

О Т З Ы В

Официального оппонента на диссертационную работу

Е.Н. Заполоцкого «Изучение молекулярного строения, парамагнитных свойств, молекулярной динамики комплексов лантаноидов с полидентатными O,N,S-донорными лигандами по данным ЯМР в растворе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Довольно быстро после открытия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) названное явление составило основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств, по крайней мере, в жидкой фазе. Основными объектами исследований методами ЯМР молекулярного строения длительное время оставались, главным образом, диамагнитные соединения. Несмотря на то, что такая ситуация сохраняется и до сих пор, теперь есть все основания утверждать, что изучение явления ЯМР в парамагнитных системах также позволяет получать ценную информацию о молекулярном строении. Такая возможность относится, как правило, к парамагнитным комплексам, специфика которых определяется неспаренными электронами на *d*- и *f*- орбиталях. Электронно-ядерное или сверхтонкое взаимодействие (СТВ) между неспаренными электронами и ядрами парамагнитной молекулы приводят к характерным сдвигам и уширениям, связанным явной функциональной зависимостью с пространственной и электронной структурой молекулы, спектр ЯМР которой детектируется. Для парамагнитных веществ возможны разнообразные по природе релаксационные эффекты, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. Изучение температурной зависимости парамагнитных сдвигов и уширений сигналов позволяет находить термодинамические параметры процесса комплексообразования в растворе, изучать стехиометрию комплексов, а также особенности внутри- и межмолекулярных обменных процессов. Отсюда следует, что спектры ЯМР, трансформированные СТВ, позволяют, по крайней мере, в принципе получать обширную, зачастую уникальную информацию о строении молекул. Таким образом, тема диссертационной работы Е.Н. Заполоцкого, посвященная изуче-

нию строения, внутримолекулярной и межмолекулярной динамики, парамагнитных свойств комплексов лантаноидов с полиаминополикарбоксилатными (ПАПК) лигандами, а также комплексов лантаноидов с диизобутилдитиофосфинатом и 1,10-фенантролином методами ЯМР высокого разрешения в жидкой фазе, представляется вполне актуальной. Здесь уместно будет отметить, что диссертация Е.Н. Заполоцкого выполнена по плану многолетних исследований, проводимых под руководством доктора химических наук С.П. Бабайлова.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, четырех глав и заключения, отражающих содержание работы. Она заканчивается списком цитируемой литературы. Во введении обосновывается: актуальность темы выполненных исследований, их научная и практическая значимость, дается краткое описание структуры диссертации. Первая глава отведена анализу литературных данных, относящихся к теме диссертации. В связи с этим обсуждаются природа парамагнитных сдвигов (δ) в спектрах ЯМР парамагнитных комплексов лантанидов, связь значений (δ) со структурной и динамической информацией, относящейся к парамагнитной молекуле, для которой детектируется спектр ЯМР. Центральное место в проведенных Е.Н. Заполоцким исследованиях занимают процессы, при которых магнитное окружение резонирующих ядер претерпевает изменение. Поэтому в первой главе диссертации рассматриваются основные положения теории электронно-ядерных взаимодействий в условиях обменных процессов с участием комплексов лантанидов. Хотелось бы отметить уместность в первой главе разделов 1.4 и 1.5, в которых проведено обсуждение особенностей применения динамической ЯМР-спектроскопии при исследовании комплексов лантанидов. При обсуждении литературных источников Е.Н. Заполоцкий делает акцент на публикации обзорного характера. Такой подход позволил ему охватить достаточно обширный круг выполненных исследований, связанных как с теорией явления ЯМР в парамагнитных системах, так и с ее практическими

приложениями. Первая глава является достаточно информативной для того, чтобы быть введением к материалу остальной части диссертации.

Вторая глава рецензируемой работы отведена описанию методики и техники экспериментов, выполненных соискателем. В связи с этим дается краткая характеристика использованного спектрального оборудования. Описаны методики анализа экспериментальных значений парамагнитных сдвигов и формы ЯМР-сигналов, методика определения структурных параметров исследованных комплексов.

