

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Заполоцкого Евгения Николаевича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 30 ноября 2016 года №14

О присуждении *Заполоцкому Евгению Николаевичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Изучение молекулярного строения, парамагнитных свойств, молекулярной динамики комплексов лантаноидов с полидентатными O, N, S-донорными лигандами по данным ЯМР в растворе» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) принята к защите *24 августа 2016 г., протокол № 9* диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Заполоцкий Евгений Николаевич*, 1985 года рождения, обучался в заочной аспирантуре ИНХ СО РАН в период с 2011 по 2015 г, на момент защиты диссертации работает инженером-исследователем в лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН. В 2010 году соискатель окончил ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории спектроскопии неорганических соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук *Бабайлов Сергей Павлович* работает в лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН в должности ведущего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Поляков Николай Эдуардович*, гражданин России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и

горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– *Воронов Владимир Кириллович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск; дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»), г. Краснодар, в своем **положительном заключении**, утвержденном проректором по науке д.б.н., профессором Барышевым М.Г. и составленным профессором кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «КубГУ» д.х.н. Буковым Н.Н. и д.х.н., профессором этой же кафедры Панюшкиным В.Т., указала, что: «...работа выполнена на высоком научном уровне и ее содержание удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335)), а сам диссертант, Заполоцкий Евгений Николаевич, вполне заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия».

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (протокол № 2 от «28» сентября 2016 г.).

По теме диссертации соискатель имеет 3 работы, опубликованные в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных работ составляет 18 стр. (1,1 печ. л.), 9 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Zapolotsky E.N., Kokovkin V.V. Lanthanides as NMR Probes of Fast Molecular Dynamics at High Magnetic Fields and Temperature Sensors: Conformational Interconversion of Erbium Ethylenediaminetetraacetate Complexes // Inorg. Chem.– 2013.– V. 52. – P. 5564-5569.

2. Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Fomin E.S. Molecular structure and paramagnetic properties of bis-diisobutyl-dithiophosphate complexes of neodymium(III), europium(III) and ytterbium(III) with 1,10-phenanthroline using NMR // Polyhedron.– 2013. – V. 65. – P. 332-336.

3. Babailov S.P., Dubovskii P.V., Zapolotsky E.N. Paramagnetic lanthanides as magnetic resonance thermo-sensors and probes of molecular dynamics: Holmium-DOTA complex // Polyhedron.– 2014. – V. 79. – P. 277-283.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 10 отзывов. Все отзывы положительные, 6 – с замечаниями, 4 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.ф.-м.н., профессора Чижика В.И.*, профессора кафедры радиофизики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета» (г. Санкт-Петербург); заведующей кафедрой физической и коллоидной химии *д.х.н., профессора Рахимовой М.* и *к.х.н., доцента* этой же кафедры *Давлатшоевой Д.А.* Таджикского Национального университета (г. Душанбе, респ. Таджикистан); *д-ра Панича А.М.*, профессора отделения физики Университета Бен-Гуриона в Негеве (г. Беэр-Шева, Израиль); *д.ф.-м.н. Машковцева Р.И.*, старшего научного сотрудника лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск); *д.ф.-м.н., доцента Домрачевой Н.Е.*, ведущего научного сотрудника лаборатории радиоспектроскопии ФГБУН Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН (г. Казань); *хабилит. д-ра, профессора Балевицюса В.*, декана физического факультета Вильнюсского университета (г. Вильнюс, Литва); *к.ф.-м.н. Дубовицкого А.В.*, заведующего лабораторией математической физики ФГБУН Института проблем химической физики (г. Черноголовка); *к.х.н. Бирина К.П.*, старшего научного сотрудника лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва); *к.х.н. Чуйкова И.П.*, научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии ФГБУН Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск); *к.б.н. Акулова А.Е.*, старшего научного сотрудника лаборатории генетики лабораторных животных ФГБУН Федерального исследовательского центра Института цитологии и генетики СО РАН (г. Новосибирск).

Большинство *замечаний к автореферату* носят уточняющий характер и относятся к вопросам использования расчетного метода для определения строения комплексов лантаноидов с произвольной симметрией в растворе и потенциального применения исследуемых комплексов для контроля температуры в водных средах с помощью ЯМР и магниторезонансной томографии; выражена заинтересованность в результатах дальнейших исследований. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Е.Н. Заполоцкого **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор Е.Н. Заполоцкий заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов как в области общих вопросов применения различных методов ЯМР для исследования структуры и динамики химических соединений, так и конкретной осведомленностью в исследовании парамагнитных соединений (в том числе координационных соединений *d*- и *f*-элементов) с помощью ЯМР в растворе. Важен и значим вклад ведущей организации в исследовании строения и молекулярной динамики координационных соединений *d*- и *f*-элементов с помощью ЯМР высокого разрешения, а также в разработку методологии ЯМР-исследования данных объектов. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.*

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *обнаружена и описана* внутримолекулярная конформационная динамика в водных растворах комплекса $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$, связанная с инверсией этилендиаминового цикла координированного аниона EDTA (**EDTA** = этилендиамин-N, N, N', N'-тетраацетат). Найдено значение свободной энергии Гиббса активации процессов внутримолекулярной динамики, которое составляет $\Delta G^\ddagger_{298} = 50 \pm 4$ кДж/моль.

