

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Алешина Дмитрия Юрьевича
«СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С
N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 - Физическая химия

Дизайн молекулярных структур, электронные свойства которых можно контролировать путем внешнего воздействия, представляет большой интерес для создания молекулярных переключателей, запоминающих устройств и т.п. В зависимости от того, какие функциональные группы интегрированы в единую систему, и какова природа связывающего их линкера, меняются свойства (или функциональная направленность) молекулярной системы и выбор типа внешнего (управляющего) воздействия. Для систем с открытой оболочкой одним из важнейших направлений их практического использования является создание магнетиков на молекулярной основе.

Есть два крупных направления в области молекулярного дизайна магнетиков: создание соединений, способных переходить в магнитно-упорядоченное состояние, в том числе на уровне одной молекулы, иона или цепи, либо претерпевающих структурные перестройки под воздействием внешних факторов (изменение температуры, облучение, вариация давления и др.), в силу чего происходит изменение магнитной восприимчивости образца. Исследование магнетиков на молекулярной основе требует применения широкого ряда инструментальных методов, в том числе специфических, дающих информацию о магнитной восприимчивости образца в широком температурном диапазоне, таких как магнитометрия и спектроскопия ЭПР.

Достаточно ограниченное использование для изучения магнетиков на молекулярной основе находит спектроскопия ЯМР. Вместе с тем этот метод способен как дополнить, так и служить более доступной альтернативой описанным выше методам. Так, спектроскопия ЯМР полезна для изучения комплексов кобальта(II), которые отличаются коротким временем электронной релаксации, вследствие чего дают хорошо разрешенные спектры ЯМР. Стандартным подходом спектроскопии ЯМР при изучении спинового перехода в растворе является метод Эванса, позволяющий измерять магнитную восприимчивость раствора парамагнитного соединения при сравнении химического сдвига инертного вещества (например, ТМС) в таком растворе с раствором,

в котором исследуемое парамагнитное соединение отсутствует. Вместе с тем, потенциал спектроскопии ЯМР для исследования магнетиков на молекулярной основе еще далеко не исчерпан. В этой связи разработка новых подходов применения спектроскопии ЯМР для изучения этого класса магнитных объектов остается **актуальной**.

В ходе диссертационного исследования Алешин Дмитрий Юрьевич поставил перед собой цель, предполагающую развитие новых и адаптацию существующих подходов спектроскопии ЯМР для получения ценной информации об электронном строении и магнитных характеристиках мономолекулярных магнитов и соединений со спиновыми переходами на основе парамагнитных комплексов железа и кобальта с N-гетероциклическими лигандами. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в том числе:

- развитие методов спектроскопии ЯМР для однозначного определения термодинамических параметров спинового перехода в моноядерных комплексах железа(II);
- создание методологии анализа химических сдвигов в спектрах ЯМР для описания многоступенчатых спиновых переходов в биядерных комплексах железа(II);
- разработка моделей, учитывающих расщепление кристаллическим полем, для описания свойств МММ на основе комплексов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР;
- поиск методов разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг на основе экспериментально измеряемых зависимостей химического сдвига в спектрах ЯМР от температуры.

С поставленными задачами Дмитрий Юрьевич справился блестяще, фактически, подняв на новый уровень понимание возможностей спектроскопии ЯМР в исследовании магнетиков на молекулярной основе различного типа. Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высочайшем уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области молекулярного магнетизма, они вносят существенный вклад в методологию построения магнитно-структурных корреляций.

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, состоящее из пяти разделов, экспериментальная часть, затем следуют выводы, список цитируемой литературы, список публикаций автора по теме диссертации, список сокращений и условных обозначений и приложение. Общий объем диссертации 150 страниц с приложением, список цитируемой литературы содержит 108 наименований.

Литературный обзор посвящен мономолекулярным магнитам и соединениям со спиновыми переходами. В обзоре рассмотрены основы применения различных физико-химических методов, включая современные подходы спектроскопии ЯМР, для определения электронной структуры и магнитных свойств таких соединений, обсуждаются преимущества и недостатки метода Эванса и анализа температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР для определения термодинамических параметров спинового перехода.

