

ОТЗЫВ

официального оппонента Чаусова Федора Федоровича

на диссертацию Алахмада Али

«Исследование структуры и физико-химических свойств
координационных соединений лантаноидов с глицином»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность. Рецензируемая диссертационная работа Алахмада Али посвящена актуальной теме – синтезу новых и уже известных координационных соединений лантаноидов с глицином и систематическому изучению их физико-химических свойств. Комплексы лантаноидов находят применение, в частности, в фармакологии и клинической медицине как контрастные вещества для лучевой диагностики, высокоселективные радиопрепараты для лечения злокачественных новообразований, структурно-чувствительные зонды и маркеры в биологических и физиологических исследованиях.

Для ионов лантаноидов характерна богатая координационная химия. Аминокислоты являются обширным и значимым для химии и биологии классом лигандов, реализующих разнообразные мотивы координации ионов металлов. Основой комплексообразования аминокислот являются мостиковые взаимодействия карбоксильных групп в скелетном или боковом положении. Мотив координации аминогрупп является фактором влияния pH на структуру комплексов. При низком pH протонированная аминогруппа влияет на структуру кристалла, участвуя в образовании водородных связей между различными звеньями комплекса.

Синтез и выделение аминокислотных комплексов лантаноидов остается сложной задачей из-за трудности предсказания молекулярной, надмолекулярной структуры и кристаллической упаковки получаемого комплекса. Эта сложность обусловлена различием способов координации аминокислотных лигандов и конкретных форм лигандов в зависимости от значений pH, высоким координационным числом ионов лантаноидов и лабильностью валентных углов в координационной сфере лантаноида из-за преимущественно ионного характера взаимодействий лантаноид–лиганд. Можно предположить, что координация карбоксильных и аминных групп синергетически влияет на процессы формирования надмолекулярной структуры и кристаллической упаковки образующихся комплексов.

В рассматриваемой диссертационной работе Алахмад Али сделал собственный оригинальный вклад в решение перечисленных проблем, и это определяет актуальность и научную значимость его работы.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа имеет стандартную структуру, изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 42 таблиц, список литературы включает 121 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи работы.

Первая глава представляет собой обзор известных сведений и литературных данных по теме работы. В ней рассмотрены общие закономерности строения атомов и ионов лантаноидов, из взаимодействия с лигандами, включая аминокислоты, и наиболее характерных структур получаемых при этом соединений. Далее в первой главе рассмотрены подходы к использованию атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле для кристаллохимического анализа. Объем и содержание обзора литературы соответствуют поставленным целям и задачам работы и позволяют сделать вывод о наличии у автора необходимых компетенций в данной области.

Во второй главе диссертант описал методики синтеза впервые полученных им комплексов координационных соединений лантаноидов с глицином и использованные методы физико-химического анализа. Для решения поставленных задач автор диссертации выбрал хорошо известные в координационной химии и хорошо зарекомендовавшие себя методы: монокристалльный рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и вакуумную адиабатическую калориметрию (ВАК). Выбранный автором набор методов исследования соответствует поставленным целям и задачам и позволяет получить достоверные сведения о структуре и исследуемых свойствах полученных им комплексов лантаноидов.

Третья глава содержит изложение и обсуждение полученных результатов. Подробно описана и проиллюстрирована структура всех полученных новых комплексов лантаноидов с глицином, представляющих собой линейные координационные полимеры, в цепях которых атомы лантаноидов соединены карбоксильными группами глицина в мостиковом положении. Выделены и проанализированы мотивы координации атомов лантаноидов карбоксильными группами глицина и порядок их чередования в цепочечных структурах полученных координационных полимеров. Объем и содержание структурных данных соответствует поставленным автором

работы целям и задачам, а форма представления соответствует стандарту IUCr. В структуре исследуемых соединений наблюдается два различных типа координации карбоксильных групп с лантаноидами: бидентатное мостиковое соединение, в случае которого каждый атом кислорода в карбоксильной группе координируется к одному атому лантаноида, и тридентатное мостиковое соединение, где один из атомов кислорода в карбоксильной группе координируется к двум атомам лантаноида.

Для исследования кристаллов при низкотемпературном фазовом переходе в $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ совместно использовались как экспериментальные (рентгеноструктурный анализ), так и теоретические (молекулярный метод полиэдров Вороного – Дирихле) данные. Исследование показало тонкие различия в расположении (статистика расположения молекул глицина и перхлората иона) и взаимодействия молекул в различных модификациях, проявляющиеся как фазовое превращение на температурных зависимостях теплоёмкости.

Соответствие паспорту специальности. Тема и содержание диссертации полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия по следующим пунктам: 2 – дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3 – химическая связь и строение неорганических соединений; 5 – взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 6 – определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7 – процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Раскрытие результатов. Основные научные результаты, выводы и положения диссертации, выносимые автором на защиту, полностью раскрыты в двух публикациях в рецензируемых международных научных журналах. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Новизна. В результате проведённых исследований автор диссертации Алахмад Али получил новые научные результаты, в частности, следующие:

1. Методики синтеза шести новых координационных соединений лантаноидов с глицином.

