

## ОТЗЫВ

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Довженко Алексея Павловича на тему:

**«ХЕМО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ  
(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ»**

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Координационные соединения лантаноидов проявляют ряд уникальных физико-химических свойств, что приводит к их широкому применению в качестве оптических и магнитных материалов, используемых в (био)аналитических и медицинских целях. Эти свойства во многом обусловлены специфическим строением их ионов, в частности, наличием большого количества неспаренных  $4f$ -электронов, экранированных  $5s$ - и  $5p$ -подуровнями, а также высокими значениями координационных чисел и относительной лабильностью координационной сферы. Анализ большого количества описанных в литературе примеров использования соединений лантаноидов в качестве люминесцентных материалов, контрастных реагентов для магнитной томографии и т.п., показывает, что на свойства этих соединений оказывает влияние большой ряд факторов, а многие "тонкие" эффекты практически невозможно предсказать заранее. Еще большее количество степеней свободы в управлении свойствами комплексов лантаноидов достигается за счет использования методов и подходов супрамолекулярной и коллоидной химии. Таким образом, наработка и обобщение экспериментального материала по синтезу и изучению координационных соединений лантаноидов и наноструктурированных ансамблей на их основе является *актуальной* мультидисциплинарной задачей.

В научно-квалификационной работе Алексея Павловича Довженко эта задача решалась на примерах совместимых с водными и биологическими средами полиэлектролитных наночастиц, стабилизированных полистиролсульфонатом (ПСС), и сформированных из комплексов лантаноидов с каликс-[4]-аренами, функционализированными  $\beta$ -дикетонатными хелатирующими группами, а также с нефункционализированными тиакаликс-[4]-аренами, образующими комплексы с лантаноидами посредством координации атомов кислорода к металлоцентрам. В зависимости от использованных ионов лантаноидов, полученные ПСС-коллоиды проявляли либо люминесцентные термо- и хемосенсорные ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ), либо релаксометрические ( $\text{Gd}^{3+}$ ) свойства.

Все необходимые литературные данные, включающие теоретические основы и примеры практического использования координационных соединений лантаноидов, и предваряющие выполненные автором исследования, приведены в *Литературном обзоре*.

В *Экспериментальной части* перечислены использованные в работе приборы, методы и реагенты, а также кратко описаны методы получения целевых комплексов и коллоидных систем.

В разделах 3.1 и 3.2 *Обсуждения результатов* рассмотрены синтез и морфологические характеристики ПСС-коллоидов, приведены и проанализированы данные динамического светорассеяния и различных видов микроскопии. Использование этих методов позволило сделать выводы о зависимости коллоидной устойчивости полученных систем от природы лигандов. Автором обнаружена спонтанная самоассоциация комплексов на основе лиганда Шб, содержащего протяженные алкильные заместители, потенциально затрудняющая его практическое использование.

Далее, в разделе 3.3 проведено исследование возможности использования комплексов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве термосенсоров. Проведено сравнение люминесцентного поведения индивидуальных комплексов в среде ДМФА и ПСС-коллоидов в водных средах. Обнаружены закономерности изменения этих свойств при смене среды, связанные с различной сольватацией металлоцентров. Элегантной находкой автора стала разработка ратиометрического температурного сенсора на основе гетеролантаноидной системы, содержащей одновременно ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Это стало возможным благодаря хорошо разделенным полосам эмиссии каждого иона и присущей каждому из ионов зависимости интенсивности полос эмиссии (648 и 612 нм соответственно) от температуры.

В разделе 3.4 показано, что комплексы  $\text{Tb}^{3+}$  с  $\beta$ -дикетонат-замещенными каликс[4]аренами в конформации 1,3-альтернат проявляют бóльшую лабильность координационной сферы лантаноида по сравнению с комплексами, содержащими лиганды в конформации конус. Это позволило разработать высокочувствительные термосенсорные системы, а также благодаря этой особенности автором была разработана оригинальная сенсорная система на высокотоксичный пестицид – глифосат с пределом обнаружения до 1.97 нМ в нейтральной водной среде в присутствии естественных интерферентов. Исключительно высокая чувствительность этой сенсорной системы на порядок превосходит максимально допустимое содержание в объектах окружающей среды, регламентированное соответствующими нормативами США, Канады и Европы. Сравнение полученного сенсора с литературными данными свидетельствует о том, что чувствительность сенсора ПСС- $\{\text{Tb}(\text{IIIa})\}$  превосходит многие описанные ранее системы, а его синтетическая доступность выгодно отличает его от существенно более сложных в изготовлении сенсоров на основе квантовых точек, наночастиц и ДНК.

В разделе 3.5 проведено исследование релаксационных характеристик ПСС-коллоидов на основе комплексов, содержащих ионы  $\text{Gd}^{3+}$ . С использованием изоструктурных комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  оценено количество молекул воды, содержащихся в

координационной сфере иона лантаноида. Показано, что ПСС-полиэлектролитные коллоиды усиливают парамагнитную релаксацию протонов воды в 4-5 раз сильнее клинически-одобренного препарата Омнискан.

Наконец, в разделе 3.6 показаны перспективы использования ПСС-коллоидов на основе комплексов  $Tb^{3+}$  в качестве малотоксичных внутриклеточных люминесцентных сенсоров с чувствительностью до  $6.24 \% K^{-1}$ , что может быть использовано для анализа патологических, гипо- и гипертермических процессов.

