

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ХФ РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.06.2025, протокол № 6
о присуждении Павлову Александру Александровичу ученой степени
доктора химических наук

Диссертация «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов» в виде рукописи по специальности 1.4.4 — физическая химия принята к защите 19 марта 2025 года (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.243.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина 4, приказом Рособнадзора № 105 н/к от 11 апреля 2012 года.

Соискатель **Павлов Александр Александрович** родился 01 сентября 1990 года, гражданин Российской Федерации. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Магнитные свойства и электронная структура парамагнитных клатрохелатов и псевдоклатрохелатов кобальта(II) в различных спиновых состояниях» по специальностям 02.00.04 — физическая химия и 02.00.08 — химия элементоорганических соединений защитил в 2015 году в диссертационном совете Д 002.250.01, созданном на базе Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. С 01 ноября 2012 года по 31 января 2016 года работал инженером-исследователем в лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). С 01 февраля 2016 года по 30 сентября 2018 года работал научным сотрудником в лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). С 01 октября 2018 года по 01 февраля 2023 года работал старшим научным сотрудником в лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). С 06 февраля 2023 года по 14 сентября 2023 года работал заведующим лабораторией «Испытания материалов» Центра национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)». С 15 сентября 2023 года по 17 января 2025 года работал директором Центра национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)». С 20 января 2025 года по 17 марта 2025 года работал заведующим лабораторией «Испытания

материалов» Центра национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)». С 18 марта 2025 года по 16 мая 2025 года работал старшим научным сотрудником лаборатории «Синтез мягкой материи» Научно-образовательного центра «Мягкая материя и физика флюидов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)». С 19 мая 2025 года по настоящее время работает заведующим центром «Цифровое материаловедение» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Диссертация выполнена в Центре национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

1. **Антипин Игорь Сергеевич**, гражданин Российской Федерации, член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный

исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

2. **Третьяков Евгений Викторович**, гражданин Российской Федерации, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, 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
3. **Вебер Сергей Леонидович**, гражданин Российской Федерации, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ЭПР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)**, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном главным научным сотрудником лаборатории исследования механизмов каталитических реакций ИК СО РАН, доктором химических наук, профессором **Талзи Евгением Павловичем** и утвержденном директором ИК СО РАН, академиком РАН, доктором химических наук, профессором **Бухтияровым Валерием Ивановичем**, указала, что:

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 неграмотная 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 $\chi_{\text{ром}}$ 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».

Соискатель имеет 117 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации — 36 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях — 36 работ, общим объемом 14 печатных листов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A., Belov A.S., Efimov N.N., Nehr Korn J., Ozerov M., Voloshin Y.Z., Nelyubina Y.V., Novikov V.V, A trigonal prismatic cobalt(II) complex as a single molecule magnet with a reduced contribution from quantum tunneling // ChemPhysChem. — 2019. — V. 20, № 8. — P. 1001–1005.

2. Diego R., Pavlov A.A., Darawsheh M., Aleshin D.Y., Nehr Korn J., Nelyubina Y.V., Roubeau O., Novikov V.V., Aromí G. Coordination $[\text{Co}^{\text{II}}_2]$ and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}]$ helicates showing slow magnetic relaxation // Inorganic Chemistry. — 2019. — V. 58, № 15. — P. 9562–9566.

3. Larionov V.A., Yashkina L.V., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Peregudov A.S., Pavlov A.A., Eremin D.B., Savel'yeva T.F., Maleev V.I., Belokon Y.N. Henry reaction revisited. Crucial role of water in an asymmetric Henry reaction catalyzed by chiral NNO-type copper(II) complexes // Inorganic Chemistry. — 2019. — V. 58, № 16. — P. 11051–11065.

4. Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Belova S.A., Zubavichus Y.V., Avdeeva V.V., Efimov N.N., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Solvent-induced encapsulation of cobalt(II) ion by a boron-capped tris-pyrazoloximate // Inorganic Chemistry. — 2020. — V. 59, № 9. — P. 5845–5853.

5. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S.V., Fedin M.V., Holldack K., Schnegg A., Novikov V.V. A synergy and struggle of EPR, magnetometry and NMR: a case study of magnetic interaction parameters in a six-coordinate cobalt(II) complex // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — V. 59, № 15. — P. 10746–10755.

6. Pavlov A.A., Novikov V.V., Nikovskiy I.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Aleshin D.Y. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — V. 24, № 2. — P. 1167–1173.

На автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный заведующим научно-технологическим центром «Платиновый центр ИОНХ РАН» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором **Вашуриным Артуром Сергеевичем**. Отзыв положительный. По тексту автореферата возникло следующее замечание:

- Некоторые положения могли бы быть усилены сопоставлением с альтернативными методами анализа магнитных взаимодействий, а также обсуждением ограничений применимости разработанного подхода к системам с более сложной электронной структурой.

2. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный младшим научным сотрудником лаборатории ЯМР-спектроскопии растворов и флюидов научно-исследовательского отдела №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, кандидатом химических наук **Беловым Константином Васильевичем**, и заведующим лабораторией ЯМР-спектроскопии растворов и флюидов

научно-исследовательского отдела №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, доктором физико-математических наук **Ходовым Ильей Анатольевичем**. Отзыв положительный. По тексту автореферата у авторов возникли следующие вопросы и замечания:

1) В автореферате заявлено, 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 перекрытия линий. Было бы полезно указать критерии надежности соотнесения и методы верификации (например, через спектры COSY/NOESY или DFT-пересчеты 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.?

3. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный ведущим научным сотрудником лаборатории карбоциклических соединений (№ 10) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской

академии наук, доктором химических наук **Бараниным Сергеем Викторовичем**. Отзыв положительный. При чтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1) Регистрация спектров ЯМР в широком температурном диапазоне может оказаться достаточно трудоемким экспериментом. Возможно ли применение метода приведенных парамагнитных сдвигов в случае ограниченности температурных данных?

2) Говоря о мономолекулярных магнитах, известно, что комплексы лантанидов являются более перспективным классом магнетиков, чем комплексы 3d-металлов. Будет ли метод приведенных парамагнитных сдвигов эффективен для комплексов лантанидов?

3) Подписи на некоторых рисунках слишком мелкие и трудноразличимые.

4) В нескольких местах наблюдается путаница в обозначениях, например, на рисунке 28 аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости обозначена $\Delta\chi_{ax}$, а в большинстве других мест — $\Delta\chi_{акс}$.

4. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный профессором кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», доктором химических наук **Буслаевой Татьяной Максимовной**. Отзыв положительный. При чтении автореферата у автора возникли следующие замечания:

1) Невольно возникает вопрос об универсальности предлагаемого метода приведенных парамагнитных сдвигов для исследования комплексов переходных металлов, который апробирован в работе только на комплексах железа и кобальта в определенных степенях окисления.

2) Бросается в глаза постоянно повторяющееся в общей части автореферата определение «новый подход», «новые практически значимые соединения» и т.п. Все «новое» обычно подтверждается патентами.

3) Выводы в работе написаны в очень общем виде, как констатация неких фактов и, на мой взгляд, над ними целесообразно еще поработать перед защитой диссертации.

5. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный ведущим научным сотрудником лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, член-корреспондентом РАН, доктором химических наук **Мартыновым Александром Германовичем**. Отзыв положительный. При чтении автореферата возникло замечание:

- Было бы интересно рассмотреть возможность применения метода приведенных парамагнитных сдвигов к комплексам лантанидов, для которых существует метод разложения на контактную и псевдоконтактную составляющие, основанный на формализме Блини.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что:

1. Официальный оппонент д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Антипин Игорь Сергеевич** является ведущим специалистом в области супрамолекулярной и координационной химии. В область его научных интересов входит химия комплексных соединений металлов, в том числе переходных 3d-металлов. Большой и разнообразный опыт, высокая научная квалификация Антипина И.С. позволяют ему всесторонне оценить представленную диссертационную работу.

