

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Павлова Александра Александровича на тему: «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов», представленной 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 для исследования молекулярной и электронной структуры комплексов 3d-металлов. Основное внимание уделено систематическому описанию температурных и структурных зависимостей химических сдвигов в спектрах ЯМР в парамагнитных системах, включая сложные высокоспиновые комплексы, комплексы со спиновым кроссовером и молекулярные магниты, что представляет безусловный интерес для широкого круга задач современной физической химии, молекулярного магнетизма и спектроскопии. Работа носит выражено междисциплинарный характер, объединяя новые подходы ЯМР-спектроскопии, магнитометрии и ЭПР-анализа, а также методы квантовой химии. В диссертации прослеживается чёткая экспериментальная направленность, но при этом автор не ограничивается интерпретацией спектров, а стремится получить полные структурно-магнитные характеристики соединений на основе сопоставления различных экспериментальных методик. Достоинством работы является также применение не только протонной, но и гетероядерной спектроскопией ЯМР (^{13}C , ^{23}Na) в парамагнитных условиях, что требует высокой экспериментальной квалификации и грамотной интерпретации данных.

Следует особо отметить развитие и обоснование автором подхода приведённых парамагнитных сдвигов (ППС), основанного на анализе температурной зависимости химических сдвигов, как независимого инструмента для количественного описания сверхтонких взаимодействий. Такой подход позволяет, в частности, оценивать вклады контактных и дипольных взаимодействий в наблюдаемые сдвиги без необходимости применения стандартных приближений или расчёта полного тензора взаимодействия методами квантовой химии. Этот подход дополняется данными ЭПР-спектроскопии и магнитометрии, что позволяет рассматривать

полученные результаты в более общем контексте магнитных свойств и спиновой структуры молекул. Несмотря на то, что автор концентрируется в основном на применении ЯМР в парамагнитных условиях, результаты работы представляют интерес и для специалистов, работающих в области магнитных измерений, ЭПР, молекулярного дизайна, а также разработки функциональных материалов с заданными электронными и магнитными свойствами. Это в полной мере относится и к области молекулярного магнетизма, где работа Павлова А.А. предлагает спектроскопически верифицированный инструментарий для анализа спиновых состояний, анизотропии и температурной эволюции молекулярных свойств.

Диссертация Павлова А.А. построена традиционным образом. Она включает введение, пять основных глав, раздел с формулировкой основных результатов и выводов, и список литературы. Общий объем работы составляет 291 страницу. Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором систематизированы сведения по парамагнитной ЯМР-спектроскопии, обсуждаются релаксационные механизмы, особенности интерпретации сдвигов в парамагнитных комплексах, а также приведён обзор современных подходов к определению структурно-магнитных параметров в $3d$ -комплексах. Список цитируемой литературы включает 349 наименований, значительная часть которых приходится на публикации последних десяти лет, в том числе работы в высокорейтинговых международных журналах.

Во второй главе диссертации изложены разработанные автором подходы к исследованию спиновых состояний и равновесий ионов $3d$ -переходных металлов в координационных соединениях с применением парамагнитной ЯМР-спектроскопии. Продемонстрирован подход к анализу химических сдвигов протонов, позволяющий количественно определять доли высоко- и низкоспиновых состояний в системах железа(II), кобальта(II) и железа(III). Используя данные ЯМР в сочетании с квантовохимическим моделированием контактных и дипольных вкладов в химический сдвиг, автору удалось достоверно интерпретировать температурные зависимости спектров и выделить вклад каждого спинового состояния. Особенно важным является то, что для кобальтовых комплексов, характеризующихся выраженной магнитной анизотропией, была разработана и успешно применена методика моделирования с учетом расщепления d -орбиталей и спин-орбитального взаимодействия. Полученные в работе

термодинамические параметры спинового равновесия, включая константы равновесия и энергию перехода между спиновыми состояниями, согласуются с независимыми данными методики Эванса и магнитометрии, что подтверждает надёжность предложенного подхода.

В третьей главе автором предложен и апробирован новый метод анализа спектров парамагнитного ЯМР — метод приведённых парамагнитных сдвигов (ППС), основанный на учёте температурной зависимости вклада сверхтонкого взаимодействия в химические сдвиги. Автор показывает, что температурные профили контактных и дипольных сдвигов различаются, что позволяет не только количественно выделять их, но и определять знак дипольного вклада. На примерах комплексов железа и кобальта метод продемонстрировал высокую эффективность в идентификации и соотнесении сигналов в сложных ЯМР-спектрах, а также в анализе магнитной анизотропии. Отдельно подчёркнута высокая чувствительность ППС-анализа в сравнении с квантовохимическими расчётами, что делает его ценным инструментом в исследовании электронного строения $3d$ -металлокомплексов.

