

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Алешина Дмитрия Юрьевича
**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С N-
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**, представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 – физическая химия

Развитие технологий, связанных с хранением информации высокой плотности и квантовых вычислений, является *актуальной* задачей, решаемой на стыке химических и физических наук. С этой точки зрения мономолекулярный магнетизм координационных соединений переходных металлов рассматривается как одно из наиболее интересных проявлений магнитной бистабильности, поскольку на основе таких соединений прогнозируется создание устройств хранения и обработки информации на молекулярном уровне. Другой класс бистабильных соединений, способных переключаться между высоко- и низкоспиновыми состояниями под действием внешних факторов, привлекает внимание с точки зрения создания электронных устройств, сенсоров, моделей природных каталитических систем и т.п.

Сложное взаимосвязанное влияние структурных, электронных и супрамолекулярных факторов на поведение молекулярных магнитов и соединений со спиновым переходом определяет необходимость привлечения максимально широкого круга физико-химических методов анализа для изучения этих объектов. Некоторые из этих методов, такие как ЯМР, являются общедоступными, однако в связи со сложностями интерпретации спектров парамагнитных соединений они все еще остаются малоприменимыми. В то же время, доступность ресурсов для ЭПР, а также dc- и ac-магнитометрии все еще сравнительно низка, а проведение измерений ЭПР в терагерцовом диапазоне относится к уникальным исследованиям на установках класса MegaScience. Квантово-химические методы очень чувствительны к уровню расчетов и требовательны к вычислительным мощностям.

В связи с этим, *целью* диссертационного исследования Алешина Дмитрия Юрьевича являлось развитие подходов спектроскопии ЯМР для получения надежной информации об электронном строении и свойствах мономолекулярных магнитов и соединений со спиновым переходом, в частности, за счет разработки подходов к отнесению спектров парамагнитных комплексов, для которых не применимы стандартные для органической химии представления об электронных эффектах заместителей. *Объектами* исследования стали парамагнитные комплексы железа и кобальта с N-гетероциклическими лигандами, для которых ранее был накоплен большой массив экспериментальных данных, полученных другими методами изучения магнитных свойств.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, содержащего 108 ссылок, а также приложений со спектральными данными. *Обзор литературы* содержит сведения, необходимые для постановки задачи и выбора методологии исследования. *Обсуждение результатов* систематизирует данные, полученные при изучении нескольких представителей молекулярных магнитов и соединений, претерпевающих спиновый переход.

В *разделе 3.1* рассмотрено применение спектроскопии ЯМР к мооядерным комплексам железа(II) с бис(пиразолил)пиридиновыми лигандами, претерпевающим спиновый переход из низко- в высокоспиновое состояние при понижении температуры. Предложен подход к расчету термодинамических параметров спиновых переходов путем минимизации расхождения между массивами расчетных и экспериментальных данных ЯМР при переменной температуре. При этом термодинамические параметры спиновых переходов, полученные из классических спектров ЯМР, близки к результатам, полученным с использованием метода Эванса, корректность применения которого существенно ограничена особенностями пробоподготовки.

В *разделе 3.2* рассмотрено применение ЯМР к биядерным геликатам на основе ионов железа(II) и бис(пиридил-пиразолил)бензольных лигандов. Для этих комплексов впервые наблюдалось явление двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии в растворе. Промежуточные скорости химического обмена между спиновыми состояниями при таком переходе делают соответствующие комплексы перспективными компонентами ячеек квантовых клеточных автоматов.

В *разделе 3.3* рассмотрено применение ЯМР к молекулярному магнетику – клатрохелату кобальта(II), что позволило наиболее точно оценить структуру нижних электронных уровней комплекса. Предложенный подход может быть использован для более надежного описания электронной структуры комплексов с ионами металлов, отличающимися большим расщепления в нулевом поле, что в свою очередь может быть использовано для выявления наиболее перспективных кандидатов для дальнейшего высокоуровневого исследования молекулярного магнетизма.

