

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 19 февраля 2025 г., протокол № 1

о присуждении Довженко Алексею Павловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Хемо- и термолюминесцентные сенсоры на основе полиэлектролитных наночастиц, построенных из (тия)каликс[4]ареновых комплексов лантаноидов» по специальности 1.4.4. Физическая химия, принята к защите 17 декабря 2024 года, протокол № 37, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Довженко Алексей Павлович**, 21.04.1997 года рождения, в 2020 г. окончил специалитет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В 2024 году Довженко А.П. окончил аспирантуру ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Физическая химия. В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель **Довженко Алексей Павлович** является

младшим научным сотрудником лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО и в лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Заиров Рустэм Равилевич, доцент кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ и старший научный сотрудник лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН **Мартынов Александр Германович**, ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

доктор химических наук, доцент **Селиванова Наталья Михайловна**, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Мартынов А.Г.: 1) Не уточняется, что имеется в виду под дехелатированием комплексов в среде ДМФА при сохранении стехиометрии комплексов; 2) Отсутствует информация о том, каким образом установлен состав координационной сферы комплексов в ДМФА и H_2O , и какие модели были использованы для расчётов оптимизированных структур комплексов; 3) В

литературном обзоре и в обсуждении результатов отсутствует информация об использованных программных пакетах, функционалах, базисных наборах; 4) Более уместным было бы использование единой системы единиц измерения концентрации для нормативных ПДК глифосата и чувствительности сенсоров на основе наночастиц;

Селиванова Н.М.: 1) Термин «рациометрический» используется с ошибкой, в русскоязычной литературе принято «ратиометрический»; 2) Результаты температурного тушения люминесценции исследуемых наночастиц было бы более уместно рассматривать с использованием диаграммы энергетических уровней (диаграммы Яблонского); 3) Отсутствует обоснование выбора комплекса Tb(IVc) для проведения эксперимента по внутриклеточному контролю температуры с использованием флуоресцентной микроскопии.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт неорганической химии им. А.В Николаева** Сибирского отделения Российской академии наук – в своем положительном заключении, подписанным главным научным сотрудником лаборатории химии комплексных соединений, доктором химических наук Гуциным Артемом Леонидовичем, отметила в качестве замечаний 1) *Отсутствие согласованности состава комплексов в ДМФА с составом оптимизированных структур;* 2) *Недостаточное обоснование образования незаряженных комплексов внутри ядер полистиролсульфонатных коллоидов;* 3) *Отсутствие информации о возможном анионном составе комплексов в водной среде.* Указанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования.

В отзыве также указано, что «представленные в диссертации результаты по расширению линейки комплексных соединений лантаноидов, встроенных в полиэлектролитные наночастицы, выявлению новых взаимосвязей типа «структура-свойство» между коллоидными, люминесцентными и магнитно-релаксометрическими свойствами полученных наночастиц и структурой лигандного окружения ионов характеризуют теоретическую значимость

работы. ... Практическая значимость заключается в разработке новых радиометрических люминесцентных термометров, получении лантаноидных наночастиц с выдающимися характеристиками ядерно-магнитной релаксации».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области физической и коллоидной химии, особенно в области исследования люминесценции редкоземельных элементов и коллоидных свойств веществ, обосновывался их публикационной активностью в рамках данной тематики и способностью предоставить профессиональную оценку новизны, практической и теоретической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва, все положительные. Отзывы получены от:

1) к.х.н. Блохина А.Н. (филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений), *отзыв положительный, содержит замечание об отсутствии в тексте автореферата информации о синтезе каликсареновых лигандов;*

2) д.х.н. Шестопалова М.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв положительный, без замечаний;*

3) д.х.н. Мирочника А.Г. (Институт химии ДВО РАН), *отзыв положительный, без замечаний;*

4) д.х.н. Тайдакова И.В. (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН), отзыв содержит замечания, касающиеся подробности раскрытия механизмов термолюминесцентной чувствительности и расчётов Джадда-Офельта.

