



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН

Чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«27» марта 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

**Диссертационная работа** «Спектроскопия ЯМР для анализа электронной структуры и магнитных свойств комплексов кобальта и железа с N-гетероциклическими лигандами» **выполнена** Алешиным Дмитрием Юрьевичем в лаборатории Ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. При подготовке и выполнении работы Алешин Д.Ю. работал в должности младшего научного сотрудника в лаборатории Ядерного магнитного резонанса в ИНЭОС РАН в период с 2018 по 2023 год, а также обучался в очной аспирантуре ИНЭОС РАН с 2021 по 2023 год.

Алешин Д. Ю. окончил в 2021 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию «Химик. Преподаватель химии».

**Научный руководитель:** Павлов Александр Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Центр исследования строения молекул» ИНЭОС РАН.

Диссертационная работа была представлена на научном коллоквиуме лаборатории «Центр исследования строения молекул» при участии трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

**В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:**

– д.х.н., зав.лаб., проф. Волошин Я.С.: Как большая ромбичность в биядерном комплексе кобальта(II) влияет на поведение магнитной релаксации?

Ответ: В первую очередь, из-за возникновения поперечных компонент магнитной восприимчивости, что влияет на степень смешивание низколежащий уровней и приводит к уменьшению термического пути магнитной релаксации. Это также подтверждали данные магнитометрии в переменном поле.

– к.х.н., н.с. Алиев Т.М.: Каким образом может происходить обмен между спиновыми состояниями в полиядерных комплексах и как это будет проявляться в спектрах ЯМР?

Ответ: Для изученных биядерных комплексов возможно четыре спиновых состояния. В общем случае для полиядерного комплекса количество состояний будет расти как два в степени количества ионов металла. Соответственно при заданных температурах будет наблюдаться лишь часть обменных процессов между всеми состояниями, которые и будут определять уширение сигналов в спектрах ЯМР. Тем не менее, если в исследуемом соединении будут симметричные относительно ионов металла ядра, то это позволил избежать обменного уширения в спектрах ЯМР и определить возможные равновесия в системе.

– д.х.н., зав.лаб. Нелюбина Ю.В.: С чем связано большое отличие энтальпии и энтропии спинового перехода у комплекса железа(II) с трет-бутильным лигандом?

Ответ: Данная ошибка связана как с экспериментальными погрешностями измерений магнитной восприимчивости методом Эванса, небольшими отклонениями химического сдвига от закона Кюри и наличием примесей парамагнитной природы в образце. Тем не менее, как видно из таблицы, температура полуперехода, полученная при анализе температурной зависимости химических сдвигов, хорошо соотносится с данными метода Эванса.



**По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:**

Диссертационная работа Алешина Д. Ю. имеет важное теоретическое и практическое значение в области физической химии и направлена на развитие новых и адаптацию 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. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Интерпретация данных не вызывает каких-либо противоречий. Выводы по работе являются четко сформулированными и обоснованными, а их достоверность не подлежит сомнениям.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задачи, анализе литературных данных, регистрации спектров ЯМР, проведении квантово-химических расчетов, обработке данных спектроскопии ЭПР и магнитометрии, интерпретации, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы.

**Научная новизна и практическая значимость.** Предложен новый подход к анализу результатов численного моделирования зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР от температуры, который позволяет однозначным образом определить термодинамические параметры спинового перехода, необходимые для успешного дизайна молекулярных переключателей на основе комплексов железа(II).

При помощи спектроскопии ЯМР обнаружен первый пример спинового перехода с нарушением симметрии в растворе биядерных комплексов железа(II), которые могут использоваться в качестве «строительных блоков» для создания устройств обработки информации (ячеек квантового точечного автомата). Обнаруженный эффект нивелирования обменного уширения сигналов некоторых ядер в спектрах ЯМР позволяет получать термодинамические и кинетические параметры спинового перехода при

промежуточных скоростях химического обмена между спиновыми состояниями.

Модель Гриффита-Фиггиса впервые применена для описания данных спектроскопии ЯМР для мономолекулярных магнитов (МММ) на основе комплексов кобальта(II), что позволило наиболее точно описать их электронную структуру, определяющую возможность применения МММ для долговременного хранения информации.

Разработан экспериментальный метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг. Он позволяет однозначным образом соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений, что до сих пор являлось нетривиальной задачей, требующей применения двумерных методик спектроскопии ЯМР или данных квантово-химических расчетов. Кроме того, с его помощью можно точно определить анизотропию магнитной восприимчивости на основе только экспериментальных данных, что открывает новые возможности для экспрессной оценки потенциала новых соединений в качестве МММ для хранения и обработки информации.

Основное содержание работы отражено в 5 публикациях в рецензируемых научных журналах и 3 тезисах докладов.

Диссертация «Спектроскопия ЯМР для анализа электронной структуры и магнитных свойств комплексов кобальта и железа с N-гетероциклическими лигандами» Алешина Д.Ю. полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Министерства науки и высшего образования РФ от 10 ноября 2017 года №1093 в действующей редакции, предъявляемых к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»**. Заключение принято на заседании научного коллоквиума

лаборатории «Центр исследования строения молекул» ИНЭОС РАН при участии трех членов диссертационного совета «24» марта 2023 г.

**На заседании присутствовало 19 человек:** д.х.н. Волошин Я.З. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Козлов В.А. (член совета), д.х.н. Нелюбина Ю.В., к.х.н. Павлов А.А., к.х.н. Алиев Т.М., к.ф.-м.н. Наумкин А.В., к.х.н. Хакина Е.А., к.х.н. Никовский И.А., к.х.н. Жижко П.А., к.х.н. Ананьев И.В., Еськова М.А., Пак А.М., Сафиуллина Э.С., Даньшина А.А., Спиридонов К.А., Анисимов А.А., Злобин И. С., Гараева В.В.

Результаты голосования: «за» - 19 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Председатель коллоквиума

к.х.н. Алиев Т.М.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Хакина Е. А.

Подписи к.х.н. Алиева Т.М., к.х.н. Хакиной Е.А. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

к.х.н. Гулакова Е.Н.