Основные результаты, полученные Е.Н. Заполоцким, нашли отражение в следующих двух главах диссертации. В третьей главе изложены результаты исследования комплексов лантанидов с ПАПК-лигандами ЭДТА и ДОТА в водных растворах по спектрам ЯМР, измененным сверхтонким взаимодействием, в водной среде (ПАПК – полиаминополикарбоксилат, ЭДТА – этилендиамин-N,N,N',N'-тетраацетат, ДОТА – 1,4,7,10-тетрааза-1,4,7,10-тетраakis-(карбоксиметил)-циклододекан). Основу исследований, нашедших отражение в третьей главе, составили спектры протонного магнитного резонанса (ПМР), записанные в широком температурном диапазоне, что позволило соискателю получить экспериментальные спектральные параметры, содержащие информацию о пространственной структуре и внутримолекулярной динамике указанных выше комплексов. Имеются в виду лантанид-индуцированные парамагнитные сдвиги, а также измененные парамагнитным центром комплекса времена релаксации резонирующих ядер. Затем на основе сопоставления экспериментальных и расчетных параметров устанавливалась структура комплексов в растворе, специфика внутримолекулярных превращений с определением количественных значений их (превращений) активационных параметров.

Упомянутая выше методика анализа спектральной информации, полученной Е.Н. Заполоцким, применялась также в процессе выполнения исследований, результаты которых отражены в четвертой главе диссертации. В ней представлены результаты исследования строения серу- и фосфорсодержащих

комплексов $[Ln(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($Ln = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$) в растворе. В качестве структурной модели для сравнения были использованы рентгеноструктурные данные для соответствующего комплекса иттрия.

В процессе выполнения диссертационной работы Е.Н. Заполоцким получен обширный экспериментальный и расчетный материал, который систематизирован и обобщен. Анализ спектральной информации позволил соискателю сделать ряд выводов, отражающих научную новизну положений и выводов, выносимых на защиту.

1. Экспериментально подтверждены вытекающие из теории ЯМР в парамагнитных системах широкие возможности использования спектров ЯМР, измененных сверхтонким взаимодействием, для изучения пространственного строения комплексных соединений, а также разнообразных внутримолекулярных процессов.

2. Установлены особенности внутримолекулярной динамики, характерной для комплексов $\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})$ в водном растворе, которая обусловлена инверсией этилендиаминового цикла координированного аниона. Найдено значение свободной энергии Гиббса – количественная характеристика указанного процесса.

3. Доказан линейный характер зависимости парамагнитных псевдоконтактных сдвигов от обратной температуры в широком диапазоне ее изменения. Показано, что спектры ЯМР комплекса $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DOTA})]$ могут быть использованы для контроля температуры в водных средах.

В диссертации не содержится материала, по которому можно было бы выразить принципиальное несогласие.

Замечания по тексту диссертации.

1. В литературе достаточно подробно изложена природа явления ЯМР в парамагнитных системах. Поэтому разделы 1.1 – 1.3 первой главы можно было бы заметно сократить.

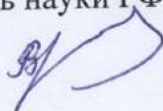
2. Приведенные в тексте диссертации спектры ЯМР можно было представить в более наглядном виде путем подбора соответствующего масштаба для записи сигналов с существенно разной интенсивностью.

Отмеченные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой диссертации, которая является научно-квалификационной работой, в процессе выполнения которой предложена и отработана методика нахождения количественных характеристик внутри- и межмолекулярных процессов, присущих парамагнитным комплексам лантаноидов, перспективных для применения в качестве релаксантов, люминофоров, для других целей в медицине и биологии. Совокупность выполненных исследований следует рассматривать как решение научной задачи.

Считаю, что по актуальности, новизне результатов и их практической ценности работа Е.Н. Заполоцкого соответствует требованиям, предъявляемым п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Профессор кафедры информатики ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ

9.11.2016 г.



Воронов Владимир Кириллович

664074, г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 83;
телефон (3952)40-51-75

E-mail: vladim.voronov1945@yandex.ru

