

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Проф. РАН, д.ф.-м.н. Калачев А.А.



11 февраля 2021 года

Отзыв ведущей организации

Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" на диссертационную работу Бабенко Семена Владимировича "Влияние комплексообразования по типу "гость-хозяин" на реакционную способность включенных молекул", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17-химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Бабенко С.В. выполнена в Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, одном из ведущих в мире центре изучения механизмов химических реакций и химической поляризации спинов магнитных ядер. Это создало хорошие предпосылки для качественной работы диссертанта.

Во-первых, работа выполнена в рамках реализации в ИХКГ СО РАН программы исследований механизмов химических реакций в организованных средах, в частности, реакций с участием комплексов «гость-хозяин». Эти системы интересны с многих точек зрения. В ходе реакций с участием комплексов «гость-хозяин» очень важную роль играет фактор стереоспецифичности, пространственное соответствие строения молекул хозяина и гостя. Изучение таких реакций привлекает большое внимание фармакологов для создания биологически активных молекул, которые усиливают действие лекарств. Комплексы «гость-хозяин» могут быть полезными для разработки технологий адресной доставки лекарств и т.д. В

лаборатории, в которой выполнена эта диссертационная работа, развивается концепция, что механизм действия добавленных молекул связан с тем, что лекарственные молекулы (гости) образуют комплексы с добавленными молекулами (хозяева). Исследования лаборатории в этом направлении с большим интересом встречены научным сообществом. Поэтому актуальность диссертационной работы Бабенко С.В. не вызывает сомнений.

Во-вторых, диссертант имел возможность использовать в своей работе признанные современные физические методы для изучения механизмов химических реакций, которые хорошо разработаны в ИХКГ СО РАН. Это традиционные фотометрические методы и методы, основанные на неравновесной поляризации спинов ядер в ходе химических реакций с участием радикалов и триплетных возбужденных молекул и ее проявлений в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Богатые традиции ИХКГ СО РАН в этой области, имеющиеся экспериментальные методы позволили диссертанту выполнить свою работу на должном уровне, обеспечили хороший уровень достоверности полученных экспериментальных данных и их адекватную интерпретацию.

Диссертационная работа Бабенко С.В. посвящена изучению влиянию бета-циклодекстрина (хозяин) на механизмы фотоиндуцированных реакций для нескольких молекул, которые выступают в качестве гостя и образуют комплексы гость-хозяин.

Циклодекстрины являются одними из наиболее ярких представителей молекул - «хозяев» и представляют собой супрамолекулярные структуры. Одной из наиболее важных особенностей циклодекстринов является наличие гидрофобной полости, в то время как за счет гидроксильных групп на поверхности он обладает достаточно хорошей растворимостью в воде. Благодаря данному свойству он применяется в составе лекарственных препаратов для увеличения растворимости активных веществ и повышения их биодоступности и стабильности.

Непосредственно измеряемыми диссертантом величинами в эксперименте являются, с одной стороны, интенсивность триплет-триплетного поглощения молекул гостя и ее временная зависимость, что позволяет диагностировать изменения концентрации молекул гостя в триплетном электронно-возбужденном состоянии. С другой стороны, изменения в спектре ЯМР, вызванные эффектом химической поляризации ядер за счет образования радикалов и их рекомбинации в темновых реакциях электронно-возбужденных триплетных молекул.

В результате диссертант получил ряд интересных значимых результатов. Отметим следующие результаты:

1. Получены убедительные подтверждения, что во всех изученных системах образуются комплексы «гость-хозяин». Комплексы создают как молекулы гостей в основном электронном состоянии, так и в электронно-возбужденном триплетном состоянии. Особо надо подчеркнуть, что в литературе очень мало данных по взаимодействию «гость-хозяин», когда гость находится в электронно-возбужденном состоянии.
2. Найдены константы равновесия для комплексообразования молекул «гостя» как в основном электронном состоянии, так и в электронно-возбужденном триплетном состоянии. Получены и сопоставлены данные, полученные методами фотометрии и химической поляризации ядерных спинов.
3. Найдены константы скорости тушения триплетно-возбужденных состояний молекул гостя другими добавками, получены данные по влиянию бета-циклодекстрина на это тушение.
4. Предложено обобщение метода времяразрешенной ХПЯ, предложенной в свое время Х. Фишером с др. для сравнительно простых кинетических схем, на более сложные ситуации, в которых одновременно проявляются несколько каналов формирования ХПЯ.
5. Константа скорости переноса электрона между комплексом ${}^3DP:CD$ и тушителем $TyrO^{\cdot}$ триплетно-возбужденных молекул (DP) примерно в 10 раз ниже этой константы для пары 3DP и $TyrO^{\cdot}$.