**Научные положения и выводы**, сформулированные в работе, обстоятельно обоснованы. Их **достоверность** подтверждена обширным и трудоемким экспериментальным исследованием, выполненным с помощью современных подходов координационной и коллоидной химии, а также физико-химических методов исследования. Комплексное применение данных методов и критический анализ результатов позволили соискателю прийти к **обоснованным положениям и выводам**, которые выносятся на защиту. Особо следует отметить мультидисциплинарный характер исследований работы, направленный на достижение практических результатов.

Основное содержание работы А.П. Довженко **изложено в 5 статьях** в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, которые индексируются в базах данных Web of Science и Scopus, и в **11 сборниках тезисов** всероссийских и международных конференций. Статьи опубликованы в высокорейтинговых журналах *Journal of Molecular Liquids* (Q1 WoS и SJR), *Scientific Reports* (Q1 WoS и SJR), *Journal of Physical Chemistry C* (Q3 WoS, Q1 SJR), *Sensors and Actuators B: Chemical* (Q1 WoS и SJR), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (Q2 WoS, Q1 SJR).

Работа соответствует **паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия** в частях (1) Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик и (4) Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

При прочтении работы не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания.

1. На стр. 74 сказано, что «В растворе органического растворителя (ДМФА) комплексы частично дехелатируются и поэтому присутствуют в заряженном виде». Непонятно, что имеется ввиду под дехелатированием, при том, что стехиометрия комплекса сохраняется. Если подразумевается внешнесферное расположение

нитратных анионов, не связанных с ионами лантанидов, то фразу нужно переформулировать.

2. Каким образом установлен состав координационной сферы комплексов, перечисленных на стр. 74 и включающих молекулы ДМФА? Насколько обоснованно можно утверждать, что все молекулы ДМФА замещаются на молекулы воды и частицы, перечисленные на стр. 74, превращаются в аквакомплексы, перечисленные на стр. 73 в таблице 6?

3. На всех рисунках, где упоминаются «Оптимизированные согласно теории функционала плотности структуры комплексов лантаноидов с лигандами», как в литературном обзоре, так и в обсуждении результатов, не сказано, как именно получены эти данные. Должна быть приведена информация об использованных программных пакетах, функционалах, базисных наборах и т.п.

4. В структурной формуле комплекса  $[\text{Tb}(\text{IIIb})]^+$ , полученного с использованием квантово-химического моделирования, координационная сфера металлоцентра явно не насыщена, тогда как в случае биядерных комплексов с 1,3-альтернатами, например  $[\text{Tb}_2(\text{IIIa})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  в составе координационной сферы каждого иона тербия располагается по четыре молекулы воды. Каким образом осуществлялся выбор модели для расчета? Здесь следует отметить, что лишь для биядерных комплексов с тиокаликсаренами, например  $[\text{Tb}_2(\text{IVa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  гидратация металлоцентра была определена с использованием уравнения Хоррокса, и было бы интересно сравнить расчетные и экспериментальные данные, полученные аналогичным методом и для остальных комплексов.

5. Можно ли сравнить результаты квантово-химического моделирования с результатами анализа спектров флуоресценции комплексов европия(III), проявляющих чувствительность к симметрии координационного окружения?

6. В разделе 3.4.2 было бы уместно пересчитать нормативные ПДК глифосата из мкг/мл в моль/л, чтобы можно было сравнивать чувствительность сенсоров с предельно допустимыми концентрациями. Имеются ли нормативы на содержание глифосата в Российской Федерации, а не в США и ЕС?

7. Что можно сказать о селективности разработанной системы для определения глифосата при том, что флуоресценция комплексов лантаноидов с калликсаренами может тушиться широким набором различных аналитов?

8. В разделе 3.5 проводился анализ содержания ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в ПСС-наночастицах, и отмечены значительные потери при получении систем ПСС- $\{\text{Gd}(\text{IIIb,c})\}$ . Насколько данные коллоиды гидролитически стабильны при дальнейшем хранении и возможно ли вытеснение ионов гадолиния при попадании наночастиц в биологическое окружение, например, в плазму крови, содержащую большое количество белков?

9. В работе имеется некоторое количество неудачных выражений, например «достаточно неполярная структура» (стр. 71), «высокая необратимость люминесценции» (стр. 116), а также опечаток.

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Таким образом, диссертационная работа Довженко Алексея Павловича является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, новизне и практической значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции); в диссертации решена научная задача разработки подходов к созданию новых наноструктурированных термо- и хемосенсорных материалов на основе комплексов лантаноидов с функционализированными производными (тия)каликс[4]аренов, имеющая важное значение для физической химии. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

#### Оппонент:

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории новых физико-химических проблем  
Федерального государственного бюджетного  
Учреждения науки Института физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия,  
02.00.01 – неорганическая химия), профессор РАН

 /Мартынов Александр Горьмолович

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: martynov@plucho.sc.ru

Тел. +7(903)174-62-45

Подпись руки д.х.н. проф. РАН Мартынова А.Г. заверяю  
Секретарь Ученого совета ИФХХ РАН, кандидат химических наук

 /Израиловская Ираида Германовна

30 января 2014 г.