Соискатель является соавтором 23 статей, из которых 5 статей по теме диссертации, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, индексируемых в международных базах данных. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в анализе

литературных данных по теме диссертации, выполнении основной части экспериментальной работы и обобщении полученных результатов. Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Elistratova, J.G. Tb(III) complexes with nonyl-substituted calix[4]arenes as building blocks of hydrophilic luminescent mixed polydiacetylene-based aggregates / J.G. Elistratova, B.S. Akhmadeev, R.R. Zairov, **A.P. Dovzhenko**, S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, V. Syakaev, R. Jelinek, S. Kolusheva, A.R. Mustafina // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 268. – P. 463–470.

2. Zairov, R.R. Terbium(III)-thiacalix[4]arene nanosensor for highly sensitive intracellular monitoring of temperature changes within the 303–313 K range / R.R. Zairov, **A.P. Dovzhenko**, A.S. Sapunova, A.D. Voloshina, K.A. Sarkanich, A.G. Daminova, I.R. Nizameev, D.V. Lapaev, S.N. Sudakova, S.N. Podyachev, K.A. Petrov, Alberto Vomiero, A.R. Mustafina // *Sci Rep*. – 2020. – V. 10. – Art. ID 20541.

3. Zairov, R. Paramagnetic Relaxation Enhancement in Hydrophilic Colloids Based on Gd(III) Complexes with Tetrathia- and Calix[4]arenes / R. Zairov, S. Pizzanelli, **A.P. Dovzhenko**, I. Nizameev, A. Orekhov, N. Arkharova, S.N. Podyachev, S. Sudakova, A.R. Mustafina, L. Calucci // *J. Phys. Chem. C*. – 2020. – Vol. 124, № 7. – P. 4320–4329.

4. Zairov, R.R. Rational design of efficient nanosensor for glyphosate and temperature out of terbium complexes with 1,3-diketone calix[4]arenes / R.R. Zairov, **A.P. Dovzhenko**, S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, A.N. Masliy, V.V. Syakaev, G.S. Gimazetdinova, I.R. Nizameev, D.L. Lapaev, Y.H. Budnikova, A.M. Kuznetsov, O.G. Sinyashin, A.R. Mustafina // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – V. 350. – Art. ID. 130845.

5. Zairov, R.R. Role of PSS-based assemblies in stabilization of Eu and Sm luminescent complexes and their thermoresponsive luminescence / R.R. Zairov, **A.P. Dovzhenko**, S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, T.A. Kornev, A.E. Shvedova, A.N. Masliy, V.V. Syakaev, I.S. Alekseev, I.M. Vatsouro, G.Sh. Mambetova, D.V.

Lapaev, I.R. Nizameev, F. Enrichi, A.M. Kuznetsov, V.V. Kovalev, A.R. Mustafina // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2022. – V. 217. – Art. ID 112664.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Обнаружена корреляция между коллоидными свойствами синтезированных наночастиц, покрытых полистиролсульфонатом (ПСС), и структурой включаемых в их состав комплексов, а также предорганизацией комплексов в среде органического растворителя. Установлено, что в отличие от классических сферических наночастиц комплексы тербия с каликс[4]аренами в конформации 1,3-альтернат, содержащие длинноцепочечные углеводородные фрагменты, в процессе синтеза полиэлектролитных коллоидов способствуют образованию нитевидных агрегатов.

Разработан новый ратиометрический люминесцентный нанотермометр на основе двух изоструктурных комплексов лантаноидов с бисбензоилацетонзамещёнными каликс[4]аренами, демонстрирующий высокую чувствительность ($S_I = 4,01 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$). Данный эффект достигнут благодаря комбинации в ядре наночастиц комплексов европия и самария, которые характеризуются соответственно высокой ($S_I = 6,82 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$) и низкой ($S_I = 0,9 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$) термолюминесцентной чувствительностью в растворах ДМФА в температурном диапазоне 25–50 °С.

На основе комплексов Tb³⁺ с бис- и тетраакис-1,3-дикетонзамещёнными каликс[4]аренами в конформации 1,3-альтернат были синтезированы наноразмерные термолюминесцентные сенсоры с чувствительностью на уровне $S_I = 4,67 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$, также проявляющие высокую хемолюминесцентную чувствительность к пестициду глифосат с пределом обнаружения до 1,97 нМ в присутствии естественных интерферентов.