Результаты, полученные диссертантом, являются существенным вкладом в развитие методов изучения механизмов физических и химических процессов, которые происходят в системах «гость-хозяин», и они дают полезную количественную информацию о фотофизических процессах и химических реакциях для нескольких конкретных систем «гость-хозяин».

По существу полученных диссертантом научных результатов можно сформулировать следующие вопросы.

1. На рисунке 23 приведена зависимость оптических спектров поглощения дипиридила от концентрации циклодекстрина, которая была использована для расчета константы комплексообразования. Но это сделано только для одной длины волны регистрации. Между тем, тот же рис. 23 показывает, что на разных длинах волн регистрации поведение интенсивности поглощения в зависимости от содержания циклодекстрина качественно отличается: при одних длинах волн

- интенсивность падает, а при других длинах волн интенсивность линии поглощения увеличивается. Диссертант никак это не обсуждает. Хотелось бы, чтобы на защите он прокомментировал эту ситуацию.
2. В той схеме реакций, которая обсуждается диссертантом, все процессы формирования ХПЯ происходят на временах свободного пробега молекул в промежутках между бимолекулярными столкновениями. В канонической модели формирования ХПЯ есть две стадии: рекомбинация геминальных пар и рекомбинация пар частиц, случайно встретившихся в ходе блуждания (так называемых диффузионных пар). В ситуации, которую имеет диссертант все пары, где формируется ХПЯ, являются диффузионными, а диссертант пишет о некоей геминальной стадии.
 3. Одним из главных понятий в диссертации выступает “константа связывания гостя с хозяином”, но нее дано четкого определения этого понятия. Из текста понятно, что идет речь о константе равновесия. Если есть только две реакции, бимолекулярная реакция $A(\text{гость}) + B(\text{хозяин}) \rightleftharpoons K(\text{комплекс})$ и есть мономолекулярный распад комплекса, то константа равновесия есть отношение $[K]/([A][B])$. Насколько этот подход уместен, если схема реакции более сложная, если есть еще и другие реагенты и т.д. Было бы хорошо, если бы на защите диссертации диссертант показал ученому совету, как получена константа равновесия на стр. 50.
 4. На стр. 51 приведены три реакции появления и гибели молекул DP в триплетном состоянии. По мнению диссертанта, реакция (2) является основной при низких концентрациях триплетных DP. Тогда кинетика промежуточного триплет-триплетного поглощения должна описываться экспоненциальной зависимостью от времени, так как мономолекулярная реакция (2) имеет решение вида $\exp(-kt)$. Почему-то диссертант (см. вставку на рис. 25) представил экспериментальные данные в анаморфозах $1/A$, время, а не логарифм A , время? Линейная зависимость в координатах $1/A$, t указывает на то, что основной вклад вносит не мономолекулярная реакция (2), а бимолекулярная реакция (3).

На основе вышеизложенного можно сделать заключение, что диссертационная работа Бабенко Семена Владимировича является законченным научным исследованием, имеющим важное прикладное научное и практическое значение. Основные результаты работы изложены в публикациях в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации были представлены на

международных и российских научных конференциях. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

Таким образом, диссертационная работа Бабенко Семена Владимировича “ Влияние комплексообразования по типу “гость-хозяин” на реакционную способность включенных молекул” по актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует пункту 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации №355 от 2 апреля 2016 года), а автор работы, Бабенко Семен Владимирович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на научном семинаре отдела химической физики КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН (протокол №21-01 от 04.02. 2021 г)

Отзыв подготовил научный руководитель ФИЦ КазНЦ РАН

Д.ф.-м.н., академик Салихов К.М.

Салихов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

420029, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
Тел. +7 (843) 272 05 03 Факс +7 (843) 272 50 75
E-mail: phys-tech@kfti.knc.ru

Подпись Салихова К.М. заверяю

Ученый секретарь КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

д.ф.-м.н. Воронкова В.К.

11 февраля 2021 г.

