

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Прониной Екатерины Валерьевны
**"ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ
КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ИХ
СТАБИЛИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ДЕКСТРАНАМИ"**,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – неорганическая химия по химическим наукам

В последнее время возрос интерес к различным наноразмерным объектам, которые находят применение как квантовые точки и апконверсионные материалы благодаря свойствам, вызываемым квантовыми ограничениями. К таким объектам относятся галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с октаэдрическим ядром. Однако для применения этих свойств в биологических объектах требуется решение еще одной химической задачи, а именно, требуется создание растворимых и устойчивых в водном растворе комплексов. Именно такая задача решается в диссертации Прониной Е.В., что делает работу актуальной. В качестве объектов исследования выбраны комбинации иодидных октаэдрических кластеров молибдена и вольфрама с водорастворимыми полимерами-полисахаридами, которые выгодно отличаются биосовместимостью. Работа отличается новизной. Так, в работе впервые получены и исследованы водорастворимые октаэдрические галогенидные кластеры вольфрама, в том числе установлены биологические свойства. Разработаны общие принципы синтеза стабильных в водных растворах комплексов октаэдрических иодидных кластеров молибдена и вольфрама с декстраном и показано, что внедрение кластерных комплексов в полисахарид существенно увеличивает стабильность в водных средах. Все полученные результаты достоверны, поскольку для их получения и анализа использовалась совокупность современных методов, включая химический анализ, спектроскопия ЯМР, ИК, люминесцентная и электронно-адсорбционная, рентгеноструктурный и термический анализы и масс-спектрометрия. Достоверность дополнительно подтверждается публикацией результатов в

1

высокорейтинговых журналах Chemistry European Journal и ACS Sustainable Chemistry and Engineering, входящие в Q1 согласно наукометрической базе данных Scopus.

Диссертационная работа Прониной Е.В. построена по классическому типу. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (250 наименований) и приложения. Диссертация изложена на 186 страницах, включая 35 страниц приложения, проиллюстрирована 66 рисунками и 10 таблицами в основном тексте. В приложении приведены дополнительные сведения, представленные в основном в иллюстративной и табличной форме.

Во введении обосновывается актуальность темы, ставится цель исследования, представляются научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, а также указывается методология работы, методы решения поставленных задач и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор состоит из нескольких логических частей. В нем описываются октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама с фокусированием внимания на водорастворимые комплексы и обсуждены методы включения октаэдрических кластеров в полимерные матрицы, при этом показано, что материалы с иодом в качестве галогена в кластерном ядре M_6X_8 демонстрируют наилучшие люминесцентные свойства, что обосновывает выбор иодидных производных в качестве объектов исследования. Внимание уделено использованию природных водорастворимых полисахаридов в качестве матриц для стабилизации кластерных комплексов и обсуждены основные стратегии стабилизации квантовых точек и апконверсионных частиц этими природными полимерами. На основании анализа литературы сделано заключение о перспективности синтеза и исследования свойств октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, стабилизированных в водной среде водорастворимыми полисахаридами.

Глава 2 описывает экспериментальные методы исследования и синтеза новых соединений, а также биологические исследования

В главе 3 изложены и обсуждены результаты работы, коих огромное множество. В их число входят синтез иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, исследование их поведения в водных и ацетоновых растворах, синтез и исследование люминесцентных свойств комплексов с внешними DMSO-лигандами, стабилизация кластерных комплексов водорастворимыми функционализированными декстранами, определение их люминесцентных свойств и биологические исследования. По результатам материала главы 3 сделаны заключение и выводы, справедливость которых обоснована результатами, полученными и обсужденными в работе.

В результате проведенной работы, на основании полученных и обсужденных результатов можно сделать вывод о том, что в диссертационной работе Проппиной Е.В. решена задача стабилизации иодидных октаэдрических кластеров молибдена и вольфрама полисахаридными матрицами в водной среде, что имеет важное значение для создания люминесцентных нетоксичных материалов для применения в биологии и медицине. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствие с пунктами 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции). Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» (по химическим наукам) в частях 1 – Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, 6 – Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные, 7 – Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов и 8 – Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

По диссертации имеются отдельные вопросы и замечания:

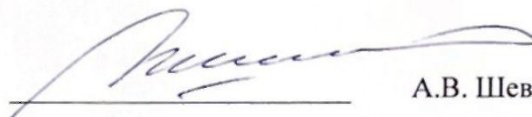
1. В различных частях текста раковые клетки Her-2 названы клетками рака шейки матки человека (например, стр. 12) и клетками рака гортани человека (например, стр. 17), что вносит путаницу. Что считать верным?
2. Приведенные в приложении (таблицы II2–II4) структурные данные ограничены основными параметрами структуры и съемки. Отсутствуют таблицы с координатами атомов или ссылки на депозитные номера этих структур в базе данных CCDC.
3. В ИК-спектрах комплексов $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{PhS})_6$ и $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{PhS})_6]$ (рис. 3.2) присутствует широкая полоса с максимумом поглощения около 3350 см^{-1} , что не должно относиться к указанным соединениям, но намекает на присутствие воды, не входящей в их состав согласно формуле. К сожалению, эта особенность спектров не обсуждена в диссертации. Любопытно, что на рисунке 3.5 ИК-спектры для первого комплекса и его производных, полученных при старении раствора и выпадении осадка, ограничены диапазоном $450\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, из которого о возможном присутствии воды судить невозможно.
4. В кластерном комплексе $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{PhS})_6$ тиофенольные лиганды присоединены к атомам молибдена через атом серы, а в комплексе $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ лиганды DMSO присоединены к атомам молибдена через атомы кислорода. Учитывая это наблюдение и тот факт, что катион Mo^{2+} относится мягким по Пирсону, возникает вопрос – в чем причина присоединения DMSO к атомам молибдена через кислород, а не через серу, что не редкость в химии тяжелых d-металлов?
5. В таблице 2 (стр. 90) приводится время жизни возбужденного состояния и показано, что для всех изученных комплексов имеются два времени жизни. Поскольку детали эксперимента не описаны, возникают вопросы – как определялись времена жизни? К каким механизмам относятся времена жизни с разной кинетикой? Можно ли сравнить со свойствами других кластерных комплексов молибдена и вольфрама?

6. На странице 100 использована неверная терминология – «более люминесцентный комплекс». Что имелось в виду – яркость люминесценции, квантовый выход или нечто другое?

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный или дискуссионный характер.

В целом, по актуальности и новизне тематике, важности полученных результатов и решенной задачи, а также достоверности результатов и качеству их обсуждения представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Пронина Екатерина Валерьевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» по химическим наукам.

Официальный оппонент



А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук (1.4.1 – неорганическая химия), член-корр. РАН, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74, shev@inorg.chem.msu.ru

19.09.2022

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»

Декан химического факультета МГУ, академик РАН