В четвертой главе описано применение новых подходов парамагнитной ЯМР-спектроскопии для исследования магнитных свойств комплексов $3d$ -переходных металлов. В работе проведён подробный анализ возможностей данной методики при совместной обработке с данными ЭПР-спектроскопии и магнитометрии, что позволило с высокой точностью определять тензоры магнитной восприимчивости, g -факторы и параметры расщепления в нулевом поле. Особое внимание уделено проблеме избыточной параметризации при моделировании парамагнитных сдвигов и обсуждаются способы её устранения. Показано, что интеграция экспериментальных и теоретических подходов позволяет добиться значительного повышения надёжности получаемых магнитных характеристик. В качестве примера рассмотрено моделирование ЯМР-сдвигов для комплекса кобальта(II), продемонстрировавшее возможность воспроизведения экспериментальных данных с учётом магнитной анизотропии и спин-орбитального вклада.

В пятой главе диссертационной работы представлено применение парамагнитной ЯМР-спектроскопии для решения задач структурной химии комплексов переходных металлов в растворе. Автором продемонстрировано, что парамагнитные химические сдвиги могут быть использованы как чувствительный инструмент для выявления тонких изменений в

координационной сфере, природы лигандов и растворителя, а также равновесий между различными структурными и спиновыми формами.

В шестой главе описаны условия проведения экспериментов и пробоподготовки использованных для исследования комплексов переходных металлов. Приведены подробные сведения о применяемых методах: парамагнитная ЯМР-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), магнитометрия с использованием SQUID, а также методы элементного анализа и рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллов. Указаны типы использовавшихся спектрометров, температурные диапазоны, используемые растворители. Описаны особенности регистрации парамагнитных сдвигов и релаксационных характеристик, калибровка температурных режимов, выбор дейтерированных растворителей, концентрации образцов, особенности настройки радиочастотных импульсов и обработка спектров. Также подробно рассмотрены условия измерений ЭПР-спектров и магнетохимических характеристик.

Работа завершается разделом «Основные результаты и выводы», в котором обобщены ключевые научные положения, сформулированные по итогам каждого этапа исследования, а также приведённым списком использованных источников, отражающим широкий круг отечественной и зарубежной научной литературы по теме диссертационной работы.

Принимая во внимание используемые и развиваемые автором методы исследования, объекты исследования, обозначенные задачи и достигнутые результаты, можно заключить, что диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4 — физическая химия по пунктам 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»

Автор диссертации принимал определяющее участие в разработке и практическом внедрении новых методических подходов ЯМР-спектроскопии для исследования парамагнитных комплексов переходных металлов. Существенная часть экспериментальных данных получена и

проанализирована соискателем лично или при его непосредственном участии. Все основные выводы диссертационной работы обоснованы, подтверждены результатами измерений и обладают научной новизной и достоверностью. Результаты исследования опубликованы в 36 статьях, включая публикации в высокорейтинговых международных и российских журналах, а также неоднократно докладывались на конференциях различного уровня. Автореферат диссертации корректно и в полной мере отражает содержание и структуру представленной работы.

При прочтении работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. **Стр. 118.** Как можно интерпретировать поведение аппроксимирующей кривой (изменение тренда) в интервале температур 175 К и ниже на рисунке 46 Б и Г?
2. **Стр. 177.** В выражении (124), описывающем χ'' для комплекса 37, отсутствует явный вклад прямого релаксационного процесса. Уточните, учитывался ли он при моделировании.
3. **Стр. 153.** В разделе, где обсуждается систематическая ошибка DFT-расчетов, автор пишет: «...на примерах комплексов железа(II) 6, 29, 30 было показано, что DFT-расчеты имеют систематическую ошибку завышения контактного сдвига для протона в пара-положении пиридинового фрагмента». Возникает вопрос: имеются ли предположения о причинах систематического завышении контактного сдвига данного протона? Может ли это быть обусловлено эффектами сольватации? Желательно в ответе использовать изображение структуры, поясняющее, о каком конкретно протоне идет речь.

Кроме того, в работе встречаются опечатки, ошибки и ряд некорректных формулировок:

4. **Стр. 14.** Формулировка «*анизотропная ориентация молекул в растворе ввиду спиновой динамики электронов*» вызывает сомнение с точки зрения физического смысла. Следует уточнить, что ориентация обусловлена не «спиновой динамикой», а магнитной анизотропией молекул в статическом магнитном поле, как это далее и объясняется в разделе 1.1.2.
5. **Стр. 19.** Употребление выражения «*диамагнитные электроны*» некорректно.

