

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Лобанова Антона Валерьевича

«Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Создание новых материалов с заданными практически полезными свойствами остается в последние годы одним из наиболее современных стратегических направлений развития химической науки. В связи с этим важнейшей задачей химии материалов является выявление фундаментальных зависимостей «структура-свойство», понимание того, каким образом будут изменяться те или иные характеристики активных компонентов этих материалов, в частности, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства, при переходе от простых систем (твердая фаза или раствор) к многокомпонентным супрамолекулярным системам, которые находят применение в практике. При этом высока роль не только собственно процессов взаимодействия активных молекул с окружением, но и роль агрегационных процессов, существенно изменяющих их свойства. Ароматические тетрапиррольные соединения представляют собой пример соединений, перспективы использования которых в технике, медицине и в быту представлены очень широко – от катализаторов и фотосенсибилизаторов как технического, так и медицинского назначения до красителей, сенсоров, активных компонентов полупроводников и солнечных батарей. Эти свойства макрогетероциклов обусловлены как наличием в молекуле протяженной системы π -сопряжения, координированного иона металла, так и различных функциональных групп на периферии макрокольца, регулирующих электроноизбыточность или электронодефицитные свойства тетрапирролов, определяющих их гидрофильно-гидрофобный баланс, фотофизические и редокс-характеристики и т.д. В связи с вышесказанным диссертационная работа

Лобанова А.В., посвященная установлению взаимосвязи фотохимических свойств тетрапирролов с их агрегационными свойствами и координационными эффектами, реализуемыми в многокомпонентных системах, **является несомненно актуальной.**

Представленная работа вызывает большой интерес, как с позиций фундаментальной науки, так и с точки зрения практического использования полученных в ней экспериментальных данных. В результате комплекса проведенных автором систематических исследований получило развитие *новое научное направление*, связанное с реализацией возможностей управления фотохимическими свойствами тетрапиррольных макрогетероциклов и их металлокомплексов на надмолекулярном уровне.

В работе впервые установлены закономерности образования и разрушения агрегатов различных классов тетрапиррольных соединений с разной степенью гидрофильности в супрамолекулярных системах на основе мицелл, наночастиц и полимерных матриц, что является существенным вкладом в развитие физической химии молекул этого класса. Выявление же автором работы зависимости спектрально-люминесцентных и фотохимических характеристик тетрапирролов от их агрегационного состояния в составе вышеуказанных материалов открывает перспективы широкого применения этих систем, что и было продемонстрировано автором в заключительной главе диссертации.

Все вышесказанное определяет **новизну и практическую значимость результатов**, полученных в диссертационной работе Лобанова А.В.

Удачным является выбор автором работы объектов исследования – хлоринов, фталоцианинов, двукратно протонированных форм порфиринов – для которых спектральные проявления агрегации наиболее выражены, а фотохимические характеристики соединений этих классов в том или ином виде уже находят практическую реализацию. **Достоверность полученных в работе А.В. Лобанова результатов** подтверждается использованием в ней большого числа современных методов исследования, взаимной

согласованностью полученных с их помощью экспериментальных данных и высоким научным уровнем их обсуждения, а также публикацией основных результатов исследований в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

Работа Лобанова А.В. построена традиционным образом, состоит из введения, обзора литературы (*глава 1*), экспериментальной части (*глава 2*), а также *глав 3-7*, в которых изложены основные результаты исследований автора и их обсуждение; включает заключение и список цитированной литературы. Работа представлена на 256 страницах текста, проиллюстрированных 145 рисунками и 31 таблицей. Список цитированной литературы включает 300 работ отечественных и зарубежных авторов, большая часть которых опубликована в течение последних 5-10 лет.

В *главе 1* проанализированы имеющиеся в литературе сведения о строении, спектральных характеристиках, типах молекулярной агрегации и спектрально-люминесцентных и фотохимических характеристиках тетрапиррольных макрогетероциклов. В *главе 2* представлено описание объектов исследования, методики приготовления образцов и техника эксперимента. *Глава 3* посвящена эффектам агрегации, спектральным и фотохимическим свойствам фталоцианинов в многокомпонентных системах. В *главе 4* рассмотрены вопросы молекулярной агрегации порфиринов и хлоринов в различных супрамолекулярных системах, а также их координационные и фотохимические свойства. *Глава 5* посвящена обсуждению вопросов образования активных форм кислорода агрегированными тетрапиррольными молекулами в процессах фотосенсибилизации и фотокатализа. В *главе 6* обсуждаются каталитические и фотокаталитические процессы разложения пероксида водорода с участием молекулярных агрегатов тетрапиррольных молекул. В *главе 7* рассматриваются аспекты практического использования супрамолекулярных комплексов и агрегатов тетрапирролов, полученных в работе.