- *обнаружено* наличие в водном растворе комплекса $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DOTA})]^-$ внутримолекулярной динамики, обусловленной взаимосогласованными процессами инверсии макроцикла и переориентации иминоацетатных групп относительно плоскости макроцикла (**DOTA** = 1,4,7,10-тетрааза-1,4,7,10-тетраakis(карбоксиметил)циклододекан). Найдено значение свободной энергии активации этих процессов ($\Delta G^\ddagger_{298} = 65 \pm 3$ кДж/моль), которое согласуется с соответствующими величинами для аналогичных комплексов DOTA с La, Eu, Yb и Lu, найденными другими авторами.

- *установлено*, что лантанид-индуцированные сдвиги во всех исследованных в работе парамагнитных соединениях линейно зависят от обратной температуры в диапазоне от 270 до 370К.

- *найденно*, что, по данным релаксационной спектроскопии ЯМР и анализа лантанид-индуцированных сдвигов, структура комплексов $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Nd, Eu, Yb) в растворе CDCl_3 подобна структуре комплекса $[\text{Y}(1,10\text{-Phen})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ в кристаллической фазе.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- в ряду лантаноидных комплексов DOTA при уменьшении ионного радиуса металлов увеличивается потенциальный барьер для процессов конформационной динамики. Аналогичная корреляция была обнаружена для комплексов EDTA с некоторыми катионами редкоземельных элементов.

- в растворе комплекса $[Yb(H_2O)_n(EDTA)]^-$ значение свободной энергии Гиббса ΔG_{298}^\ddagger активации процессов межмолекулярной динамики, обусловленной химическим обменом между свободным и связанным состояниями лиганда EDTA, монотонно уменьшается при увеличении pH раствора. Полученные результаты согласуются с предложенной ранее кинетической схемой для процессов комплексообразования в системе, содержащей катионы Ln и лиганд EDTA, которая нуждалась в практической проверке.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- экспериментально найденные значения констант скоростей и активационных параметров процессов конформационной изомеризации и лигандного обмена комплексов Ln с полиаминополикарбоксилатными (ПАПК) лигандами EDTA и DOTA могут служить химикам-синтетикам ориентирами в вопросе о возможности выделения конформационных изомеров в родственных соединениях.

- комплекс $[Ho(H_2O)_n(DOTA)]^-$ может использоваться для контроля температуры в водных средах в экспериментах ЯМР благодаря существенной температурной зависимости лантанид-индуцированных сдвигов (с максимальным значением $d(\Delta\delta_{ex})/dT = 1,46$ ppm/K для одного из сигналов атомов водорода координированного DOTA-аниона).

- полученные в настоящем исследовании значения констант скоростей и активационных параметров процессов межмолекулярной динамики, связанной с лигандным обменом, при различных значениях pH в водных растворах комплексов Yb^{3+} с EDTA подтверждают ранее предложенную кинетическую модель лигандного обмена для ряда комплексов Ln с EDTA. Подход к исследованию процессов межмолекулярной динамики, примененный в настоящей работе к комплексам Ln с EDTA и DOTA в водных растворах, применим для изучения кинетики лигандного обмена широкого круга соединений Ln с ПАПК-лигандами.

- методика установления строения соединений Ln с кислород, азот- и серосодержащими лигандами в растворе, примененная в настоящей работе, может использоваться для парамагнитных комплексов Ln с произвольной симметрией.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

- для получения экспериментальных данных использовался комплекс проверенных и широко применяемых на практике методик получения ЯМР-спектров при различных температурах, релаксационной спектроскопии ЯМР, динамической ЯМР-спектроскопии.

- обработка экспериментальные данные осуществлялась с помощью теоретических подходов, ранее разработанных для анализа структуры и динамики

углубленных в настоящей работе для анализа комплексов в водных растворах с учетом их специфики;

- полученные результаты и найденные теоретические закономерности установлены на достаточном количестве примеров и согласуются с соответствующими данными из литературных источников;


- проведена апробация работы на 9 научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: основу диссертации составляют результаты исследования молекулярного строения и динамики парамагнитных лантаноидных комплексов с помощью методов ЯМР, полученные либо соискателем, либо с его участием. Он составлял план экспериментальных и теоретико-методических исследований, а также численных расчетов. Кроме того, соискатель активно участвовал в анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.


Диссертационный совет Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН на заседании 30 ноября 2016 г., протокол №14, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено изучение молекулярной структуры и динамики парамагнитных комплексов лантаноидов, что имеет существенное значение для развития методов определения строения комплексов лантаноидов в растворе, а также для изучения конформационной динамики и процессов лигандного обмена в растворах комплексов лантаноидов; принято решение присудить *Заполюцкому Евгению Николаевичу* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 29 (двадцать девять) человек, из них 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 29 (двадцать девять), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Зам.председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор


Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.


Надолинный Владимир Акимович

30.11.2016 г.