

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Бабенко Семена Владимировича «Влияние комплексообразования по типу «гость-хозяин» на реакционную способность включенных молекул»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **01.04.17** – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Комплексообразование по типу «хозяин-гость» является одним из основных процессов в супрамолекулярной химии. Интерес к супрамолекулярным контейнерам - циклодекстринам, кукурбитурилам и каликсаренам – обусловлен прежде всего их потенциальным использованием в адресной доставке лекарственных средств. Однако изменение реакционной способности молекул-гостей в составе супрамолекулярных комплексов открывает и другие области применения – катализ, фотокатализ, фотодеградация органических примесей в водных растворах и пр. Важную роль в потенциальных областях применения играет фотохимия. Соискателем справедливо отмечено, что механистический аспект фотохимии супрамолекулярных комплексов развит слабо. Исследование в диссертации С.В. Бабенко фотофизики и фотохимии комплексов включения органических молекул с β -циклодекстрином является частью огромной программы, рассчитанной на многие годы вперед.

Соискатель является представителем созданной Р.З. Сагдеевым и Т.В. Лешиной школы фундаментальных исследований фотофизики и фотохимии, основанных на эффекте химической поляризации ядер (ХПЯ). Использование автором современных методов фотохимии – времяразрешенной ХПЯ и лазерного импульсного фотолиза - обеспечивает фундаментальность исследования и соответствие мировому уровню исследований в области. Задача, поставленная перед соискателем, заключалась в том, чтобы применить методы и подходы, разработанные в лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН, к изучению сложных супрамолекулярных соединений. Эту нетривиальную задачу соискатель успешно решил.

В работе проведено количественное исследование фотофизики и фотохимии двух органических соединений – 2,2'-дипиридила (DP) и антрахинон-2,6-дисульфоната (AQDS) - в присутствии β -циклодекстрина (CD). Получен большой объем информации о константах скоростей реакций с участием короткоживущих интермедиатов, константах равновесия, в том числе для возбужденных состояний, и квантовых выходах фото процессов. С фундаментальной точки зрения полученные С.В. Бабенко результаты весьма интересны. Влияние комплексообразования на реакционную способность в ряде случаев оказалось очень существенным. В частности, константа скорости реакции переноса электрона с молекулы N-ацетил-L-тирозина ($\text{TyrO}^\cdot$) на триплетно-возбужденную молекулу ^3DP в результате образования комплекса $^3\text{DP}:\text{CD}$ падает на порядок величины. Таким образом, в руках автора оказался мощный инструмент воздействия на реакционную способность короткоживущих интермедиатов; потенциальные возможности применения этого инструмента еще предстоит осознать.

Рассматривая диссертацию С.В. Бабенко как квалификационную работу, следует отметить широту набора примененных автором физико-химических методов исследования: времяразрешенная и стационарная ХПЯ, лазерный импульсный фотолиз, ЯМР (включая продвинутый метод DOSY), УФ-спектроскопия. Широта набора методов безусловно свидетельствует о высокой квалификации автора. Результаты опубликованы в трех работах в достаточно авторитетном международном журнале, во всех статьях соискатель является первым автором.

Разумеется, при чтении автореферата достаточно объемной работы возникли некоторые вопросы и замечания.

1. В подписях к рисункам, иллюстрирующим фотохимические эксперименты, непременно следует указывать ключевые экспериментальные параметры: длину волны возбуждения, наличие кислорода в растворе.
2. Как можно понять из текста автореферата, для анализа кинетики гибели триплетного состояния DP в присутствии TyrO^- и CD использовались кинетические кривые на одной длине волны (340 нм, Рис. 2). Из анализа данных извлечены четыре константы скорости. При этом автор приводит на стр. 14 значение константы равновесия (которая представляет собой отношение двух констант скорости) с точностью 4%. Нет ли здесь большого превышения точности?
3. Для эксперимента по лазерному импульсному фотолизу системы $\text{DP} + \text{TyrO}^-$ хотелось бы видеть спектры промежуточного поглощения и их динамику, подобно тому, как это сделано для AQDS.
4. Описывая лазерный импульсный фотолиз системы $\text{AQDS} + \text{CD}$, автор объясняет динамику промежуточного поглощения на длине волны 510 нм двухстадийной внутримолекулярной реакцией в комплексе триплетного состояния AQDS с CD. В связи с этим было бы интересно увидеть, как выглядит кинетика промежуточного поглощения на этой длине волны в отсутствие циклодекстрина. Не является ли эта кинетика отражением одного из процессов, показанных на схеме Рис. 7?

Автореферат хорошо оформлен и ясно написан (в качестве курьеза отмечу, однако, что он не свободен от традиционного для диссертаций последнего десятилетия многократного присутствия ошибки «в отсутствии»).

Разумеется, указанные замечания не влияют на высокую оценку работы.

Считаю, что объем и уровень материала диссертации Бабенко Семена Владимировича соответствуют требованиям п. 94 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор безусловно достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Доктор физико-математических наук Глебов Евгений Михайлович,
ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3
Тел. +7(383)3309150 (официальный телефон организации)
+7(383)3332385 (Глебов Е.М.)

Адрес электронной почты glebov@kinetics.nsc.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Новосибирск, 25 февраля 2021 г.



/Е.М. Глебов/

Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
К.Ф.-М.Н.
Пыряева А.П.