

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и цифровому
развитию МГТУ им. Н.Э. Баумана
д.э.н. Дроговоз П.А.



«19» сентября 2024 г.

ВЫПИСКА

ИЗ ПРОТОКОЛА № N1/24

заседания научного семинара кафедры ФН-5 «Химия» Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)
от 29 августа 2024 г.

Председатель: зав. кафедрой ФН-5 «Химия», д.х.н., профессор Шабатина Т.И.

Секретарь: доцент, к.х.н. Горячева В.Н.

Присутствовали:

проф., д.х.н. Шабатина Т.И., проф., д.х.н. Волошин Я.З., д.п.н. Двудличанская Н.Н., д.х.н. Захаров А.Н., д.х.н. Котомин С.В., д.т.н. Мешандин А.Г., д.х.н. Тарханова И.Г., к.х.н. Гуров А.А., к.х.н. Горячева В.Н., к.х.н. Смирнов А.Д., к.т.н. Березина С.Л., к.х.н. Богословский С.Ю., к.х.н. Елисеева Е.А., к.х.н. Медных Ж.Н., к.х.н. Мухаметова Л.И., к.х.н. Юрасова И.И., к.х.н. Морозов Ю.Н., к.т.н. Шаповал В.Н., к.х.н. Ломакина Г.Ю., Орешкина О.А., Федоров В.В.

Повестка дня: обсуждение диссертационной работы Павлова Александра Александровича «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Слушали: доклад директора Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» Павлова Александра Александровича на тему: «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов 3d-переходных металлов».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования
«Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Диссертационная работа Павлова А.А. «Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов» на соискание ученой степени доктора химических наук выполнена в Центре национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В период её подготовки соискатель работал в Центре НТИ МГТУ им. Н.Э. Баумана в должности заведующего лабораторией (2022– наст. вр.) и директора Центра НТИ (2023–наст. вр.).

Павлов А.А. окончил в 2012 г. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности «наноматериалы» с присвоением квалификации «инженер». В 2015 г. он окончил аспирантуру ИНЭОС РАН и защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Магнитные свойства и электронная структура парамагнитных клатрохелатов и псевдоклатрохелатов кобальта(II) в различных спиновых состояниях» по специальностям 02.00.04 — физическая химия и 02.00.08 — химия элементоорганических соединений.

После доклада состоялось обсуждение работы. В обсуждении работы участвовали:

д.х.н. Захаров А.А.

к.х.н. Морозов Ю.Н.

д.х.н. Котомин С.В.

д.х.н. Шабатина Т.И.

д.х.н. Тарханова И.Г.

к.х.н. Гуров А.А.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. д.х.н. Захаров А.А.: В работе исследованы всего несколько комплексов: Fe(II), Fe(III), Co(II). Но судя по названию работы, исследование должно охватывать большее количество комплексов переходных металлов, почему Вы отдаете предпочтение ПЯМР? Вы исследовали комплекс Co(II) — какая у него электронная конфигурация? Известны ли данные о строении? Имеются ли кристаллографические данные? Как влияет химическая природа растворителя на получаемые экспериментальные параметры?
2. к.х.н. Морозов Ю.Н.: Почему Вы не использовали комплексы Co(III)? Проводили ли Вы исследования с использованием квантово-химических методов? Расскажите подробнее о технике ПЯПР спектроскопии — как она реализуется, с использованием каких приборов?
3. д.х.н. Котомин С.В.: Сформулируйте более четко, в чем преимущество ПЯМР спектроскопии по сравнению с классическими методами? На сколько широко применяется разработанный вариант метода?
4. д.х.н. Шабатина Т.И.: Можете ли Вы указать круг соединений, для которых предложенная в работе модель будет работать? Можно ли распространить полученные в работе характеристики на более широкий круг переходных металлов?
5. д.х.н. Тарханова И.Г.: Вы планируете в ближайшее время проводить дополнительные исследования других парамагнитных комплексов металлов? Каковы дальнейшие перспективы развития темы?
6. к.х.н. Гуков А.А.: Каковы перспективы практического применения исследованных вами комплексов переходных металлов?

