

У Т В Е Р Ж Д А Ю

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской  
академии наук»

д.х.н., академик РАН Синяшин О.Г.



» Октября 2019 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу

**ИВАНОВА АНТОНА АНДРЕЕВИЧА**

«Октаэдрические металлокластерные комплексы с циклодекстринами – от взаимодействия до комбинирования с полиоксометаллатами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Иванова А.А. «Октаэдрические металлокластерные комплексы с циклодекстринами – от взаимодействия до комбинирования с полиоксометаллатами» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

**Актуальность темы исследования**

Актуальность темы диссертационной работы Иванова Антона Андреевича, посвящённой исследованию соединений включения на основе металлокластерных комплексов с циклодекстринами, объясняется важностью развития химии кластерных соединений и расширения потенциала их применения в биологии и медицине, а также в качестве компонентов

каталитических систем в случае комбинирования с полиоксометаллатами. Кластерные комплексы благодаря своим люминесцентным свойствам, способности фотоиндуцировать процесс генерации синглетного кислорода и высокой рентгеноконтрастности могут найти применение в качестве агентов для фотодинамической терапии, компьютерной томографии, биовизуализации и др. Включение таких комплексов в циклодекстрины может способствовать увеличению их стабильности в водных растворах, а также улучшить биосовместимость. С другой стороны, комбинирование полученных систем с полиоксометаллатами может привести к разработке нового типа фотокаталитических материалов.

Диссертационная работа Иванова А.А. выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, а также в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда.

### **Структура и содержание работы**

Диссертация изложена на 234 страницах машинописного текста, основной текст работы содержит 84 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора на темы «Октаэдрические металлокластерные комплексы» и «Циклодекстрины», экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, выводов, списка литературы, состоящего из 340 наименований, благодарностей и приложения на 70 страницах, в котором представлены таблица с полной информацией об основных кристаллографических параметрах полученных соединений и 105 рисунков с экспериментальными данными.

Обсуждение результатов состоит из трёх частей, в которых представлено описание взаимодействия циклодекстринов с кластерными комплексами рения, молибдена и вольфрама (глава 3.1 и 3.3.) и исследование трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами (глава 3.2). Из текста

обсуждения результатов можно сделать вывод о большом объеме проделанной работы. Материал изложен логично и четко.

В экспериментальной части достаточно подробно описаны все экспериментальные методики, приведены методы получения и характеристики соединений включения с циклодекстринами, а также трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами. Следует отметить, что в работе представлены обширные результаты разнообразных современных физико-химических методов анализа полученных соединений.

По теме диссертации автором опубликовано две статьи в рецензируемых международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Основные результаты работы доложены и обсуждены на различных конференциях международного уровня. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Иванова А.А. и полностью соответствует диссертации.

### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость**

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые в данной работе кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения с различными апикальными лигандами, а также материалы на их основе, представляют значительный исследовательский интерес. Основной идеей диссертации являлось применение супрамолекулярного подхода (включение в макроциклические молекулы - циклодекстрины) для увеличения стабильности комплексов в водных растворах и расширения потенциала их применения в биологии и медицине. Таким образом, на защиту вынесены: (1) детальное исследование взаимодействий металлокластерных комплексов с циклодекстринами как в твердом теле, так и в водном растворе, (2) изучение влияния включения на свойства комплексов, (3) комбинирование полученных систем с полиоксометаллатами.

На примере комплексов рения показано, что строение и состав соединений включения зависит от вводимых в реакцию комплексов и циклодекстринов, а основными движущими силами процесса являются соответствие размеров гостя и хозяина, а также хаотропный эффект кластерных ионов (разрушение сольватной структуры воды). Продемонстрировано, что включение в циклодекстрины сильно влияет на физико-химические свойства комплексов: увеличивается время жизни и квантовый выход люминесценции, смещается потенциал окисления и, в ряде случаев, процесс окисления становится необратимым. Автор диссертации показал возможность получения трехкомпонентных систем, содержащих электрон-богатые и электрон-дефицитные кластеры, существующих как в твердом теле, так и в водном растворе. На примере соединений молибдена и вольфрама было показано увеличение стабильности комплексов в водных растворах при включении в циклодекстрин, а также проведены первые эксперименты по исследованию биологических свойств. Полученные системы обладают низкой цитотоксичностью и селективно проникают в раковые клетки, что перспективно для дальнейших исследований в контексте применения в биологии и медицине.

### **Достоверность основных положений и выводов**

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. В диссертации проанализирован большой материал, полученный с использованием самых современных методов исследования, в полной мере соответствующих поставленным задачам. Это не позволяет усомниться в достоверности полученных данных. Достоверность результатов подтверждается подробно описанными в экспериментальной части методиками и подходами.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. По тексту, как диссертации, так и автореферата, есть незначительные опечатки и неточности.

2. Список обозначений и сокращений указан в начале работы, что расходится с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011 к оформлению диссертаций. Расшифровка некоторых сокращений имеет двойкий смысл, например, для 1,2,3-бензотриазола (ВТА) на стр. 31 диссертации, в списке сокращений на стр. 5 приводится – «бензотриазолат ион».
3. На стр. 49 диссертации указано проведение электрохимических экспериментов в однокамерной ячейке, однако, здесь же приводится, что противозлектрод (Pt пластина) была помещена в «изолирующую камеру со сплошным стеклом». При описании циклической вольтамперометрии отсутствует информация о параметрах развертки потенциалов (скорость, диапазоны), хотя на стр. 69 автор использует значение квадратного корня скорости развертки потенциала для вывода об управляемой диффузией кинетике передачи электрона.
4. В списке литературы отмечается присутствие достаточно большого количества научных работ автора по теме диссертации, однако непонятно, почему данные работы не были использованы, как работы, в которых опубликованы основные результаты данной диссертации.
5. Также хотелось бы видеть более конкретные выводы, с указанием конкретных соединений и заместителей, а не простую констатацию фактов проведенного исследования.

Следует отметить, что указанные замечания являются скорее пожеланиями и не затрагивают существа диссертационной работы Иванова А.А. и не снижают общую высокую положительную оценку данного исследования.

Автор выполнил значительное по объему оригинальное исследование. Полученные результаты детально проанализированы и обобщены. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

## **Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов**

Полученные в диссертации результаты являются стимулом для продолжения дальнейших исследований кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с циклодекстринами как потенциальных агентов для биологии и медицины.

С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Южно-Уральский государственный университет, Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Башкирский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет.

## **Заключение по работе**

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и отвечает требованиям ВАК РФ.

Представленная диссертационная работа Иванова А.А. по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Иванов Антон Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном научном семинаре лаборатории Металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

– обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «КазНЦ РАН» (протокол №4 от 23 октября 2019 г.).

Заведующий лабораторией

Металлоорганических и координационных соединений,

главный научный сотрудник

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,

доктор химических наук, профессор РАН

Яхваров Дмитрий

Григорьевич



ул. Арбузова, 8, Казань, 420088

(843) 273-93-65

(917) 250-91-95

yakhvar@iopsc.ru