

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 022.004.02  
по химическим наукам на базе Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 28.12.2020, протокол № 41

о присуждении Ахмадееву Булату Салаватовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Наноразмерные контрастные агенты на основе комплексов гадолиния с кеплератами и гексарениевыми кластерами» по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 28 октября 2020 года, протокол № 34 диссертационным советом Д 022.004.02, действующим на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, Ахмадеев Булат Салаватович, 1993 года рождения, в 2016 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»; в период с 2016 года по 2020 год обучался в очной аспирантуре ФГАОУ ВО КФУ по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

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

**Научный руководитель** – доктор химических наук, доцент Мустафина Асия Рафаэлевна, главный научный сотрудник лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Штыков Сергей Николаевич**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории новых физико-химических проблем Мартыновым Александром Германовичем, указала, что диссертация, выполненная Ахмадеевым Б.С., заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. В данной научно-квалификационной работе решена научная задача разработки методов получения новых наноразмерных релаксационных агентов на основе

комплексов гадолиния с гексарениевыми и кеплератными анионами, имеющая важное значение для создания гибридных наноматериалов, используемых в биовизуализации методом магниторезонансной томографии.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается тем, что тематика исследования по диссертационной работе соискателя в области физической химии полностью соответствует научным направлениям и интересам ведущей организации и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области физикохимии нано- и супрамолекулярных систем.

На автореферат диссертации получено 7 отзывов, все положительные. Отзывы получены от

- к.х.н. Токарева С.Д. и д.х.н. Федорова Ю.В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), *отзыв содержит замечание об отсутствии сравнения стабильности исследуемых и коммерческих контрастных агентов и отсутствии анализа перспектив применения всей серии изученных комплексов;*
- к.х.н. Иванова А.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв содержит замечание об отсутствии мотивов выбора конкретных сополимеров для систем кластер-Gd или кеплерат-Gd и вопрос о точности измерения продольной и поперечной релаксивностей;*
- к.х.н. Парфенюк Е.В. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), *отзыв без замечаний;*
- д.х.н. Уточниковой В.В. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), *отзыв содержит вопрос о причинах понижения интенсивности люминесценции в ряду селен-сера-теллур для наночастиц на основе гексарениевых кластеров;*
- д.х.н. Абрамова П.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв содержит замечание по поводу определения стехиометрии в наночастицах на основе гексарениевых кластеров;*

- д.х.н. Артемьева А.В. и чл.-корр. РАН Федина В.П. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв без замечаний*;
- к.х.н. Осмолковской О.М. (Санкт-Петербургский государственный университет), *отзыв содержит замечание об отсутствии данных по намагниченности коллоидов на основе гексарениевых кластеров, а также вопросы о применении исследованных коллоидов (способ введения, форма препаратов, вывод из организма)*.

По теме диссертации соискателем опубликовано 6 статей, все в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, наиболее значимые:

1) Brylev, K.A. [ $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6\}^{10-}$  (Q = S or Se) – the most highly charged octahedral cluster complexes: facile synthesis and characterization properties / K.A. Brylev, **B.S. Akhmadeev**, J.G. Elistratova, I.R. Nizameev, A.T. Gubaidullin, K.V. Kholin, I.V. Kashnik, N. Kitamura, S.-J. Kim, Y.V. Mironov, A. R. Mustafina // *Inorganic chemistry*. – 2019. – V.58. – P.15889 – 15897.

2) Pizzanelli, S. Trapping of Gd(III) Ions by Keplerate Polyanionic Nanocapsules in Water: A 1H Fast Field Cycling NMR Relaxometry Study / S. Pizzanelli, R. Zairov, M.N. Sokolov, M.C. Mascherpa, **B.S. Akhmadeev**, A.R. Mustafina, L. Calucci // *J. Phys. Chem. C* – 2019. – V.123. – P.18095 – 18102.

3) Elistratova, J.G. Aqueous solutions of triblock copolymers used as the media affecting the magnetic relaxation properties of gadolinium ions trapped by metal-oxide nanostructures / J.G. Elistratova, **B.S. Akhmadeev**, V.S. Korenev, M.N. Sokolov, I.R. Nizameev, I.E. Ismaev, M.K. Kadirov, A.S. Sapunova, A.D. Voloshina, R.R. Amirov, A.R. Mustafina // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. – 296. – P.111821.

