

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.04 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело №
решение диссертационного совета
от «25» ноября 2016 года, протокол № 18.

О присуждении Шмалько Аким Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез новых функциональных производных бис(дикарболлид)а кобальта» в виде рукописи по специальности 02.00.03 — органическая химия, химические науки, принята к защите «2» сентября 2016 года, протокол № 14, диссертационным советом Д 212.204.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «11» апреля 2012 года № 105/нк).

Соискатель Шмалько Аким Владимирович, «12» ноября 1986 года рождения, в 2010 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации. Обучался в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации с «10» июня 2010 года по «10» июня 2013 года. Работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена на кафедре химии и технологии биомедицинских препаратов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации и в лаборатории алюминий- и борорганических соединений Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель — доктор химических наук Сиваев Игорь Борисович, гражданин Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории алюминий- и борорганических соединений Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Грин Михаил Александрович, гражданин Российской Федерации, заведующий кафедрой «Химия и технология биологически активных соединений имени Н.А. Преображенского» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Московский технологический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Москва;

доктор химических наук Баранин Сергей Викторович, гражданин Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории карбоциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва;

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, в своем *положительном* заключении, подписанном ведущим научным сотрудником лаборатории химии легких элементов и кластеров, доктором химических наук, доцентом Малининой Еленой Анатольевной и утвержденном директором того же института, доктором химических наук, членом-корреспондентом Российской академии наук Ивановым Владимиром Константиновичем, указала, что представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от «24» сентября 2013 г. № 842, а её автор, Шмалько Аким Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия (отзыв заслушан, обсужден и утвержден на секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» ученого совета от «27» октября 2016 года, протокол № 7).

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, из них 11 по теме диссертации, из них 5 статей, включая 3 статьи, опубликованных в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий Высшей аттестационной комиссии для опубликования основных научных результатов диссертаций. Все работы написаны диссертантом в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями. Личный вклад соискателя составляет 80-90% и состоит в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных данных, а также в написании работ. Соискателем опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Монографий, патентов и депонированных рукописей не имеет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Шмалько А.В.**, Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Коваленко Л.В. Синтез новых кислот на основе бис(дикарболлид) кобальта // Изв. АН Сер.хим. 2014. № 10. С. 2334-2337.
2. **Shmal'ko A.V.**, Efremenko A.V., Ignatova A.A., Sivaev I.B., Feofanov A.V., Hamuryudan E., Gül A., Kovalenko L.V., Qi S., Bregadze V.I. Synthesis and *in vitro* Study of New Highly Boronated Phthalocyanine // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2014. V. 18 № 10-11. P. 960–966.
3. **Shmal'ko A.V.**, Stogniy M.Yu., Kazakov G.S., Sivaev I.B., Anufriev S.A., Kovalenko L.V., Bregadze V.I. Cyanide free contraction of disclosed 1,4-dioxane ring as a route to cobalt bis(dicarbollide) derivatives with short spacer between the boron cage and terminal functional group // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 21. P. 9860-9871.

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Кисина Александра Вадимовича, начальника лаборатории спектральных исследований Государственного научного центра Российской Федерации Федерального унитарного государственного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», в качестве замечания отмечено, что в автореферате не указаны методы установления строения и степени чистоты полученных автором соединений.

В отзыве кандидата химических наук Гришина Ивана Дмитриевича, заведующего научно-исследовательской лабораторией органического синтеза и радикальных процессов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского», в качестве небольшого замечания отмечается отсутствие информации о методах выделения и идентификации впервые полученных соединений, что не позволяет в полной мере понять методику и сложность проведенных экспериментов.

В отзыве кандидата химических наук, Орловой Анны Владимировны, научного сотрудника лаборатории химии углеводов имени Н.К. Кочеткова Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, отмечается, что читатель вынужден догадываться, какими из методов установления и подтверждения структуры пользовался автор.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что оба оппонента, доктор химических наук, Грин А.М. и доктор химических наук, Баранин С.В., являются специалистами в области органической химии, имеющими опыт работы с борорганическими соединениями, а выбор ведущей организации обусловлен тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук является одной из ведущих организаций в области полиэдрических гидридов бора, что подтверждается наличием у них публикаций в ведущих рецензируемых изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **разработана** схема синтеза зарядкомпенсированных карбоновых кислот, содержащие 18 атомов бора, основанная на взаимодействии 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлида) кобальта с эфирами природных ω -аминокислот — глицина и γ -аминомасляной кислоты;
2. **изучено** взаимодействие оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта с тиоэфирами и фосфинами. Разработан метод укорочения диэтиленгликолевой цепочки,

образующейся при раскрытии 1,4-диоксанового производного, на основе которого **получены** новые функциональные производные бис(дикарболлид)а кобальта с гидроксильной, аминовой, тиольной и азидной группами, отделенными от борного остова гибкой цепочкой из трех атомов;

3. **получены** новые функциональные производные бис(дикарболлид)а кобальта с терминальной ацетиленовой и изоцианатной группами;

4. **выявлено** накопление и распределение фталоцианина, содержащего в своем составе 8 металлакарборановых фрагментов (144 атома бора), в клетках глиобластомы человека GL6.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **разработан** ряд схем синтеза ранее неизвестных производных бис(дикарболлид)а кобальта; **расширены** данные о раскрытии циклов оксониевых производного бис(дикарболлид)а кобальта с использованием серных и фосфорных нуклеофилов; **изучены** химические свойства сульфониевых и фосфониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта. На основании полученных данных **разработан** эффективный способ укорочения диэтиленгликолевой цепочки атомов, связывающей борный остов с функциональной группой; **изучена** способность фталоцианина, содержащего 144 атома бора, к накоплению в клетках глиобластомы человека GL6.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработаны** методики препаративного синтеза новых функциональных производных бис(дикарболлид)а кобальта, в которых функциональная группа, связанная с борным остовом цепочкой атомов различной длины и разной степени гидрофильности/гидрофобности; **найден** условия для получения производных бис(дикарболлид)а кобальта с терминальными функциональными группами, способными легко вступать в реакции с биологически активными соединениями; **получены** борсодержащие аналоги липидов на основе бис(дикарболлид)а кобальта, которые могут встраиваться в двухслойную мембранную оболочку липосом, обеспечивая тем самым селективную доставку бора в клетки злокачественной опухоли; **найден** эффективный способ укорочения диэтиленгликолевой цепочки атомов, образующейся при раскрытии 1,4-диоксанового производного.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, ведущих исследования и разработки в области получения биологически активных соединений и изучения их свойств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- идея диссертационной работы базируется на анализе и обобщении литературных данных по синтезу и химическим свойствам производных бис(дикарболлид)а кобальта;
- достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;
- в работе использованы современные инструментальные методы физико-химического анализа;

– выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о связи между строением и данными физико-химических методов анализа всех полученных в работе соединений.

Личный вклад соискателя состоит в анализе и обобщении литературных данных, непосредственном участии в постановке основных задач исследования, разработке основных методов эксперимента, проведении экспериментов; обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных; формулировке выводов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной цели и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия в частях: выделения и очистки новых соединений, развитие рациональных путей синтеза сложных молекул, развитие систем описания индивидуальных веществ, выявление закономерностей типа «структура – свойство», моделирование структур и свойств биологически активных веществ.

Диссертационный совет пришёл к выводу, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие борорганической химии.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «25» ноября 2016 года, протокол №18, диссертационный совет принял решение присудить Шмалько Акиму Владимировичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 8 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 13, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – один.

Председатель диссертационного совета

В.Ф. Травень

Ученый секретарь диссертационного совета

Н.А. Пожарская (Кондратова)

