

**ОТЗЫВ**  
**на автореферат диссертационной работы Воротникова Юрия Андреевича**  
**«ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ**  
**ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ИХ**  
**АПРОБАЦИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ»,**  
**представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук**  
**по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия**

Развитие координационной химии на настоящий момент протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является исследования в области кластерных комплексов металлов. Из большого массива известных соединений такого класса следует выделить октаэдрические кластерные комплексы молибдена, которые обладают практически значимыми свойствами. Одним из таких свойств являются их яркая люминесценция в красной и ближней инфракрасной областях спектра, высокая эффективность в процессах фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода, а также их высокая фотостабильность, что делает их востребованными в области биомедицины. Поэтому исследования, описанные в данной диссертационной работе, включающие синтез люминесцентных материалов на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и их апробацию в биологических системах, несут большое научное и прикладное значение.

Диссертационная работа Воротникова Юрия Андреевича посвящена направленному синтезу материалов на основе кластерных комплексов  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ) и матриц различной природы – органической (PSS), неорганической ( $SiO_2$ ) и металл-органической (MIL-101), изучению люминесцентных и биологических свойств полученных материалов.

Основное внимание автором уделяется методам получения люминесцентных материалов на основе кластерных комплексов  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ , металлоорганического координационного полимера MIL-101 и его модифицированного пиразином производного – MIL-101-puz, водорастворимого органического полимера полистиролсульфоната натрия PSS ( $X = Cl, Br, I$ ), аморфного диоксида кремния в виде сферических частиц двух размеров – микрочастицы ( $d \sim 500$  нм) и наночастицы ( $d \sim 50$  нм). Кроме того, в работе продемонстрированы перспективы применения материалов различного типа в нескольких направлениях биологии и медицины: материалы на основе MIL-101 – биовизуализация, ФДТ (фотодинамическая терапия) и пролонгированное действие; материалы на основе PSS – биовизуализация; материалы на основе  $SiO_2$ : микрочастицы – биовизуализация и доставка белков в клетку; наночастицы – биовизуализация и ФДТ.

В результате проведенного исследования автором предложены методики и оптимизированы условия получения материалов на основе галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и трех типов матриц различной

ИИХ СО РАН  
вх. № 15325-290  
от 19.03.19

природы – органической (PSS), неорганической (микро- и наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$ ) и металл-органической (MIL-101 и его модифицированное пиразином производное – MIL-101-puz). При изучении люминесцентных свойств полученных материалов выявлено, что во всех случаях наилучшие свойства наблюдаются для образцов, содержащих комплекс с кластерным ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ . Показано, что при увеличении количества комплекса в частицах  $\text{SiO}_2$ , независимо от размера, наблюдается сначала повышение фотофизических характеристик, а затем их снижение вплоть до нуля. Установлено, что для материалов на основе MIL-101 наблюдается повышение токсичности после модификации пиразином, в то время как включение комплекса не вызывает повышения токсических показателей. Также описано, что возможным механизмом проникновения микрочастиц является фагоцитоз, а наночастиц – эндоцитоз. Изучение фотоиндуцированной цитотоксичности показало, что наночастицы  $\text{SiO}_2$ , содержащие комплекс с кластерным ядром  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , проявляют высокий фотодинамический эффект, сравнимый с коммерческим фотосенсибилизатором Радахлорином. Для микрочастиц продемонстрирована возможность их использования в качестве доставщиков биомолекул в клетку, включая биомолекулы, не способные проникать в клетку в свободной форме.

Воротниковым Юрием Андреевичем проведено интересное, логично спланированное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат изложен ясно и профессиональным языком, что свидетельствует о высокой квалификации докторанта. Значимость проведенных исследований подтверждается наличием четырех публикаций в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в перечень, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности, докторская работа, представленная Воротниковым Юрием Андреевичем на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским докторантам, и заслуживает высокой оценки.

Главный научный сотрудник  
кафедры физической химии  
Химического института им. А.М. Бутлерова  
Казанского (Приволжского) федерального университета  
д.х.н., профессор РАН

Д.Г. Яхваров

12 марта 2019 года