Среди всей совокупности научных результатов, полученных в диссертационной работе А.В. Лобанова, хочется выделить некоторые наиболее существенные:

установлено, что агрегация тетрапиррольного макроцикла в условиях супрамолекулярного окружения позволяет получать различные типы систем с контролируемыми фотофизическими и фотохимическими свойствами; обнаружено, что для мономолекулярных форм тетрапирролов и их *J*-агрегатов характерны высокий квантовый выход триплетных состояний и перенос энергии на кислород, тогда как для *H*-агрегатов типичными являются активность в процессах фотопереноса электрона на кислород, тушение флуоресценции и триплет-триплетная аннигиляция;

показано, что

- в экстракомплексах Mg-хлоринов с гистидином за счет снижения энергии синглет-триплетного перехода менее 1 эВ происходит дезактивация канала генерации синглетного кислорода;
- в супрамолекулярных системах на основе SiO_2 и макромолекул сэндвичевые димеры фталоцианинов обнаруживают сольвент-зависимые редокс-процессы, что позволяет создавать на их основе биосенсорные устройства;
- комплексы тетрапирролов с d^0 -, d^{10} -металлами, находящиеся в супрамолекулярном окружении в форме *H*-агрегатов, являются эффективными фотокатализаторами разложения перекиси водорода;
- для комплексов агрегированных фталоцианинов железа и марганца с полимерами обнаружены выраженные биоцидные свойства в отношении 9 типов болезнетворных микроорганизмов;
- супрамолекулярные комплексы фталоцианинов магния и цинка с поливинилпирролидоном и нанокремнеземом перспективны для разработки средств флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии.

При прочтении диссертационной работы возникли некоторые **вопросы и замечания:**

1. Какова степень агрегации тетрапиррольных молекул в изученных случаях, каково приблизительное число молекул в агрегате? Можно ли спрогнозировать, каким образом повлияет на их фотохимические характеристики размер агрегата, сохранятся ли выявленные закономерности при переходе к ассоциатам димерного строения?
2. Можно ли по ЭСП или каким-то другим образом определить, представляет ли собой супрамолекулярная система смесь индивидуальных молекулярных форм тетрапиррольного пигмента, а также его *J*- и *H*-агрегатов, или же это агрегаты промежуточной структуры?
3. В разделе 6.3 диссертационной работы рассматривается фотокаталитическая активность металлокомплексов тетрафенилпорфина в реакции разложения перекиси, однако практически ничего не сказано об их агрегационном состоянии и способах его оценки.
4. На стр. 149 диссертации говорится о различии областей локализации хромофора тетрафенилпорфирина в мицеллах ПАВ, однако, каковы варианты этого расположения тетрапиррола, автором не раскрывается.
5. Зачастую в работе речь идет о координационных взаимодействиях, комплексах; при этом часто не уточняется, о какого рода комплексах идет речь – о молекулярных комплексах (например, π - π -типа) или о комплексах с участием координированного металла. Как понять выражение «...будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием лиганда, но не металла...» (стр. 13 авт.)?
6. О неплоском пространственном строении хлоринов по сравнению с порфиринами и фталоцианинами (стр. 126 дисс) следует говорить более осторожно, если, конечно, речь не идет о конформациях природных макрогетероциклов этого типа *in vivo*.
7. Автор объясняет процесс кислотной диссоциации двукратно протонированной формы тетрафенилпорфина при включении его молекулы в

супрамолекулярную систему низкой диэлектрической проницаемостью среды в гидрофобном ядре мицеллы TX-100, констатируя при этом, что для более гидрофильного тетрагидроксифенилпорфина такого эффекта не наблюдается. По нашему мнению, причины этого могут быть более прозаическими и состоять в различной основности двух тетрапирролов.

Высказанные замечания частного характера ни в коей мере не снижают позитивного впечатления от представленной работы. Работа является единым законченным научным исследованием, написана грамотным научным языком, в тексте обнаруживается минимальное количество опечаток (стр. 89, 103, 104, 122, 129, 131, 141, 148 дисс). Ее внимательное прочтение позволяет сделать вывод о том, что автор является высокоэрудированным специалистом в области физической химии, а также граничащих с ней наук.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты, полученные в работе, опубликованы в 41 статье, 30 из которых напечатаны в журналах, рекомендованных ВАК РФ, положения диссертационной работы прошли широкую апробацию в качестве тезисов более 100 докладов на конференциях всероссийского и международного уровня.

Содержание диссертации *соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия: п.1 - Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п.3 - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п.10 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.*

Таким образом, по объему, актуальности темы, научной новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Лобанова Антона Валерьевича отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, а сам диссертант *заслуживает* присуждения ему ученой степени *доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.*

ФИО оппонента:

Березин

Березин Дмитрий Борисович

Почтовый адрес:

153000, г. Иваново,
Шереметевский пр-т, 7.

Телефон:

+7 (4932) 30-73-46

Адрес электронной почты:

berezin@isuct.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»
Доктор химических наук,
профессор кафедры
органической химии

Должность:

15.12.2017

Подпись Березина Д.Б. подтверждаю.

Ученый секретарь диссертационного совета Д212.063.07 ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-технологический университет»,
доктор химических наук, профессор



Данилова Е.А.

Данилова Е.А.