

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по исследовательской и проектной деятельности ИвГУ,
кандидат биологических наук, доцент

Смирнова И.Н.
«5» *октября* 2026г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»

на диссертационную работу Слободской Серафимы Сергеевны

**«СЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ
ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – Физическая химия и 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность работы. Работа посвящена синтезу фосфорилсодержащих производных 8-гидроксихинолина, а также изучению строения и физико-химических свойств комплексов f-элементов с указанными лигандами. Актуальность работы продиктована, прежде всего, необходимостью совершенствования существующих методик выделения, разделения и концентрирования лантаноидов. Этому во многом способствует синтез новых эффективных лигандов, сочетающих в себе различные функциональные группировки и обеспечивающих селективное связывание катионов f-элементов. Несмотря на перспективы практического использования результатов работы при извлечении и разделении лантанидов, данная работа носит преимущественно фундаментальный характер. Однако синтез новых фосфорилсодержащих производных 8-гидроксихинолина и их комплексов и определение их физико-химических свойств, безусловно, являются актуальной задачей.

Научная новизна. Новизна исследований, представленных в работе, заключается не только в синтезе новых фосфорилсодержащих лигандов и

комплексов на их основе, но и расшифровке их структуры. Синтез некоторых фосфорилсодержащих лигандов осуществлен автором впервые. Большинство физико-химических величин, характеризующих комплексы f-элементов с синтезированными производными оксихинолина в различных растворителях, также получены впервые. Автором предложен ряд перспективных ИСЭ в отношении ряда f-элементов.

Достоверность полученных результатов. Представленные в диссертационной работе результаты получены на современном прецизионном оборудовании, которое регулярно калибруется. Данные различных физико-химических методов дополнены их статистической обработкой. Результаты проведенного Слободской С.С. исследования представлены в научных изданиях из списка ВАК. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне, а полученные структурные и физико-химические данные надежны. С учетом вышесказанного, актуальность и новизна диссертационной работы не вызывает сомнения.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 198 страницах. Работа содержит 24 таблицы и 57 рисунков. Список литературы включает 369 наименований.

На основе полученных в ходе исследования спектроскопических (ИК, УФ, ВО, ЯМР), потенциометрических данных, а также данных РСА, характеризующих процессы комплексообразования синтезированных фосфорилсодержащих лигандов с катионами Ln(III) и уранила различного состава в растворе и в твердой фазе, автору удалось показать особенности координационной химии синтезированных соединений.

Новыми в работе являются следующие основные результаты:

- синтез новых фосфорилсодержащих производных 8-гидроксихинолина;
- рассчитанные методом спектрофотометрического титрования константы устойчивости координационных соединений ряда f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами;
- разработанные лютеций- и уранил-селективные мембранные электроды на

основе синтезированных лигандов;

- синтез комплексов уранила с указанными лигандами, охарактеризованных совокупностью физико-химических методов анализа, в том числе РСА.

Тематика диссертационной работы Слободской С.С., посвященной синтезу новых фосфорилсодержащих лигандов и изучению физико-химических свойств комплексов f-элементов на их основе, представляется перспективной. Предложенные автором лютеций- и уранил-селективные мембранные электроды на основе синтезированных лигандов представляют интерес с т.з. количественного анализа РЗЭ. В целом результаты работы представляют интерес для организаций и учреждений, занимающихся как теоретическими, так и прикладными аспектами координационной, аналитической химии и химической технологии.

Общие замечания. Несмотря на положительную оценку работы, в ней присутствуют недостатки. Отметим некоторые из них:

1. Из описания методик фотометрического эксперимента на стр 58 не ясно, при какой величине pH проводились измерения. Учитывал ли автор протолитические равновесия наряду с равновесиями комплексообразования? Лиганд L1 содержит основной хинолиновый фрагмент, а лиганд L2 наряду с хинолиновыми фрагментами кислотную группу, т.е. фактически является амфолитом. Для последнего это актуально даже в апротонных растворителях.
2. Потенциальная дентатность изучаемых автором лигандов составляет 3 (L, L1) и 4 (5) (L2). Координационные числа по ряду лантаноидов меняются от 9 к 8. В стехиометрической модели комплексообразования, приведенной автором, учитываются комплексы состава ML и ML_2 . Рассматривалась ли автором возможность образования трис-комплексов легких лантаноидов с тридентатными лигандами? Автор указывает (стр 59), что в модели комплексообразования также учитывались комплексы состава M_2L_3 , однако данных по их устойчивости автор не приводит. Каково возможное строение этих комплексов: имеет ли один из лигандов мостиковую функцию?
3. Автор приводит спектры поглощения при титровании раствора лиганда раствором нитрата $Ln(II)$ и наоборот в координатах $A = f(\lambda)$. При этом изгиб на кривых $A = f(C_l/C_{l,n})$ практически отсутствует. Более информативными были бы спектры,

построенные в координатах $\varepsilon = f(\lambda)$ с учетом фактора разбавления. И хотя изобестические точки на спектрах отсутствуют, это усилило бы качественный анализ (выявление состава комплексов) растворов. Рассматривалась ли автором возможность использования метода изомолярных серий?

4. На стр 87 диссертации автор указывает, что устойчивость комплексов ML и ML_2 возрастают в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} . Такое увеличение нужно рассматривать в контексте периодических свойств комплексов лантаноидов(III), где, как правило, имеется т.н. гадолиниевый излом и часто нарушается монотонность изменения констант устойчивости по ряду лантаноидов. Такое утверждение преждевременно, тем более, что среди объектов только один лантаноид цериевой группы и два - иттриевой. К тому же в случае комплекса LuL_2 уверенно говорить о росте константы трудно в силу большой погрешности.
5. Совершенно очевидно, что при совместном расчете констант устойчивости моно- и дикомплексов LnL и LnL_2 , программа оценивала вклады в поглощение свободного лиганда и двух комплексных форм. Какова коррелированность рассчитанных и приведённых в табл.8 величин констант устойчивости? Не является ли большая погрешность $lg\beta_2$ в случае лутеция следствием высокой коррелированности констант? Автор не приводит численные значения молярных коэффициентов погашения комплексных форм. С чем это связано? К сожалению, в работе не приводятся диаграммы долевого распределения комплексных частиц, наглядно отражающих доли накопления LnL и LnL_2 в процессе титрования.
6. Соли уранила поглощают в видимой части спектра при 410 нм. Рассматривалась ли автором возможность определения констант устойчивости комплексов уранила при указанной длине волны?
7. Из рис. 23 следует, что в отношении лантаноидов иттриевой группы селективность Lu -ИСЭ на основе лиганда L не столь высока. Изучалась ли селективность данного ИСЭ по отношению к другим катионам, например щелочных и ИЦЗЭ? Чем автор объясняет низкое значение наклона электродной функции (21 ± 1 мВ) уранил-селективного электрода на основе $L1$?
8. Как следует из результатов структурного изучения синтезированных кристаллических комплексов, молекула L выступает монодентатным лигандом или

бидентатно-мостиковым в комплексах Ln_2L_3 , координируясь посредством фосфорильного атома кислорода. При этом хелатная структура комплексов, обуславливающая их повышенную устойчивость, не реализуется. Что, по мнению автора, может объяснить достаточно высокую устойчивость комплексов в растворе? Сохраняется ли структурный тип (ближайшее окружение катиона Ln(III)) при переходе из раствора в твердую фазу?

9. При проведении квантово-химических расчетов рассматривалась ли возможность того, что в комплексах уранила с L1 или L2 реализуется хелатная структура с участием, например, атомов N и O оксихинолинового фрагмента и фосфорильного атома O?

Заключение по работе. В целом диссертационная работа Слободской С.С. представляет собой интересное научное исследование, содержащее решение важных задач в области физической и неорганической химии, связанных с выявлением физико-химических особенностей координации фосфорилсодержащих лигандов катионами f-элементов как в твердой фазе, так и в растворе. Отмеченные недостатки не снижают теоретической и особенно практической значимости выполненных Слободской С.С. исследований, в вопросах интерпретации данных являясь скорее дискуссионными. Полученные в диссертации данные являются новыми и достоверными, а результаты соответствуют поставленным целям.

Автореферат и опубликованные работы отражают все основные положения диссертации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 научных статьях (всего 14 работ по теме диссертации) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных, определяемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук по соответствующим отрасли и специальности.

Результаты работы соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (п.1 Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; п. 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное

моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях) и специальности 1.4.1 Неорганическая химия (п. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; п. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов).

Таким образом, диссертационная работа **«СЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ»** соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, **Слободская Серафима Сергеевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 Физическая химия и 1.4.1 Неорганическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры фундаментальной и прикладной химии Ивановского государственного университета, протокол заседания № 2 от 5 октября 2026 года.

д.х.н., профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии ИвГУ Клюев Михаил Васильевич



кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии Института математики, информационных технологий и естественных наук ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» Пырзу Дмитрий Фёдорович



Контактные данные: Почтовый адрес: 153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39.
Тел.: +7 (909) 248 69 87 E-mail: pyren@mail.ru

