

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор



М.В.Федин

«29» мая 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию 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

Синтез и изучение свойств магнитоактивных соединений является одной из перспективных интенсивно развивающихся областей современной химии. Новые парамагнитные вещества характеризуются методами магнитной восприимчивости и магнитного резонанса, исследуется их способность к термически- и светоиндуцированным переходам, изучаются их релаксационные характеристики. Такие исследования позволяют оценить как степень перспективности вновь синтезированных соединений в области фундаментального молекулярного магнетизма, так и их применимость для решения существующих прикладных задач.

Среди всего многообразия магнитоактивных соединений, пожалуй, наибольшее внимание исследователей привлекают соединения со спиновым переходом и мономолекулярные магниты. Первые представляют собой

комплексы с ионами $3d$ -переходных металлов в конфигурации $d^4 - d^7$, у которых существуют два близко лежащих по энергии электронных состояния с разным спиновым числом. Внешним воздействием, при котором между ними возможен переход, чаще всего является изменение температуры, но им может быть и изменение давления, кислотности среды или облучение светом. В свою очередь мономолекулярные магниты (МММ) привлекают внимание как потенциальные элементы высокоплотной магнитной памяти, как элементы квантовых вычислений и спинтроники. В последние годы химикам удалось синтезировать МММ комплексы на основе ионов переходных металлов с основными характеристиками, сравнимыми с МММ на основе лантаноидов. Зачастую, дополнительными преимуществами таких комплексов является их меньший размер, высокая химическая стабильность и низкая токсичность. Изучение таких систем представляет собой одно из перспективных направлений, вносящих важный вклад в решение проблем в области химии молекулярных магнетиков.

Диссертационная работа Д.Ю. Алешина посвящена развитию новых и адаптации существующих подходов спектроскопии ЯМР для получения надежной информации об электронном строении и свойствах молекулярных переключателей: мономолекулярных магнитов и соединений со спиновым переходом – на основе парамагнитных комплексов железа и кобальта с N -гетероциклическими лигандами. Важно подчеркнуть **высокую актуальность научной задачи диссертации**, связанную с развитием нового подхода к анализу спектров ЯМР магнитоактивных веществ, что позволяет точно определить термодинамические параметры спинового перехода, важные для дизайна молекулярных переключателей на основе комплексов железа(II), а также проводить быстрый предварительный анализ новых химических соединений, перспективных в области молекулярных магнитных устройств хранения и обработки информации. Отдельно стоит подчеркнуть развитый в работе экспериментальный метод разделения контактного и

псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг значительно упрощает анализ спектров ЯМР парамагнитных соединений.

Выбранная тема исследования сформулирована во **введении** и подкреплена **литературным обзором**, где Алешин Д.Ю. рассмотрел явление мономолекулярного магнетизма на примере полиядерных соединений, а также одноионных соединений на базе 3d- и 4f-элементов. Также им были рассмотрены основы явления спинового кроссовера с детальным рассмотрением влияния нековалентных и ковалентных взаимодействий на спиновое равновесие. Далее в литературном обзоре изложены основы применения различных физико-химических методов, включая современные подходы спектроскопии ЯМР, для определения электронной структуры и магнитных свойств парамагнитных соединений. Сопоставлены преимущества и недостатки традиционного метода Эванса и анализа температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР для определения термодинамических параметров спинового перехода. Литературный обзор резюмируется выводами.

В третьей главе излагаются основные результаты и приводится их обсуждение. В разделе 3.1 методом ЯМР исследуется спиновый переход в моноядерных комплексах железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Для оценки термодинамических параметров спинового перехода при численном моделировании температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР предложено использовать анализ поверхностей расхождения, представляющих собой суммы квадратов разницы экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов, в зависимости от температуры и энтальпии спинового перехода, что позволило надежно оценить термодинамические параметры такого перехода в растворе целой серии гомо- и гетеролептических комплексов железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами с тетрафторборат- и трифлат-анионами. В разделе 3.2 впервые методом ЯМР был исследован двухступенчатый спиновый переход в биядерном комплексе железа(II) с 1,3-бис[1-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-

ил]бензолом. Была определена температура первой ступени магнитного перехода из симметричной формы [BC-BC] в несимметричную [BC-NC]/[NC-BC]. Продемонстрировано красивое явление нивелирование обменного уширения для симметрично расположенных относительно двух ионов металла в комплексе $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{NaI}$ протонов. Раздел 3.3 посвящен исследованию методом ЯМР магнитной анизотропии мономолекулярных магнитов на основе клатрохелата кобальта(II). Выполнено детальное сравнение модели спинового гамильтониана, включающего член расщепления в нулевом магнитном поле, и модели Гриффита-Фиггиса, которая в данном случае учитывала непогашенный орбитальный момент при тригональном искажении триплетного состояния в октаэдрических комплексах кобальта(II). Показано, что модель Гриффита-Фиггиса более точно описывает поведение анизотропии магнитной восприимчивости комплексов кобальта(II) на основе данных спектроскопии ЯМР. Аналогичный подход в разделе 3.4, но с применением таких дополнительных методов как ЭПР и магнитометрия, был использован для анализа магнитных характеристик мономолекулярного магнита на основе биядерного комплекса кобальта(II) с 1,3-бис[1-(пирилин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом. Было показано, что использование модели Гриффита-Фиггиса позволяет корректно воспроизвести данные ЯМР спектроскопии и DC-магнитометрии для комплексов с ионом кобальта(II) в координационном окружении, промежуточном между тригональной призмой и антипризмой, в отличие от классического формализма спинового гамильтониана с членом расщепления в нулевом магнитном поле. Раздел 3.5 посвящен развитию метода приведенных парамагнитных сдвигов, в рамках которого методом ЯМР стало возможно отделить контактный вклад в парамагнитный сдвиг от псевдоконтактного, который напрямую связан со структурой и магнитными свойствами исследуемого соединения.