4) Elistratova, J.G. Structure optimization for enhanced luminescent and paramagnetic properties of hydrophilic nanomaterial based on heterometallic Gd-Re complexes/ J.G. Elistratova, **B.S. Akhmadeev**, A.T. Gubaidullin, M.A. Shestopalov, A.O. Solovieva, K.A. Brylev, K.V. Kholin, I.R. Nizameev, I.E.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**впервые получены** гадолиний-содержащие наноразмерные контрастные агенты на основе сферических полиоксометаллатов и гексарениевых кластеров для использования в МР-томографии, которые эффективнее коммерческих контрастных агентов в несколько раз (от 3-х до 20). Проведена оптимизация состава коллоидных наночастиц с целью достижения максимальной релаксационной эффективности. В частности, было показано, что комплексы гадолиний-кеплерат при эквимолярном соотношении являются наиболее эффективными с точки зрения магнитно-релаксационных свойств и стабильности;

**выявлены** структурные особенности комплексообразования кеплератов с ионами гадолиния, в частности, было рассмотрено влияние природы аниона и размера пор кеплератов на параметры релаксивности их комплексов с ионами гадолиния. Показано, что размер и структура пор кеплератов определяют эффективность связывания ионов гадолиния. Выявлено, что координация ионов гадолиния атомами кислорода пор кеплератов приводит к замедлению их вращательного и поступательного движения, что способствует увеличению релаксивности. Обнаружено, что максимальная релаксивность достигается для комплексов с кеплератами  $Mo_{132}$  и  $W_{72}Mo_{60}$ ;

**установлено** влияние агрегационного поведения сферических полиоксометаллатов и их гадолиний содержащих комплексов на магнитно-релаксационные свойства. Оптимальным условием для высокой магнитно-релаксационной эффективности комплексов гадолиния с кластерами и кеплератами является их агрегация в наночастицы размером 3-6 нм. Показано, что гидрофилизация образующихся наночастиц триблок сополимерами способствует их коллоидной и химической стабилизации;

**установлено**, что коллоидные наночастицы на основе комплексов гадолиния с гексарениевыми халькогенидными кластерами выступают в качестве двойных контрастных агентов: обладают магнитно-релаксационными и люминесцентными характеристиками;

**выявлено**, что морфология, размер и функциональные свойства наночастиц на основе комплексов гадолиния с гексарениевыми халькогенидными кластерами зависят от природы халькогенида и апикальной группы. В частности, показано, что природа халькогенида, входящего в состав гексарениевого кластера, влияет на магнитно-релаксационные характеристики наночастиц на основе комплексов гадолиния с гексарениевыми кластерами: в ряду халькогенида  $S \approx Se < Te$  наблюдается увеличение магнитно-релаксационных характеристик.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**

в диссертационной работе представлен подход к увеличению релаксационной эффективности и минимизации цитотоксичности ионов гадолиния за счет их прочного связывания с неорганическими лигандами и образования гидрофильной оболочки наночастиц.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

в диссертационной работе на основе кеплератов и гексарениевых кластеров получены гадолиний содержащие наноразмерные контрастные агенты, которые эффективнее коммерческих контрастных агентов в несколько раз (от 3-х до 20). Выявленные корреляции между структурой лиганда и физико-химическими свойствами полученных наночастиц представляют практическую значимость, открывая возможность использования неорганических лигандов для создания высокоэффективных контрастных агентов для МР-томографии.

**Достоверность результатов исследования:**

обусловлена применением широкого комплекса различных физико-химических методов исследования. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых журналах и интерпретированы в рамках современных

теоретических представлений. Наблюдаемые закономерности согласуются с литературными данными.

**Личный вклад автора** заключается в проведении синтеза коллоидных наночастиц, исследовании их различными физико-химическими методами и подготовке образцов для проведения экспериментов ПЭМ, МУРР, РСА и АЭС. Автор принимал участие в обработке и обсуждении результатов, а также в написании статей. Таким образом, все представленные в диссертации результаты либо получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

**Диссертационным советом** сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п.п.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации (№842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции).

На заседании 28 декабря 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Ахмадееву Б.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве **19** человек, из них **8** докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - **19**, против – нет.

Заместитель председателя совета

д.х.н., профессор

Литвинов Игорь Анатольевич

Ученый секретарь совета,

к.х.н.

Торопчина Асия Васильевна

28.12.2020