Получены ПСС-наночастицы, содержащие комплексы Gd^{3+} с бис- и тетракис-1,3-дикетонзамещёнными каликс[4]аренами в конформации конус. Данные системы характеризуются высокой релаксивностью ($r_1 = 20,8 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), что в 5 раз превышает аналогичные показатели коммерческого контрастного агента Омнискан.

На примере комплексов Tb^{3+} с ди- и тетрабромзамещёнными тиакаликс[4]ареновыми лигандами, включёнными в состав ПСС-коллоидов, продемонстрирована возможность их применения в качестве внутриклеточных термолюминесцентных сенсоров. Экспериментально подтверждена низкая цитотоксичность ПСС-наночастиц по отношению к клеточным линиям M-Hela, Chang liver и HSF, а также их эффективная интернализация в клетки M-Hela. Установлено, что термолюминесцентный отклик комплексов Tb^{3+} с дибромзамещённым каликс[4]ареновым лигандом сохраняется после их проникновения в клетки, демонстрируя чувствительность $S_I = 4,48 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$ при температуре 35 °C .

Теоретическая значимость исследования заключается в

установлении корреляций типа «структура-свойство» между коллоидными, люминесцентными и магнитно-релаксометрическими характеристиками синтезированных наночастиц и структурой лигандного окружения ионов лантаноидов. Выявлено влияние структуры каликс[4]ареновых лигандов на хемолюминесцентную чувствительность люминесценции их комплексов с лантаноидами в составе полиэлектrolитных наночастиц. Проведён анализ обширного массива экспериментальных данных, отражающих зависимость люминесцентного отклика коллоидных систем на основе лантаноидов от температуры, а также рассчитаны значения относительной чувствительности для каждой из исследуемых систем.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается:

получением новых термолюминесцентных сенсоров на основе комплексов $Eu(III)$, демонстрирующих высокую чувствительность

люминесцентного сигнала к изменению температуры на уровне наивысших показателей, описанных в современной научной литературе, и открывает перспективы для их применения в биомедицинских исследованиях. Полученные полиэлектролитные коллоидные системы могут быть использованы в качестве внутриклеточных термолюминесцентных сенсоров, что позволяет проводить мониторинг внутриклеточных процессов и создает предпосылки для разработки высокоточных внутриклеточных термометров. Кроме того, данные системы обладают значительным потенциалом для применения в качестве люминесцентных хемосенсоров в экологическом мониторинге, направленном на обнаружение экотоксикантов. Комплексы Gd^{3+} , стабилизированные в составе полиэлектролитных наночастиц, демонстрируют высокую эффективность в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, что в сочетании с низкой цитотоксичностью делает их перспективными для использования в медицинской диагностике. Коллоидная стабильность наночастиц, а также сохранение их люминесцентных и магнитно-релаксометрических свойств в водных растворах и многокомпонентных системах в течение длительного времени, создают предпосылки для их использования в качестве сенсоров в аналитических и биомедицинских целях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

данные исследований, основанные на применении разнообразных физических и физико-химических методов исследования, а также на использовании статистических и математических подходов для обработки данных, были проанализированы с позиций актуальных теоретических моделей. Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимся литературными данными и были представлены в авторитетных рецензируемых журналах, которые охватывают как узкоспециализированные, так и междисциплинарные области знаний.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, в постановке целей и задач исследования, выполнении

экспериментов с использованием методов динамического рассеяния света, оптической и люминесцентной спектроскопии, ядерной магнитной релаксации, обсуждении результатов экспериментов, формулировке выводов и написании статей.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 19 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Довженко Алексею Павловичу ученую степень кандидата химических наук за решение актуальной научной задачи разработки подходов к созданию новых наноструктурированных термо- и хемосенсорных материалов на основе комплексов лантаноидов с функционализированными производными (тиа)каликс[4]аренов, имеющей важное значение для физической химии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали «за» – **17**, «против» – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Заместитель председателя совета

доктор химических наук, профессор

Игорь Анатольевич Литвинов

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

Асия Васильевна Торопчина

19.02.2025