Докладчик подробно ответил на все заданные вопросы.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

Личное участие соискателя состоит в выборе цели и постановки задач исследования, интерпретации всех полученных результатов и их обобщении, а также формулировке выводов, которые выносятся на защиту. Все эксперименты выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в подготовке научных публикаций и представлял доклады на профильных российских и

международных научных конференциях. По теме диссертационной работы в период с 2017 по 2024 гг. опубликовано 36 научных работ в журналах, рекомендованных ВАК.

Степень достоверности результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов исследований, а также публикациями в высокорейтинговых российских и международных научных изданиях.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в разработке новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР, в изучении структуры и свойств новых комплексов переходных металлов при помощи этих подходов, выявлению новых корреляций «структура-свойство». В частности, разработанные новые подходы были использованы для установления структуры и свойств различных типов комплексов 3d-переходных металлов, включая основные классы перспективных молекулярных и гибридных материалов, таких как мономолекулярные магниты, спиновые переключатели и катализаторы. Разработанный метод приведенных парамагнитных сдвигов (ППС) позволил на независимой от других подходов основе решать такие ключевые задачи 1H ЯМР-спектроскопии, как отнесение сигналов в спектрах, определение величин контактного и дипольного вкладов в сверхтонкий сдвиг, а также определение магнитных и структурных характеристик изучаемого парамагнитного соединения. Эффективность разработанного метода была показана на широком круге примеров, когда традиционные экспериментальные и теоретические подходы к решению этих задач, такие как двумерная 1H ЯМР-спектроскопия и квантово-химические расчеты, являются неинформативными.

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием разработанных подходов, были изучены новые перспективные мономолекулярные магниты с высокими и рекордными величинами барьера перемагничивания. Были развиты теоретические модели описания данных 1H ЯМР-спектроскопии для ряда новых комплексов 3d-переходных металлов, претерпевающих температурный спиновый переход. Показано, что разработанные модели позволяют более точно описать экспериментальные данные и, как следствие, получить более достоверные результаты о свойствах изучаемого комплекса. Были также расширены границы использования метода 1H ЯМР-спектроскопии для решения ряда структурных

задач в растворах. В частности, были предложены модели описания экспериментальных данных ^1H ЯМР-спектроскопии, позволяющие изучить природу и строение в растворах ионных пар, супрамолекулярных ассоциатов, интермедиатов каталитических реакций. Таким образом, был значительно расширен возможности использования парамагнитной спектроскопии ЯМР для их экспериментального изучения и получения значимой и достоверной информации.

Ценность научных работ соискателя подтверждена в ходе их представления и обсуждения на конференциях: EUROMAR (A European MagneticResonanceMeeting, 2013, 2017), Spinus (2013, 2014, 2019), Спектроскопия координационных соединений (2016, 2019, 2022), IV и VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (2017, 2021), VII Международная конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (2018), 5th EUCHEMS InorganicChemistry Conference (2019), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (2021), Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (2022).

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 — физическая химия.

По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ, все – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации полностью изложены в опубликованных работах.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Диссертационная работа Павлова А.А. является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит значимый вклад в развитие метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса в части изучения свойств парамагнитных химических соединений. Автором создано новое направление, заключающееся в разработке нового метода изучения структуры и установления магнитных характеристик широкого круга практически-важных парамагнитных соединений в растворах. Работа Павлова А.А. выполнена на высоком

профессиональном уровне с использованием современных теоретических и экспериментальных физико-химических методов. Работу можно квалифицировать как крупное научное достижение. Диссертация Павлова А.А. рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Заключение принято на заседании научного семинара кафедры ФН-5 «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Присутствовали на заседании 21 человека. Результаты голосования:

«За» — 21,

«Против» — нет,

«Воздержался» — нет.

Председатель семинара
зав. кафедрой ФН-5 «Химия»
д.х.н., профессор

Т.И. Шабатина

Секретарь семинара
к.х.н., доцент

В.Н. Горячева