

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 20 июня 2023 г. № 16.

О присуждении Алешину Дмитрию Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Спектроскопия ЯМР для анализа электронной структуры и магнитных свойств комплексов кобальта и железа с N-гетероциклическими лигандами» по специальности 1.4.4. – Физическая химия принята к защите 14 апреля 2023 года (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр.1, приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Алешин Дмитрий Юрьевич, 18 февраля 1999 года рождения.

В 2021 году соискатель с отличием окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва. В 2018 году принят на должность старшего лаборанта в лабораторию Ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), в 2021 году поступил в аспирантуру ИНЭОС РАН. С 2022 по 2023 год работал в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова. С 2023 года

работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии науки.

Научный руководитель - кандидат химических наук, Павлов Александр Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория центр исследования строения молекул, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

**Мартынов Александр Германович**, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Лаборатория новых физико-химических проблем, ведущий научный сотрудник,

**Третьяков Евгений Викторович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Фединым Матвеем Владимировичем, доктором физико-математических наук, профессором РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт

«Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук, (заключение составлено Вебером Сергеем Леонидовичем, доктором физико-математических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории электронного парамагнитного резонанса) указала, что диссертационная работа Алешина Дмитрия Юрьевича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Алешин Дмитрий Юрьевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия. Работа Алешина Д.Ю. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, химический и физический факультеты Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Соискатель имеет 24 опубликованные работы, индексируемые в международных базах данных (Scopus, Web of Science), в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них в рецензируемых научных изданиях,

рекомендованных ВАК, опубликовано 5 работ. Работы по теме диссертации включают 5 статей в журналах 1 квартала. Диссертационное исследование представлено на 3 международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Pavlov A.A. A trigonal prismatic cobalt(II) complex as a single molecule magnet with a reduced contribution from quantum tunneling / Pavlov A.A., **Aleshin D.**, Savkina S., Belov A., Efimov N., Nehr Korn J., Ozerov M., Voloshin Y., Nelyubina Y., Novikov V. // *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* – 2019. – Vol. 20 – P.1001–1005.

2. **Aleshin D.Yu.** Unravelling of a [High Spin—Low Spin] ↔ [Low Spin—High Spin] Equilibrium in Spin-Crossover Iron(II) Dinuclear Helicates Using Paramagnetic NMR Spectroscopy / Aleshin D.Yu., Diego R., Barrios L.A., Nelyubina Y.V., Aromí G., Novikov V.V. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2022. – Vol. 61 – No 3 – P.e202110310.

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

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. **Александрова Евгения Викторовича**, к.х.н., доцента кафедры “Общая и неорганическая химия” ФГБОУ ВО «Самарский Государственный Технический университет»; 2. **Чешкова Дмитрия Александровича**, к.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений; 3. **Ройтерштейна Дмитрия Михайловича**, к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук;

4. **Щербакова Игоря Николаевича**, д.х.н., заведующего кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана, ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет».

Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что диссертационная работа Алешина Д.Ю. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе осуществлена разработка подходов ЯМР спектроскопии для установлений электронной структуры и магнитных свойств комплексов кобальта(II) и железа(II) с N-гетероциклическими лигандами. Исследование является важным вкладом в физическую химию. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

- 1) В подписи к рисунку 17 указано «Химическим сдвигам рассчитанным методом ВЗЛР». Очевидно, под «ВЗЛР» понимается один из распространённых гибридных обменных функционалов, используемых в теории функционала электронной плотности. Для однозначного указания «метода», этого явно недостаточно.
- 2) В качестве замечания можно отметить неудачные аббревиатуры  $R_1 = \text{PhF}_2$ ,  $\text{PhCl}_2$  для обозначения арильных заместителей, а также используемый термин «гетеролептический», являющейся калькой с английского heteroleptic; лучше использовать устоявшийся термин «гетеролигандный».
- 3) На рисунке 6 (справа) следовало бы добавить шкалу химического сдвига.
- 4) На рисунке 12 не приведено значения магнитного поля, в котором измеряли магнитную восприимчивость комплексов кобальта(II).
- 5) На рисунке 17 не подписаны единицы измерения аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости, хотя в подписи к рисунку они приведены.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что д.х.н. Мартынов А.Г. является крупным специалистом в области мономолекулярного магнетизма и ЯМР спектроскопии парамагнитных комплексов, а д.х.н. Третьяков Е.В. –

крупный специалист в области химии парамагнетиков и магнитно-упорядоченных соединений.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что Институт «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук является крупнейшим центром исследования свойств мономолекулярных магнитов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработан** оригинальный метод «приведенных парамагнитных сдвигов», который позволяет разделить контактный и псевдоконтактный (дипольный) вклады в парамагнитный сдвиг на основе экспериментальной температурной зависимости сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах. **Предложены** новые подходы получения значений энергетических барьеров перемагничивания мономолекулярных магнитов на основе комплексов кобальта(II), а также термодинамических свойств спинового перехода в комплексах железа(II) при помощи анализа температурной зависимости сигналов соединений в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах. **Доказана** эффективность метода ЯМР спектроскопии для определения физико-химических свойств мономолекулярных магнитов и соединений, проявляющих свойства спинового перехода, на основе комплексов кобальта и железа с N-гетероциклическими лигандами. Впервые **обнаружен** двухступенчатый спиновый переход в растворе для биядерных комплексов железа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**Показана** однозначность определяемых термодинамических параметров спинового перехода при помощи метода анализа температурной зависимости химических сдвигов при спиновом переходе. **Предложено** использовать различный вид полиномиальных зависимостей, описывающих контактный и псевдоконтактный сдвиги, для оценки их вкладов в полный парамагнитный сдвиг, что легло в основу метода «приведенных парамагнитных сдвигов».