2. Официальный оппонент д.х.н., чл.-корр. РАН **Третьяков Евгений Викторович** является широко известным специалистом в области парамагнитных химических соединений, магнитных материалов и магнитно-резонансной спектроскопии. В сферу рассматриваемых им задач входит выявление магнитно-структурных корреляций органических парамагнетиков и сопряженных полирадикалов, а также разработка методов получения магнетиков на молекулярной основе с использованием комплексов переходных металлов с органическими радикалами. Его работы по данным темам опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях. Несомненно, Третьяков Е.В. является экспертом в областях парамагнитных соединений и магнитного резонанса, который может по существу оценить диссертационную работу, представленную Павловым А.А.

3. Официальный оппонент д.ф.-м.н. **Вебер Сергей Леонидович** является ведущим специалистом в области спиновой динамики и спектроскопии магнитного резонанса. В настоящее время Вебер С.Л. работает над решением проблем методологии и химических приложений магнитного резонанса, занимается разработкой новых методов магнитного резонанса и мономолекулярных магнитов. Ряд задач, решенных Вебером С.Л., близко соприкасаются с вопросами, рассмотренными в диссертации Павлова А.А.

4. Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)** занимается проведением актуальных фундаментальных, поисковых и прикладных исследований в области катализа и физической химии на мировом уровне, координацией проектов полного цикла — от передовых фундаментальных научно-исследовательских работ до внедрения их результатов в реальный сектор

экономики. Основными направлениями исследований ИК СО РАН являются разработка катализаторов и процессов направленного тонкого органического синтеза продуктов малотоннажной органической химии и продуктов специального назначения; исследование каталитических и других химических процессов при помощи методов физической химии, в том числе спектроскопии ЯМР и ЭПР; исследования строения и свойств катализаторов, адсорбентов и сопутствующих функциональных материалов с использованием современных кинетических, адсорбционных, оптических, рентгеновских и магнитных методов и ряд других. Их высокая научная квалификация позволяет дать экспертную оценку представленной диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что в рассматриваемой работе диссертантом выявлены новые парамагнитные комплексы $3d$ -переходных металлов, обладающие перспективами практического использования в спинтронике, сенсорике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе. Разработана теория приведенных парамагнитных сдвигов, позволяющая независимо от традиционных методов определять магнитные и структурные характеристики новых комплексов $3d$ -переходных металлов. При помощи разработанных автором подходов установлено спиновое состояние широкого круга парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов, что помогло выявить ряд практически значимых химических соединений. В частности, показан первый пример комплекса железа(III) в N_6 -координационном окружении, обладающего спиновым переходом. Для новых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов установлены магнитные свойства и параметры магнитных взаимодействий (магнитная восприимчивость, g -тензор, тензор расщепления в нулевом поле, величина спин-орбитального взаимодействия и т.д.). В частности, выявлен комплекс кобальта(II), проявляющий

наибольшее значение аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости из известных комплексов $3d$ -переходных металлов, что позволяет рассматривать данный комплекс в качестве перспективного сдвигающего агента в МРТ. С помощью разработанных автором подходов определены строение и структура серии практически значимых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе.

Теоретическая значимость исследования состоит в разработке новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР, в исследовании с их помощью структуры и свойств различных комплексов переходных металлов, выявлению корреляций типа «структура-свойство». Впервые установлены структуры и свойства различных типов комплексов $3d$ -переходных металлов, включая основные классы перспективных молекулярных и гибридных материалов, таких как мономолекулярные магниты, спиновые переключатели и катализаторы. Разработанный метод приведенных парамагнитных сдвигов позволяет на независимой основе решать такие ключевые задачи ^1H ЯМР-спектроскопии, как отнесение сигналов в спектрах, определение величин контактного и дипольного вкладов в величину сверхтонкого сдвига, а также магнитных и структурных характеристик парамагнитного соединения. Эффективность разработанного метода доказана на широком круге соединений в случае, когда традиционные экспериментальные и теоретические подходы, такие как двумерная ^1H ЯМР-спектроскопия и квантовохимические расчеты, не являются информативными.

