

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Заполоцкого Евгения Николаевича на тему: «Изучение молекулярного строения, парамагнитных свойств, молекулярной динамики комплексов лантаноидов с полидентатными O, N, S-донорными лигандами по данным ЯМР в растворе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Координационные соединения парамагнитных лантаноидов с полиаминополикарбоксилатными (ПАПК) лигандами обладают уникальными свойствами, они термодинамически устойчивы, хорошо растворимы в водных средах. Эти комплексные соединения могут быть применены в качестве релаксационных реагентов для медицинской магнито-резонансной томографии (МРТ), в качестве парамагнитных «меток» для изучения свойств биополимеров. Некоторым из указанных соединений свойственна интенсивная люминесценция, они могут играть роль люминофоров в медицине и биологии.

Среди физико-химических методов исследования ЯМР широко используется для определения магнитных свойств комплексных соединений лантаноидов. Исследование парамагнитных химических лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах комплексов и анализ формы сигнала в зависимости от температуры позволяют получить очень ценную информацию о процессах внутри- и межмолекулярной динамики и парамагнитных свойствах координационных соединений, их строении в растворе. Известно, что в органических средах парамагнитные ЛИС комплексов лантаноидов чувствительны к изменению температуры, следовательно результаты исследований в этом направлении могут служить основой ЯМР и МРТ-методик контроля температуры в указанных системах, важных как для биологии, так и медицины. Поэтому можно с уверенностью сказать, что тема диссертационной работы Заполоцкого Евгения Николаевича является актуальной, имеет высокую теоретическую и практическую значимость.

Научная новизна работы. Изучена конформационная динамика комплексов  $\text{Er}^{3+}$  с лигандом EDTA и  $\text{Ho}^{3+}$  с DOTA в водном растворе, найдены численные значения констант скоростей и свободной энергии Гиббса для исследованных процессов с использованием метода ЯМР. Выявлено, что значения свободной энергии Гиббса активации процессов межмолекулярной динамики при лигандном обмене для комплекса  $\text{Yb}^{3+}$  с EDTA с увеличением pH раствора монотонно уменьшаются. Установлено,

что ЛИС в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР комплексов состава:  $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA})]^-$ ,  $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA})]^-$ ,  $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{DOTA})]^-$  и  $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) имеют линейную зависимость от обратной температуры. Показана относительно высокая температурная чувствительность ЛИС сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР спектров комплекса  $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{DOTA})]^-$ . На основе данных релаксационной спектроскопии ЯМР и анализа значений ЛИС установлено, что строение комплексов  $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) в растворе  $\text{CDCl}_3$  подобно строению молекульного комплекса  $[\text{Y}(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  в кристаллической фазе.

Полученные соискателем результаты имеют важную практическую значимость. Экспериментальные значения констант скоростей и активационных параметров процессов конформационной изомеризации и лигандного обмена комплексов лантаноидов с ПАПК-лигандами EDTA и DOTA могут служить химикам-синтетикам ориентиром в вопросах о возможности выделения конформационных изомеров в родственных соединениях. Исследованный в работе комплекс  $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{DOTA})]^-$  может быть использован в качестве специального ЯМР-термосенсорного реагента для контроля температуры в жидких средах.

Полученные автором работы значения констант скоростей и активационных параметров процессов межмолекулярной динамики лигандного обмена в водных растворах комплексов  $\text{Yb}^{3+}$  с EDTA при различных значениях pH подтверждают ранее предложенную кинетическую модель лигандного обмена для ряда комплексов лантаноидов с EDTA. Подход и принцип исследования процессов межмолекулярной динамики в водных растворах лантаноидов с EDTA и DOTA могут быть применимы для изучения кинетики лигандного обмена широкого круга аналогичных соединений Ln с ПАПК-лигандами. Следует отметить и то, что использованная в работе методика определения строения соединений лантаноидов с серо- и фосфорсодержащими лигандами может применяться для других парамагнитных комплексов Ln с произвольной симметрией.

В каждом разделе работы получены, обсуждены значительные экспериментальные данные и выявлены существующие закономерности, что вносит определенный вклад в фундаментальные основы физической химии и позволяет высоко оценить рецензируемую работу. Следует отметить и то, что результаты, полученные в диссертационной работе, можно уже использовать на практике. Кроме того, результаты проведенных исследований прошли большую апробацию, докладывались на 9 всероссийских и международных конференциях. При чтении автореферата возникли некоторые вопросы.


1. Автором установлено, что значения свободной энергии Гиббса активации процессов межмолекулярной динамики при лигандном обмене для комплекса  $Yb^{3+}$  с EDTA с увеличением pH раствора монотонно уменьшаются, но не указано, с чем это связано.

2. Почему наблюдается относительно высокая температурная чувствительность ЛИС сигналов  $^1H$  ЯМР спектров комплекса  $[Ho(H_2O)(DOTA)]^-$  по сравнению с другими?


Указанные замечания несколько не снижают высокую теоретическую и практическую значимость выполненной работы, она представляет собой завершенное научное исследование, а полученные результаты, без сомнения, достоверны.

Работа Заполоцкого Евгения Николаевича на тему: «Изучение молекулярного строения, парамагнитных свойств, молекулярной динамики комплексов лантаноидов с полидентатными O, N, S-донорными лигандами по данным ЯМР в растворе» по объему, содержанию, прикладной и теоретической значимости отвечает современным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор  
кафедры физической и коллоидной химии  
Таджикского национального университета

  
Рахимова Мубаширхон

Кандидат химических наук, доцент,  
заведующая кафедрой физической и  
коллоидной химии Таджикского  
национального университета

  
Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна

734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, химический факультет ТНУ,

E-mail: muboshira09@mail.ru; тел. (+992) 918-76-90-70

E-mail: kfk1964@mail.ru; тел. (+992) 938-98-96-62

Подписи д.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ТНУ Рахимовой Мубаширхон и к.х.н., доцента, заведующей кафедрой физической и коллоидной химии Давлатшоевой Джахонгул Асановны

Начальник отдела кадров ТНУ

  
заверяю:

Тавкиев Эмомали