В *разделе 3.4* данный подход применен для интерпретации данных ЯМР и dc-магнитометрии биядерного геликата на основе ионов кобальта(II) и бис(пиридил-пиразолил)бензольных лигандов. Это позволило обнаружить значительную ромбичность системы, что в свою очередь объяснило уменьшение Орбаховского вклада в релаксацию намагниченности, измеренную методом ас-магнитометрии

В *разделе 3.5* приведена разработанная автором методика анализа спектров ЯМР парамагнитных соединений с использованием приведенных магнитных сдвигов. Эта оригинальная методика позволяет отделить изотропную составляющую парамагнитного сдвига – контактный вклад от несущей структурную и магнитную информацию псевдоконтактной составляющей. Данный метод разделения составляющих не требует применения квантово-химических расчетов для определения спиновой плотности на органических лигандах, он основан исключительно на данных спектроскопии ЯМР, благодаря

чему возможно отнесение сигналов в спектрах, недоступное при использовании классических подходов.

В итоге, проведенное исследование стало ярким примером того, как спектроскопия ЯМР может превращаться из рутинного метода исследования органических и координационных соединений в источник ценной информации об электронной структуре таких соединений.

В *экспериментальной части* приведено описание использованных подходов и оборудования, спектры изученных комплексов даны в приложениях.

Совокупность полученных результатов определяет *научную новизну*, а также *теоретическую* и *практическую значимость* работы. Автором сформулированы *выводы*, обобщающие полученные результаты. Обозначены *перспективы дальнейшей разработки темы диссертации*.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации *опубликованы* пять статей в ведущих высокорейтинговых международных изданиях, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК (ChemPhysChem, Inorg, Chem. – 2 шт., Angew. Chem. Int. Ed., Phys. Chem. Chem. Phys.), а также трое тезисов докладов в материалах профильных конференций.

Работа соответствует *паспорту специальности* 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1 и 12 в части компьютерного моделирования данных об электронной структуре.

Работа написана грамотным языком, при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания:

-В экспериментальной части не указаны источники исследуемых объектов, имеются лишь благодарности коллегам, предоставившим образцы для исследований, без указания ссылок на конкретные синтетические работы.

-Многие аспекты работы описаны излишне лаконично, поскольку для автора они уже очевидны, но для желающих осваивать новые методы анализа спектров парамагнитных комплексов это может стать препятствием. Так, стоило бы привести пошаговые алгоритмы применения метода приведенных парамагнитных сдвигов.

-Аналогичное замечание касается крайне сжатой информации об использованных квантово-химических расчетах. Так, в экспериментальной части на стр. 110 говорится, что функционал PBE0 и базис def2-TZVP были использованы для расчета величин контактного вклада по формуле (21), которая на самом деле показывает, что положение сигнала резонанса в спектре парамагнитного комплекса определяется суммой диа- и парамагнитных составляющих, одной из которых и является контактный вклад. Следовало бы описать методологию расчетов.

-В таблице 10 на стр. 103 сказано, что для расчета химических сдвигов был использован функционал B3LYP, а также применялись и другие функционалы, название которых вообще не приводится. Из текста не сразу становится понятно, что эти данные являются результатами, опубликованными в статье других авторов. Отмечу также что краткий обзор достижений квантовой химии в расчетах, связанных с молекулярным магнетизмом, мог бы быть представлен в литературном обзоре, тем более что автор применяет расчетные методы в работе.

-Было бы интересно сопоставить применимость метода приведенных сдвигов к комплексам лантанидов, для которых существует метод разложения на контактную и псевдоконтактную составляющие, основанный на формализме Блини. Этот вопрос может рассматриваться как пожелание для дальнейшего развития предложенного метода.

-В работе имеется некоторое количество неудачных выражений, среди которых регулярно встречаются «растворы ацетонитрила-d₃» и прочих растворителей. Правильнее было бы говорить о растворах веществ в ацетонитриле и т.п.

Все сделанные замечания не умаляют достоинств проведенной работы и не снижают приятного впечатления от комплексного мультидисциплинарного подхода, примененного к весьма сложным объектам исследования.

Таким образом, диссертационная работа Алешина Д.Ю. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, поскольку в ней решена научная задача создания подходов к использованию спектроскопии ЯМР для анализа структуры и свойств молекулярных магнетиков и соединений, проявляющих спиновый переход. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук, профессор РАН



Мартынов А.Г.

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: martynov@phycbe.ac.ru

Тел. +7(903)174-62-45

Подпись руки Мартынова А.Г. заверяю

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н.

01 июня 2023 г.



Варшавская И.Г.