Практическая значимость работы. Разработанные теоретические модели анализа данных спектроскопии ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов значительно расширяют круг использования метода ЯМР для поиска новых функциональных предшественников материалов спинтроники, сенсорики, медицинской диагностики, структурной биологии и катализа. С помощью разработанного

инструментария выявлены парамагнитные соединения, ряд которых обладает потенциально значимыми свойствами с точки зрения их практического применения. В частности, новые мономолекулярные магниты с высокими величинами барьера перемагничивания могут стать основой устройств сверхплотного хранения информации и квантовых компьютеров. Комплексы, демонстрирующие рекордные значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости, являются перспективными для их использования в качестве парамагнитных меток в медицинской диагностике и структурной биологии. Комплексы, обладающие спиновым переходом, могут стать основой для создания новых молекулярных сенсоров температуры, а также информационных носителей нового поколения.

Оценка достоверности результатов исследования. Достоверность результатов обеспечивается глубокой теоретической обоснованностью разработанных методов и подходов, их апробацией на широком круге химических соединений, а также сравнением с экспериментальными данными традиционных физико-химических методов исследований. Достоверность основных выводов работы и их признание научным сообществом подтверждается публикацией результатов исследований в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, а также их представлением на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации ставил задачу, координировал и непосредственно принимал участие в проведении исследований и обсуждении результатов, представленных в диссертационной работе, а также в публикации этих результатов в научных изданиях высокого уровня. Эксперименты ЯМР выполнены автором лично, либо под его руководством. Спектры ЭПР зарегистрированы совместно с сотрудниками МТЦ СО РАН, Института

химической конверсии энергии (Германия) и Национальной лаборатории сильных магнитных полей (США). Регистрация данных магнитометрии выполнена совместно с сотрудниками ИОНХ РАН, Университета Манчестера (Великобритания) и Университета Барселоны (Испания). Квантовохимические расчеты проведены автором лично, либо под его руководством. Рентгеноструктурные исследования были проведены сотрудниками ИНЭОС РАН. Исследованные в работе комплексы были получены сотрудниками ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН и Университета Барселоны (Испания). Разработка методологии анализа экспериментальных и расчетных данных, а также их интерпретация выполнена автором лично.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и отвечает критерию внутреннего единства, что подтверждается последовательностью плана изложения, взаимосвязью между основными вопросами и непротиворечивостью результатов, рассматриваемых в диссертации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Можно ли подтвердить результаты соотнесения сигналов ЯМР, полученные с помощью разработанного метода приведенных парамагнитных сдвигов, при помощи селективного дейтерирования?

2. Каковы ограничения разработанного метода с учетом различных времен электронной спин-решеточной релаксации ионов 3d-переходных металлов?

Соискатель Павлов А.А. ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Результаты соотнесения сигналов ЯМР, полученные с помощью разработанного метода приведенных парамагнитных сдвигов можно

подтвердить при помощи селективного дейтерирования путем регистрации ^1H и ^2H спектров ЯМР дейтерированных аналогов.

2. Ограничения метода определяются разрешением сигналов в спектре ЯМР, которые зависят от времен ядерной релаксации. Как правило, времена ядерной релаксации обратно пропорциональны временам электронной релаксации. Поэтому разработанный метод применим для ионов $3d$ -переходных металлов, обладающих короткими временами электронной релаксации: кобальт(II), железо(II), железо(III), никель(II) и др.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных автором исследований парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов разработаны теоретические положения и получены экспериментальные данные, совокупность которых можно квалифицировать, как крупное научное достижение в области спектроскопии ЯМР, и принял решение присудить **Павлову Александру Александровичу** ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4 — физическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

за присуждение ученой степени — 27,

против присуждения ученой степени — нет,
недействительных бюллетеней — нет.

Председатель
диссертационного совета 24.1.243.02
доктор физико-математических наук



М.Г. Голубков

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук



С.Ю. Сарвадий

25 июня 2025 года