**Изучен** эффект обменного уширения сигналов в спектрах ЯМР вследствие спинового перехода в биядерных комплексах железа(II).

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается** тем, что: разработанный новый подход «Приведенных парамагнитных сдвигов» решает задачи идентификации и установления строения парамагнитных комплексов металлов, что может быть использовано для аналитических задач в фармацевтике, поскольку на основе данного класса соединений создаются лекарственные средства и контрастные агенты для МРТ.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальных работ** были использованы современные методы физико-химического анализа ( $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, ЭПР в X-диапазоне и ТГц-ЭПР, магнитометрия в постоянном и переменном полях), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;

**теория** построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации; **идея базируется** на анализе большого числа публикаций, посвященных исследованию магнитных свойств мономолекулярных магнитов на основе комплексов кобальта и термодинамических свойств спинового перехода в комплексах железа, который был проведен в литературном обзоре; использованы известные методы обработки и анализа экспериментальных данных для сравнения с предложенными подходами; установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и замечания:

1. Какие требования должны быть предъявлены к лигандному окружению, чтобы можно было использовать разработанный вами подход?
2. К каким классам металлов можно применять предложенный Вами подход, и он будет перспективен, а к каким не стоит? Можно ли применять эту модель к комплексам лантанидов?
3. Почему в тексте автореферата не приведены данные об ошибках и отклонениях на ваших графиках?
4. Не думали ли Вы, что вклад других процессов, например, кислотно-основных взаимодействий, которые Вы по какой-либо причине не учли, играют ключевую роль в спин-переходных соединениях?
5. В свете последних достижений нейросетей, Вы не думали, что системы подобные Вашим было бы удобно рассматривать с применением этих новых технологий?
6. Возможно ли использование других типов лигандов в комплексах для применения разработанных методов, например: карбеновых, бензооксозольных, бензотиазольных лигандов?
7. Можете ли Вы сформулировать особенности магнитных свойств комплекса железа(III), по сравнению с комплексами железа(II), с точки зрения Вашего метода?
8. Можете ли Вы сформулировать влияние электронных эффектов заместителей на термодинамические свойства спинового перехода в Ваших соединениях?
9. О чем идет речь в пятом выводе - об анизотропном барьере или же анизотропии?

Соискатель **Алешин Дмитрий Юрьевич** ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию



1. Мы использовали N-гетероциклические лиганды, поскольку семейство комплексов металлов на их основе наиболее актуально как в случае спин-переходных комплексов, так и в случае мономолекулярных магнитов. Если идет речь о границе применимости анализа химических сдвигов в случае моноядерных комплексов железа(II), то здесь ограничений как таковых нет.
2. Абсолютно точно можно применять для комплексов железа(II) и кобальта(II). Однако, для комплексов марганца метод анализа парамагнитных сдвигов уже не будет столь эффективен, поскольку в его случае контактные сдвиги намного превышают псевдоконтактные. Для комплексов лантанидов же, как правило, требуется рассматривать каждую из систем индивидуально.
3. В сложных моделях, например, модели Гриффита, об измеряемых ошибках говорить не имеет смысла, поскольку имеется ряд случайных и систематических погрешностей, которые мы не в состоянии учесть.
4. Мы рассматривали достаточно большое количество процессов, которые могут происходить в случае моноядерных комплексов железа, например, химическое взаимодействие. Тем не менее, если бы это было необратимое химическое взаимодействие, то при нагревании и охлаждении мы бы не наблюдали одно и то же состояние с одинаковыми значениями химических сдвигов. Более того, мы рассматривали вращение дихлорфенильной группы и в данном случае такой фактор также отсутствует, поскольку в ином случае мы бы наблюдали большее количество сигналов в спектрах.
5. В первую очередь для применения нейросетей необходимо наработать достаточно большое количество данных, метрик, на которых необходимо проводить обучение моделей, однако, в общем случае это абсолютно не простая задача, а в нашем особенно.
6. Мы использовали именно N-гетероциклические лиганды, поскольку это наиболее интересное семейство лигандов с точки зрения свойств спин-переходных комплексов и мономолекулярных магнитов. Если идет речь о применении наших подходов для оксо-лигандов, то это возможно, однако менее интересно с точки зрения свойств изучаемых комплексов.

7. В отличие от комплексов Fe(II), в случае Fe(III) как низкоспиновое, так и высокоспиновое состояния являются парамагнитными.
8. Как правило, более донорные заместители понижают температуру полуперехода.
9. Речь идет непосредственно о применении формализма для оценки анизотропного барьера.

На заседании 20 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение за разработку новой методологии и усовершенствование существующих методов анализа данных спектроскопии ЯМР для установления структуры и свойств молекулярных магнетиков и соединений, проявляющих спиновый переход, что вносит существенный фундаментальный вклад в развитие физической химии, присудить Алешину Д.Ю. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. – физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 – человека, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя  
Диссертационного совета 24.1.161.01.

д.х.н.

 Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.61.01

к.х.н.

 Ольшевская Валентина Антоновна

20 июня 2023 г.