

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лобанова Антона Валерьевича
«МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАПИРРОЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности: 02.00.04 - «физическая химия»

Диссертация Лобанова А.В. посвящена развитию новых принципов управления фотохимическими характеристиками циклических тетрапиррольных макрогетероциклов и разработке новых подходов направленного конструирования фотохимически активных материалов с заданными свойствами. Актуальность проделанной работы не вызывает сомнений, поскольку макроциклические тетрапиррольные соединения (фталоцианины, порфирины, хлорины) и металлокомплексы на их основе обладают широким спектром значимых свойств, что обуславливает использование этих соединений в качестве красителей, катализаторов, фото- и электрокатализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей и оптических фильтров, в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях, нелинейной оптике, в качестве фотосенсибилизаторов медицинского назначения и диагностических препаратов. Управление практически значимыми фотофизическими свойствами возможно не только за счет варьирования структуры макрогетероциклов, но и за счет построения супрамолекулярных структур на основе этих соединений. В то же время, внимание к агрегированным тетрапиррольным макрогетероциклам до настоящего времени было сфокусировано, главным образом, на разработке методов получения агрегатов необходимой структуры, а не на изучении их фотохимических свойств. До настоящего времени не проводилось систематическое исследование фотофизических свойств различных типов агрегатов макроциклических тетрапирролов, образующихся в составе многокомпонентных систем.

Лобановым А.В. проделан большой объем экспериментальной работы по получению супрамолекулярных комплексов и пленок на основе тетрапиррольных соединений в мономолекулярной и агрегированной формах, сравнительному анализу

агрегационного поведения макроциклических тетрапирролов различных типов в составе многокомпонентных систем и установлению факторов, определяющих агрегацию, определению спектральных и фотохимических свойств макроциклических тетрапирролов в зависимости от агрегации и координационных взаимодействий в составе супрамолекулярных комплексов, определению каталитической и фотокаталитической активности молекулярных агрегатов тетрапирролов в реакции разложения пероксида водорода. Анализ автором полученных данных позволил установить закономерности образования активных форм кислорода в условиях фотокатализа и фотосенсибилизации тетрапирролами и их молекулярными агрегатами и обосновать выбор областей приложения практически значимых свойств новых комплексов макроциклических тетрапиррольных соединений и их агрегатов. В работе надежно установлено, что в составе супрамолекулярных комплексов и пленок макроциклические тетрапирролы в зависимости от структуры и состава могут быть стабилизированы в мономолекулярной или агрегированных формах. Показано, что создание условий для варьирования межмолекулярного взаимодействия макроциклических тетрапиррольных соединений, определяющего их фотофизические свойства, позволяет реализовать контролируемое получение разнообразных типов фотоактивных систем с принципиально разными свойствами. Полученные результаты позволяют формировать супрамолекулярные системы для фотокатализа, флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний, бактерицидных средств, чувствительных элементов биосенсоров. Таким образом, научная новизна и практическая значимость работы Лобанова А.В. не вызывает сомнений. Предложенные автором подходы могут быть распространены на широкий круг тетрапиррольных макроциклических соединений. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. Полученные результаты полностью отражены в публикациях автора.

К представленной работе имеются некоторые вопросы и замечания.

1. В работе описано получение «биодоступного фотоактивного агрегата тетрапиррола» (стр. 3). С моей точки зрения необходимы дополнительные данные в пользу, что при биологическом действии эти агрегаты неизменными попадают в клетку.

2. На стр. 22 обсуждаются изменения спектральных характеристик хлорофилла при его взаимодействии с ПАВ в воде и спирте. Как изменяется способность к мицеллообразованию самого ПАВ при переходе от воды к спирту?

3. На стр. 34-35 автор пишет о стимулировании образования перекиси водорода при взаимодействии агрегатов хлорофилла с основаниями Льюиса. Не происходит ли при этом дезагрегация хлорофилла, и как было доказано, что она не произошла?

4. Для комплексов металлов со степенями окисления +3 и +4 в качестве лиганда указывается хлорид-анион как в исходных соединениях, так и в агрегатах. Не замещается ли хлорид-анион в ходе всех манипуляций по приготовлению супрамолекулярных систем и при других исследованиях? Например, при исследовании зависимости «скорости разложения H_2O_2 , катализируемого $FeCl_3$, в 0.1 н. $NaOH$...» (стр. 40-41) такое вполне возможно.

5. При описании получения соединений (в частности, хлорофиллов и феофитина *a*) необходимо не только описывать саму процедуру, но и сам полученный продукт (агрегатное состояние, цвет и т. д.). Необходимо так же приводить больше данных, характеризующих чистоту исследованных соединений. Кроме того, надо отметить, что данные МАЛДИ не могут быть использованы для характеристики чистоты соединения – только для идентификации.

6. С моей точки зрения несколько неудачно представлены некоторые структуры исследованных соединений: строение хлорофилла *a* лучше изобразить структурной формулой, а не писать словами, что какая-то связь на самом деле не одинарная, а двойная.

7. В работе имеется некоторое количество неудачных и жаргонных выражений (например, «...тогда как в мицеллах анионогенного ДСН Хеб агрегирует при снижении pH, когда карбоксильные группы протонированы» (стр. 24); «...в 50%-ной смеси $CD_3OD + D_2O$ » (стр. 10); «мономерная форма хромофора» (стр. 28) и др.).

Однако приведенные выше замечания не ставят под сомнение высокий уровень представленной работы. В целом, диссертационная работа Лобанова Антона Валерьевича «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах», представляет собой законченное исследование, которое по актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности сделанных выводов отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени доктора химических наук (пункт 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»)), а автор работы, Лобанов Антон Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - «физическая химия».

Старший научный сотрудник

лаборатории органического синтеза и химии природных соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химии Коми научного центра

Уральского отделения Российской академии наук,

доктор химических наук,

доцент

Белых Дмитрий Владимирович

«10» января 2018 года

Адрес: 167000, РФ, Республика Коми

г. Сыктывкар,

ул. Первомайская, 48

Тел.: +7(8212)21-99-16

E-mail: belykh-dv@mail.ru


