спиновыми переходами, анализа особенностей перехода и определения долей спиновых состояний.

3. Прецизионное определение параметров магнитных взаимодействий в комплексах $3d$ -переходных металлов с применением данных магнетометрии, спектроскопии ЯМР и ЭПР. Установлено, что для достоверного определения параметров магнитных взаимодействий необходимо одновременное использование экспериментальных данных нескольких методов.

4. Определение магнитных характеристик широкого ряда комплексов кобальта(II) путем моделирования значений химических сдвигов в спектрах ЯМР с учетом g -тензора электрона, параметров расщепления в нулевом поле и величины спин-орбитального взаимодействия.

5. Установление строения индивидуальных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе, в каталитических реакциях с их участием, анализ образования межмолекулярных связей и ионных пар с использованием разработанного автором инструментария парамагнитной спектроскопии ЯМР, который позволяет решать широкий круг структурных задач в растворе применительно к комплексам $3d$ -переходных металлов.

Павлов А.А. впервые описал метод приведенных парамагнитных сдвигов, основанный на анализе температурной зависимости химических сдвигов ЯМР, и показал, что новый метод можно использовать независимо от традиционных подходов для решения ряда задач парамагнитной спектроскопии ЯМР комплексов $3d$ -переходных металлов: отнесения сигналов в спектрах; определения вкладов контактного и дипольного сдвигов; уточнение величин анизотропии тензора магнитной восприимчивости.

В экспериментальной части представлены методики подготовки проб и измерений, регистрации спектров ЯМР, параметры сбора данных, описаны эксперименты определения магнитной восприимчивости раствора по методу Эванса, регистрации спектров ЭПР, регистрации спектров ТГц-ЭПР, регистрации данных магнитометрии и проведения квантовохимических расчетов.

Достоверность полученных в работе данных и методик не вызывает сомнений, все они достаточно подробно изложены в экспериментальной части и обсуждении результатов. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа и целого ряда других методов, умение анализировать массивы сложных экспериментальных данных.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 36 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликовано тезисы множества докладов на международных и российских конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена, без сомнения она является образцовой. Она является редчайшим примером исследовательских работ, в которых практически нет ни одного лишнего слова, а число опечаток ничтожно мало. Принципиальных замечаний по работе не имеется; по ней можно задать вопросы дискуссионного характера и отметить мелкие недочеты.

1. В работе большое внимание уделяется установлению соответствия между величинами химических сдвигов в спектрах ЯМР и параметрами электронной структуры парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов с учетом их геометрии и распределения спиновой плотности. Было показано, что спиновое состояние комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II) можно определить с помощью парамагнитной спектроскопии ЯМР. В случае комплексов с редокс-активными лигандами, возможно ли применение метода приведенных парамагнитных сдвигов для установления зарядового состояния иона переходного металла и его спинового состояния?

2. В работе имеется ряд опечаток и неточностей: обозначения гетеробиметаллических комплексов на стр. 76 и 77 « $\text{Ln}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{YpC}$ и $\text{Y}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{LnPc}$ », на стр. 86 «нитроксильных радикалов следует ожидаемая частота сигналов», на рис. 1 значение m_s для самого высокоэнергетического состояния электрона, взаимодействующего с ядром, и др.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают высокую научную значимость работы Павлова А.А. По совокупности полученных результатов ее можно характеризовать как новое направление, возникшее в результате систематического изучения магнетиков с использованием парамагнитной спектроскопии ЯМР. Полученные фундаментальные закономерности, разработанная теория приведенных парамагнитных сдвигов позволили, независимо от традиционных методов, определять магнитные и структурные характеристики комплексов $3d$ -переходных металлов. Практическую ценность работе придает выявление магнитных материалов, обладающих высокими величинами барьера перемангничивания, большими значениями анизотропии тензора магнитной восприимчивости, обладающих способностью претерпевать спиновые переходы, что обуславливает высокий потенциал их практического применения.

Диссертационная работа Павлова Александра Александровича «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов» 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 постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-

квалификационной работой, в которой решена крупная научная проблема анализа данных спектроскопии ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов. Разработанный Павловым А.А. метод приведенных парамагнитных сдвигов 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.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), доктор химических наук

Е.В. Третьяков

Подпись в.н.с., д.х.н. Третьякова Е.В. удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

16 мая 2025 года

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
Тел.: +7 499 137-29-44
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru