

## ОТЗЫВ

официального оппонента Фурсовой Елены Юрьевны  
на диссертацию 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

*Актуальность избранной диссертантом темы.* В настоящей работе соискатель Иванов Антон Андреевич предлагает использовать супрамолекулярный подход для включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в циклодекстрины. Такие кластерные комплексы в индивидуальном виде обладают рядом физико-химических свойств: высокая рентгеноконтрастность, люминесценция в красной и ближней ИК-областях спектра с высокими квантовыми выходами и временами жизни эмиссии, обратимое одноэлектронное окисление и др. Благодаря таким свойствам они могут найти применение в биологии и медицине в качестве агентов для фотодинамической терапии и компьютерной томографии, компонентов люминесцентных и каталитических систем и т.д. Антон Андреевич справедливо отмечает, что часто такие комплексы не растворимы или не стабильны в водных растворах. Этот факт ему удаётся обойти с помощью введения их в реакцию с циклодекстринами. Циклические олигосахариды, образованные из глюкопиранозных звеньев, действительно могут являться удобными «хозяевами» для включения различных плохо растворимых в воде органических и неорганических соединений, что может привести к получению биомедицинских препаратов на их основе. И такое направление в изучении закономерностей образования соединений включения на основе циклодекстрина и кластерных комплексов, зависимостей люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств, влияния включения комплекса в циклодекстрин на токсические показатели является *актуальным исследованием* в данной области.

*Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна.* Во-первых, хотелось бы отметить: как и требуется от соискателя, в работе прописаны *практическая значимость, личный вклад соискателя*, а также *выносимые на защиту положения, цели и научная новизна*. Литературный обзор содержит две части. В заключительном разделе литературного обзора отмечаются проблемы и пробелы, существующие в соответствующих областях, и формулируются пути решения этих проблем.

Вторая глава посвящена методам получения и характеристики соединений включения с циклодекстринами, а также трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты. Глава разделена на три части. В первой части показано детальное исследование взаимодействия кластерных комплексов рения с  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -циклодекстринами и их физико-химических свойств. Во второй части освещено получение и характеристика трехкомпонентных систем кластерные комплексы рения. В третьей части описано исследование взаимодействия кластерных комплексов молибдена и вольфрама с  $\gamma$ -циклодекстрином, стабилизации комплексов в водных растворах, их физико-химических и биологических свойств.

Работа прошла необходимую *апробацию*. Её основные результаты опубликованы в 2 статьях в рецензируемых международных журналах, и материалах 6 зарубежных конференций, а так же были обобщены в виде настоящей диссертации. Сразу же отмечу, что новизна и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений. Они подкреплены множественными взаимно пересекающимися данными.

Таким образом, все формальные требования, предъявляемые к кандидатским диссертациям выполнены в полном объеме. У меня нет ни одного замечания по формальным моментам работы.

Хочу отметить ряд особенно ценных, с моей точки зрения, собственно научных результатов и выводов.

1 Предложены методики и оптимизированы условия получения соединений включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -циклодекстринами, а также их трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами. Структурно охарактеризовано 31 соединение.

2 Показано, что соединения включения существуют как в твердом теле, так и в водном растворе.

3 Продемонстрировано, что с помощью циклодекстрина возможно комбинировать кластерные комплексы рения и полиоксометаллаты в трехкомпонентные супрамолекулярные ансамбли, а характер взаимодействия между компонентами зависит от силы взаимодействия каждого компонента с циклодекстрином.

4 Показано, что соединения включения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с  $\gamma$ -циклодекстрином обладают самыми низкими показателями цитотоксичности среди известных водорастворимых кластерных соединений молибдена

и вольфрама. Данные соединения проникают в раковые клетки (HeLa) и локализуются в цитоплазме, в то время как проникновение в здоровые клетки (IHF) не обнаружено.

Работа оставила о себе очень хорошее впечатление. Получены новые соединения и структурно охарактеризованы, (что очень ценно для таких сложных объектов). В работе используется очень большое количество современных физико-химических методов исследования всех вновь полученных объектов.

В качестве замечаний по обсуждаемой, хорошей и большой работе, могу обратить внимание лишь на следующее:

1. На мой взгляд, автору не очень удался раздел <<Введение>>. В этом разделе очень много общих фраз, а мало и туманно конкретной информации. Почему взяты именно эти циклодекстрины, а не другие или вообще не другие водорастворимые матрицы? Почему выбраны именно эти металлокомплексы, чем так хороши именно рений, молибден и вольфрам для конкретно Вашей работы?
2. В разделе <<Научная новизна>> Вы пишете: *«Показано, что природа взаимодействия обусловлена двумя основными факторами: соответствием размеров гостя и хозяина и хаотропным эффектом кластерных анионов»*. Это было показано и до вашей работы. У Вас и своих прекрасных результатов достаточно, чтобы повторять чужие.
3. Поясните мне смысл вашего предложения: «Полученные данные о закономерностях образования соединений включения и трехкомпонентных систем, а также типах реализуемых взаимодействий и физико-химических и биологических свойствах демонстрируют возможность варьирования свойств и состава для необходимых применений». Таких оборотов очень много в первой главе.
4. Что касается экспериментальной части, то тут у меня замечаний нет, все синтезы прописаны достаточно чётко и понятно.
5. Очень не удачно проведена нумерация соединений: в экспериментальной части её вообще нет, а появляется она потом по тексту, всё время приходилось искать, что за соединения под конкретными номерами Вы сравниваете.
6. Очень хорошо и подробно написан раздел <<Результаты и обсуждение>>, хотя мне как синтетику, показалось, что в ней не оправданно мало места было уделено непосредственно синтезу, какой - то он у Вас получился совсем простой и не интересный, хотя понятно, что за этим стоит огромная работа и именно Вы им занимались.

Сделанные замечания ни в коей мере не подвергают сомнению научные выводы, сделанные соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное, в рамках сформулированных задач, исследование, результаты которого описаны обстоятельно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования отражают материалы работы, представленной к защите. Все поставленные в работе цели достигнуты; сделанные по материалам исследования выводы достоверны.

Учитывая сказанное выше, считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ – ОТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДО КОМБИНИРОВАНИЯ С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, выполненной на современном научно-техническом уровне. И соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа соответствует п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель Иванов Антон Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия,  
Ведущий научный сотрудник

Лаборатории многоспиновых координационных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН

Фурсова Елена Юрьевна

Подпись Фурсовой Е.Ю.  
заверяю.

14.11.19

Почтовый адрес:

630090, ул. Институтская, 3а, г. Новосибирск

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СС

Телефон: +7(383)330-81-14

e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

Я, Фурсова Елена Юрьевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.

14.11.2019