Основная часть диссертационной работы Дмитрия Юрьевича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных в диссертации задач. Автором работы впервые проведено крупное систематическое исследование, в результате которого предложен новый подход к анализу результатов численного моделирования зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР от температуры, позволяющий однозначным образом определить термодинамические параметры спинового перехода комплексов железа(II) в растворе. С использованием спектроскопии ЯМР обнаружен первый пример спинового перехода с нарушением симметрии в ряду биядерных комплексов железа(II).

В работе впервые применена Модель Гриффита-Фиггиса для анализа данных спектроскопии ЯМР для мономолекулярных магнитов на основе комплексов кобальта(II), что позволило поднять уровень точности в описании их электронной структуры, предопределяющей магнитные характеристики соединений.

Автором разработан экспериментальный метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг. Данный метод позволяет однозначным образом соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений. Кроме того, с его помощью можно точно определить анизотропию магнитной восприимчивости на основе экспериментальных данных, что открывает новые возможности в изучении магнитных свойств мономолекулярных магнитов.

Работа Дмитрия Юрьевича вносит заметный вклад в развитие дизайна магнетиков на молекулярной основе, она открывает возможность квалифицированного использования спектроскопии ЯМР в изучении магнитных материалов в растворе и выявлении магнитно-структурных корреляций.

Нужно сказать, что достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подробно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское использование спектральных методов,

рентгеноструктурного анализа, магнетометрии, умением анализировать большие массивы сложных экспериментальных данных в области магнетохимии.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликовано тезисы 3 докладов на российских и международных 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; количество опечаток в ней не велико, также как и неудачных выражений. Существенных замечаний по диссертации нет, за исключением отмеченных ниже недочетов, не влияющих на общую высокую оценку работы.

1. Термин “парамагнитная спектроскопия ЯМР” не точен; лучше его заменить на “спектроскопия ЯМР парамагнитных веществ” или вообще опустить слово “парамагнитная”. На стр. 51 диссертации выражение “ δ_{dia} – химический сдвиг для низкоспинового состояния (хорошо приближается химическим сдвигом соответствующего ядра в свободном лиганде)” можно изложить так: “ δ_{dia} – химический сдвиг для низкоспинового состояния, в качестве которого может быть использован таковой соответствующего ядра в свободном лиганде.”

2. В ходе Зеемановского взаимодействия более низкой по энергии оказываются состояния с $m_S = -1/2$, а не состояния с $m_S = 1/2$, как показано на рисунке 19 на стр. 33. На другом рисунке, номер 22, на стр. 41 также имеется неточность в значении m_S наибольшего по энергии состояния для электрона ($S = 1/2$), взаимодействующего с ядром ($I = 1/2$).

3. Автором в работе предложен новый подход к анализу данных спектров ЯМР комплексов металлов со спиновыми переходами. Данный подход высокоценен для разработки соединений, испытывающих спиновый переход в растворе, что позволяет создавать сенсоры, например, на температуру и гидростатическое давление в жидких системах. Что касается использования данных о свойствах комплексов в растворе, то можно ли их использовать “для создания элементов устройств молекулярной электроники и спинтроники”? Ведь такие системы реализуются в твердофазном

исполнении: в виде материалов или же специальных гибридных систем, таких как отдельные молекулы комплексов со спиновыми переходами на поверхности или между электродами?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Алешина Дмитрия Юрьевича «СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ» полностью соответствует современным требованиям ВАК России. Данная работа, выполненная в области физической химии, внесла существенный вклад в разработку новых и адаптации существующих подходов спектроскопии ЯМР для изучения мономолекулярных магнитов и соединений со спиновым переходом на основе парамагнитных комплексов железа и кобальта с N-гетероциклическими лигандами. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в пунктах 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции, а ее автор Алешин Дмитрий Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
e-mail: ikk@ioc.ac.ru



И. К. Коршевец

19 мая 2023 г.