2. Результаты рентгеноструктурных и термохимических исследований монокристаллов, молекулярная, надмолекулярная структура и кристаллическая упаковка всех соединений, схемы термического разложения для каждого соединения. В частности, Алахмад Али установил, что ионы RE(III) в цепочке координационного полимера связаны между собой

карбокисильными группами по мостиковому типу координации, а тип координации, при котором число мостиков между двумя соседними атомами лантаноидов равно четырем, включая три бидентантных и один тридентный мостик, является новым способом координации, ранее не описанным в литературе.

3. Результаты исследований межмолекулярных и внутримолекулярных невалентных взаимодействий в структуре кристалла для одного из полученных соединений $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ методами термического анализа, показывающие наличие фазового перехода в структуре данного координационного полимера.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечивается тем, что результаты исследований получены с использованием современного научного оборудования и физико-химических методов анализа. Молекулярная и кристаллическая структура полученных Алахмадом Али новых комплексных соединений установлена методом монокристалльного РСА с высоким качеством полученных данных. Расшифровка дифрактограмм проведена стандартными методами с использованием апробированного программного обеспечения, а полученные структурные данные подвергнуты тестированию стандартными методами и депонированы в Кембриджской коллекции кристаллографических данных (CCDC). Теоретические положения, заключения и выводы, изложенные в работе, полностью основаны на полученных автором экспериментальных данных и согласуются с известными литературными источниками.

Научная значимость результатов, полученных Алахмадом Али, заключается в том, что в своей работе он получил новые комплексные соединения лантаноидов, установил их структуру и физико-химические свойства и установил закономерности, связывающие структуру и свойства комплексных соединений лантаноидов с положением металла-комплексобразователя в Периодической системе и электронным строением его иона.

Замечания. Несмотря на высокий научный уровень работы, она вызывает некоторые вопросы и замечания.

1. Каковы особенности и новизна предложенных автором методик синтеза монокристаллов новых соединений лантаноидов с глицином?

2. Можно ли выделить закономерность в связи строения и состава между различными соединениями?

3. Соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ изоструктурны друг другу, но кривые ДСК и ТГ не

похожи друг на друга. Чем обусловлено такое различие, и какие выводы можно из него сделать?

4. В диссертации встречаются многочисленные опечатки и стилистически неудачные выражения, которых практически невозможно избежать при подготовке столь серьёзной работы.

5. Выражение автора «в дополнение к высокому КЧ и разнообразию способов координации, в полиядерных карбоксилатах редкоземельных элементов два соседних иона RE(III) связаны между собой карбоксилатными группами, то есть мостиковым типом координации» является неудачным, так как мостиковые связи входят в общее КЧ иона лантаноида и как раз обуславливают разнообразие способов координации, то есть являются составной частью и основной причиной, а не «дополнением».

6. В параграфе 1.1 на с. 8 диссертации автором перепутаны типы электронного строения лантана, церия, гадолиния (должно быть $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$) и других лантаноидов (должно быть $[\text{Xe}]4f^n6s^2$).

7. В уравнении (1.2) на с. 21 диссертации для жёлтого продукта, образующегося при взаимодействии металлического европия с водой, указана формула $\text{Eu}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На мой взгляд, это некорректно: на практике при взаимодействии металлического европия с водой (которое идёт весьма бурно) первоначально образуется малорастворимый светло-жёлтый моногидрат гидроксида европия(II) $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который впоследствии окисляется до гидроксида европия(III) [Брауэр Г. (ред.), Руководство по неорганическому синтезу, т. 4, глава 20, с. 1186].

8. При анализе мотивов координации карбоксильной группы автор злоупотребляет использованием символа «гапто» (η) в случаях, когда каждый атом металла координирован с одним атомом кислорода карбоксильной группы. На мой взгляд, это не вполне корректно. Как правило, η -обозначение применяется только тогда, когда с атомом металла координируются несколько связанных донорных атомов лиганда (в противном случае используется κ -обозначение). [IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (the «Gold Book»), « η (eta or hapto) in inorganic nomenclature». doi:10.1351/goldbook.H01881].

Заключение. Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов, сделанные выводы, новизну и практическую значимость полученных результатов. Представленная Алахмадом Али диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи – установление структуры и физико-химических свойств координационных соединений

лантаноидов с глицином, имеющей значение для развития неорганической химии.

Следовательно, рассмотренная диссертация Алахмада Али «Исследование структуры и физико-химических свойств координационных соединений лантаноидов с глицином» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Алахмад Али, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия),
кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия),
ведущий научный сотрудник
лаборатории рентгеноэлектронной спектроскопии
отдела физики и химии поверхности физико-технического института
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
РАН» (УдмФИЦ УрО РАН),

Чаусов Федор Федорович

20.04.2022 г.

Директор

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
РАН» (УдмФИЦ УрО РАН),
доктор физико-математических наук, профессор

Альес Михаил Юрьевич



20.04.2022 г.

Контактная информация:

Тел: +7 (3412) 43-25-39, моб. (909) 067-64-39, E-mail: chaus@udman.ru

Адрес места работы:

Россия, 426063, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34.

ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
РАН» (УдмФИЦ УрО РАН).