В главе 4 описаны методики получения и обработки экспериментальных данных спектроскопии ЯМР, ЭПР и магнитометрии, а также детали квантовохимических расчетов.

В пятой главе излагаются выводы и перспективы дальнейшей разработки темы. Далее приводится список литературы, список публикаций автора по теме диссертации, список сокращений и условных обозначений и приложение со спектрами ЯМР и их первичным анализом.

К наиболее интересным и значимым с научной и практической точек зрения результатам, полученным в диссертационной работе, следует отнести следующее:

1. Предложен новый подход к численному моделированию спектров ЯМР, который позволяет определить термодинамические параметры спиновых переходов в растворах комплексов переходных металлов.

2. Обнаружен первый случай двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии в растворе биядерных комплексов железа(II), оценены термодинамические и кинетические параметры перехода.

3. С использованием парамагнитной спектроскопии ЯМР, магнитометрии и спектроскопии ЭПР обнаружены два новых мономолекулярных магнита с ионом кобальта(II) в разных координационных окружениях, показано влияние геометрии на магнетизм.

4. Впервые предложена модель Гриффита-Фиггиса для описания спектров ЯМР мономолекулярных магнитов с ионом кобальта(II), что позволило корректно учесть влияние орбитального момента иона на анизотропию магнитной восприимчивости.

5. Разработан метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг, который позволяет надежно определить анизотропию магнитной восприимчивости и соотнести сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений.

Диссертационная работа содержит минимальное количество опечаток, материал изложен лаконично и понятно. Однако, ряд предложений

целесообразно написать иначе с целью более четкого изложения доносимого смысла. В пример можно привести следующие отрывки из текста диссертации:

(1) Страница 21. «При этом гамильтониан (4) не способен описать расщепление уровней с учетом ковалентности, в то время как его хорошо описывает модель точечных зарядов, которая, однако, неприменима в данном случае.»

(2) Страница 26. «Орбитальная картина, соответствующая такому механизму, соответствует распариванию электронов на высшей занятой орбитали и их переносом на низшую свободную.»

(3) Страница 36 - 37. «Последняя представляется двумя компонентами, соответствующими реальной части χ' (синфазная) и мнимой χ'' (противофазная).»

(4) Страница 38. «Из него непосредственно следует, что в средах с различной магнитной восприимчивостью магнитные ядра одного и того же соединения будут взаимодействовать с полем различной величины.»

Ознакомление с материалами диссертационного исследования не вызывает замечаний по его существу. Диссертация Алешина Д.Ю. **выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены важные с фундаментальной точки зрения и полезные для практики данные по физико-химическим, структурным и магнитным характеристикам координационных соединений железа и кобальта с N-гетероциклическими лигандами.

Избранный автором подход к постановке эксперимента хорошо обоснован, корректен и согласуется с тенденциями и современными требованиями к исследованию подобных объектов, что обеспечивает **высокую достоверность полученных в работе результатов.** Автором

выполнен большой объем анализов, физико-химических измерений, расчетов, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. По теме диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 3 тезиса докладов. Материалы работы докладывались на международных и всероссийских конференциях с международным участием.

Диссертация хорошо оформлена и написана ясным языком. Формулировка и содержание выводов соответствует главным достижениям диссертации. **Автореферат аккуратно оформлен, полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.**

Результаты диссертации могут быть использованы для дальнейшего исследования координационных соединений в качестве практически применимых молекулярных магнетиков и в методологических целях в научных и образовательных учреждениях (МТЦ СО РАН, химический и физический факультет МГУ, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИФХЭ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Диссертационная работа **Алешина Дмитрия Юрьевича** соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия по пунктам п1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, п5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. По своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, объему выполненных исследований диссертационная работа

полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Д.Ю. Алешин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Диссертационная работа Д.Ю. Алешина была заслушана на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 18 мая 2023 года, отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на ученом совете МТЦ СО РАН (протокол № 6 от 29.05.2023 г.).

Отзыв составил старший научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН),

д.ф.-м.н. Вебер Сергей Леонидович
телефон: +7 (383) 333-14-60
sergey.veber@tomo.nsc.ru



29.05.2023 г.

Подпись С.Л. Вебера заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН к.х.н.



Яньшолё Л. В.

29.05.2023

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), 630090 Россия, г. Новосибирск, Институтская, 3а

e-mail: itc@tomo.nsc.ru

телефон: +7 (383) 333-14-48