6. **Стр. 30.** Формулировка «*время корреляции ядерной релаксации много меньше времени ядерной релаксации*» выглядит как тавтология. Имелось в виду, что времена корреляции флуктуирующих взаимодействий (например, дипольных и контактных) предполагаются малыми по сравнению с временами ядерной и электронной релаксации, что соответствует пределу Редфилда.
7. **Стр. 44.** Во фразе «*если она не ниже 20 М*» вероятно, допущена ошибка - речь идет о растворимости порядка 20 мМ, а не 20 моль/л.
8. **Стр. 46.** Предложения «*Одним из достоинств молекулярных термометров является их неразрушающий характер. Они не повреждают исследуемый объект и не требуют прямого контакта с ним. Это делает их особенно полезными для наблюдений в сложных и недоступных средах.*» перегружены и требуют переформулировки.
9. **Стр. 54.** Формулировка «*с высоким контрастом и сигнальным шумом*» некорректна. Правильнее: «*с высоким контрастом и высоким отношением сигнал/шум*».
10. **Стр. 57.** Фраза «*увеличить интенсивность сигнала в 15–25 раз*» вероятно, подразумевает улучшение отношения сигнал/шум, а не абсолютной интенсивности.
11. **Стр. 65.** В выражении «*спиновый момент является основным вкладом в общий орбитальный момент*» следует заменить «орбитальный момент» на «полный угловой момент».
12. **Стр. 71.** Фразу «*где J – квантовое число полного углового момента электрона*» лучше переформулировать: «*где J – квантовое число полного углового момента системы электронов*».
13. **Стр. 101.** Предложение ввести вторую шкалу для сопоставления температур и их обратных значений на рисунках 27 и 28. Это бы облегчило восприятие данных.
14. **Стр. 103.** В предложении «*Температуры такого перехода, оцененные на основе данных спектроскопии ЯМР, составляют 241 К, 256 К и 269 К для 2, 3 и 4 соответственно*» порядок температур не совпадает с представлением комплексов в таблице 4. Вероятно, в таблице допущена ошибка - перепутана нумерация комплексов 2 и 3.
15. **Стр. 157.** Спектроскопия ТГц-ЭПР работает в дальнем ИК-диапазоне (не ближнем).
16. **Стр. 160.** В предложении «*...переход между КД $S = \frac{1}{2} \leftrightarrow S = \frac{3}{2}$...*» следует заменить обозначения на $M_S = \pm\frac{1}{2}$ и $M_S = \pm\frac{3}{2}$, так как речь идет о

проекциях спина в крамеровских дублетах, а не о квантовом числе S . Подобные неточности встречаются и в других местах текста.

17. **Стр. 197.** В предложении «Увеличение χT с понижением температуры в диапазоне 3–100 К...», описывающем данные магнитометрии рисунка 120, вероятно допущена описка - скорее всего, имелось в виду «уменьшение χT ».
18. **Стр. 242.** В предложении «Спектры ЭПР X-диапазона измерялись в режиме непрерывной волны на спектрометре Bruker E500 ELEXSYS» предпочтительнее использовать более корректную формулировку «в стационарном режиме». Также в формулировке «Широкополосный сплиттер лучей 6 мкм, скорость вращения зеркала 40 кГц» вместо «сплиттер лучей» корректнее использовать «светоделитель», а под скоростью вращения зеркала, по-видимому, имеется в виду скорость перемещения зеркала интерферометра, выраженная в частоте интерференции гелий-неонового лазера.

Несмотря на указанные вопросы и замечания, следует отметить общую положительную оценку диссертационной 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 постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой впервые разработан и экспериментально обоснован универсальный метод количественного анализа парамагнитных сдвигов в ЯМР-спектрах (метод приведённых парамагнитных сдвигов, ППС), позволяющий независимо от квантовохимических расчетов определять магнитные и структурные характеристики парамагнитных комплексов переходных металлов в растворе. Автор впервые успешно интегрировал температурно-зависимую парамагнитную ЯМР-спектроскопию в семейство магнитных физико-химических методов (магнитометрия и спектроскопия ЭПР в различных частотных диапазонах), что привело к точному описанию спиновой структуры и магнитной анизотропии молекулярных комплексов. Данный подход позволяет решать задачи достоверного определения спиновых состояний, параметров расщепления в нулевом поле, g -факторов и тензоров

магнитной восприимчивости в растворах, включая исследование молекулярных магнитов, сенсоров и термочувствительных комплексов. Работу Павлова А.А. 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:

ведущий научный сотрудник лаборатории ЭПР спектроскопии

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

д.ф.-м.н.

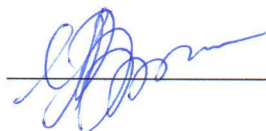


С.Л. Вебер

Подпись в.н.с., д.ф.-м.н. Вебера С.Л. заверяю:

ученый секретарь МТЦ СО РАН,

к.х.н.



Л.В. Яньшолё

22 мая 2025 года

Адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

Сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>

Телефон: +7 (383) 333-14-48

Адрес электронной почты: itc@tomo.nsc.ru

