

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Бабенко Семена Владимировича
«Влияние комплексообразования по типу «гость-хозяин»

на реакционную способность включенных молекул»

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

В диссертационной работе Семена Владимировича Бабенко поставлены и решены важные научные задачи – влияние взаимодействия малых молекул с супрамолекулярными соединениями на элементарные акты химических реакций в жидкой фазе. Пространственная динамика реальных молекул в жидкостях – это наименее изученная часть химической кинетики, что обусловлено как невозможностью строго физико-математического описания и моделирования, так и ограниченными возможностями известных физических методов. В свою очередь, супрамолекулярные соединения чаще всего являются целью синтеза и объектом изучения, а не средством управления химическими реакциями в жидкой фазе. Поэтому результаты исследований, представленных в кандидатской диссертации «Влияние комплексообразования по типу «гость-хозяин» на реакционную способность включенных молекул» С.В. Бабенко, несомненно, являются **актуальными**. Сверхзадача таких работ и их значение сформулированы почему-то не во введении, а в разделе 1.1.3 литературного обзора: «Научиться контролировать выход и продукты реакции – одна из важнейших задач в современной химии». В англоязычной литературе такие задачи характеризуются как "evergreen" – вечно актуальные.

Диссертация С.В. Бабенко содержит введение, пять основных глав, каждая глава завершается краткой сводкой конкретных результатов и выводов, затем идут перечень основных выводов и заключение, список опубликованных статей по теме диссертации, список используемых сокращений и список литературы. Общий объем диссертации – 111 страниц. Работа содержит 54 рисунка и 7 таблиц. Список литературы содержит 131 наименование.

Во введении дано четкое обоснование выбора задач и целей исследования, описаны актуальность работы, степень разработанности темы исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлены степень достоверности полученных результатов, соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика,

горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, личный вклад соискателя.

Поставленные цели и задачи определили содержание первой главы диссертации – литературного обзора. В литературном обзоре даны примеры и описаны свойства супрамолекулярных структур и их влияние на физико-химическое поведение и свойства низкомолекулярных соединений, описаны методы и результаты работ, предшествующих исследованиям, описанным в диссертации. Литературный обзор подтверждает профессиональную эрудицию автора диссертации. Некоторые шероховатости и внимание к второстепенным деталям подтверждают, что литературный обзор является оригинальным произведением, написан автором диссертации и не является простой компиляцией опубликованных работ.

В литературном обзоре приведены изящные результаты кинетических расчетов и формулы для анализа экспериментальных данных и определения констант связывания различных host-молекул с guest-молекулами (раздел 1.1.4). Если это литературные данные, то на них необходимо было дать ссылки. Если же это оригинальные результаты, то уместнее было бы поместить их в соответствующие разделы диссертации.

В конце литературного обзора приведены выводы и постановка конкретных научных задач.

Во второй главе описаны материалы и реактивы, использованные при выполнении диссертационной работы, и экспериментальные методы: лазерный импульсный фотолиз, химическая поляризация ядер и несколько различных методов ядерного магнитного резонанса. Применение таких разных экспериментальных методов позволило в дальнейшем подробно исследовать изучаемые процессы и продемонстрировало хорошую эрудицию и квалификацию автора диссертации.

В третьей главе описаны результаты исследования влияния β -циклодекстрина (CD) на фотохимическую реакцию тушения возбужденного триплетного состояния 2,2'-дипиридила (DP) N-ацетил-L-тирозином (TyrO⁻). Предложены механизмы комплексообразования и механизмы обратимых фотохимических процессов. Скрупулезный и въедливый анализ разнообразных данных позволил определить константы скоростей элементарных процессов. Значения этих констант позволили сделать замечательный качественный вывод: «константа скорости реакции переноса электрона между комплексом ³DP: CD и TyrO⁻ оказалась примерно в 10 раз ниже константы скорости переноса электрона между ³DP и TyrO⁻».

Четвертая глава посвящена исследованиям фотохимической радикальной реакции DP с TyrO⁻ и процессов формирования ХПЯ в присутствии CD. В результате анализа большой совокупности результатов красивых экспериментов и теоретического анализа установлено, что в щелочном растворе протонирование анион-радикала DP[•] происходит намного быстрее геминальной рекомбинации ИРП, и поляризация DP соответствует распределению спиновой плотности в радикале DPH[•] даже в присутствии CD. Вся совокупность экспериментальных и теоретических результатов доказывает большие возможности метода ХПЯ с временным разрешением для изучения радикальных реакций в присутствии супрамолекулярных соединений.

Последняя пятая глава «Исследование реакционной способности антрахинон-2,6-дисульфата натрия в комплексе с β-циклодекстрином» дает ответ на вопросы, которые возникают сразу же после начала чтения кандидатской диссертации С.В. Бабенко: возможны ли фотохимические реакции guest- с host-молекулами и позволяет ли метод ХПЯ изучать эти реакции и идентифицировать продукты? Умелым сочетанием оптических и ХПЯ-экспериментов вместе с теоретическим анализом получены убедительные доказательства возможности таких реакций. Кроме того показано, что N-ацетил L-тирозин конкурирует с реакцией между AQDS и CD в комплексе, при этом эффективность реакции AQDS:CD с TyrO⁻ примерно в два раза ниже по сравнению с реакцией AQDS с TyrO⁻ в отсутствие циклодекстрина.

Большинство результатов, приведенных в диссертации, хорошо обоснованы, но осталось непонятным, почему не наблюдались сигналы поляризации ядер циклодекстрина при фотовозбуждении guest-молекул? Речь идет не о химической поляризации ядер, а о механизмах типа динамической поляризации при взаимодействии с guest-молекулами в триплетных или радикальных состояниях. Можно ли это объяснить короткими временами жизни таких состояний или необходимы другие объяснения?

Несколько замечаний по тексту диссертации. Вряд ли можно называть «организованной средой» гомогенные растворы guest-host комплексов. Слова «фитинг», «фитирование» и подобные глаголы можно не использовать, если есть слова «аппроксимация экспериментальных результатов». На некоторых графиках не указаны единицы измерения сдвигов линий ЯМР, либо же они отождествляются с химическими сдвигами.

Такие сдвиги линий измеряются в Гц, химические сдвиги измеряются в м.д., либо в ppm. Например, на рис. 44 указаны химические сдвиги, но

химический сдвиг для протонов в 12 ppm—это гигантская величина, невозможная для диамагнитных молекул.

Внимательное чтение и анализ кандидатской диссертации С.В. Бабенко позволяет заявить, что название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают содержание диссертации. Основные материалы диссертации опубликованы в виде 3 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и базу данных WebofScience. Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на 11 конференциях, включая международные, что также свидетельствует о достоверности и важности полученных результатов. Автор диссертационной работы продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики.

Считаю, что диссертационная работа «Влияние комплексообразования по типу «гость-хозяин» на реакционную способность включенных молекул» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Бабенко Семен Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,
Бердинский Виталий Львович
Доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой биофизики
и физики конденсированного состояния
ФГБОУ ВО «Оренбургского государственного университета»

Д.ф.-м.н.



Виталий Львович Бердинский

Доктор физико-математических наук
По специальности 01.04.17 –химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества
Почтовый адрес: 460018, г. Оренбург,
просп. Победы, д. 13, ОГУ,
Электронный адрес: vberdinskiy@yandex.ru
Телефон: + 7 (919) 85489 48

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет».

Кафедра биофизики и физики
конденсированного состояния.

09.02.2021

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

Подпись Бердинского В.Л. заверяю

Главный ученый секретарь – начальник

отдела диссертационных советов

профессор, д-р техн. наук



А.П. Фот