

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Таратайко Андрея Игоревича
«Синтез альдонитронов и нитроксильных радикалов с флуоресцентными заместителями в составе молекулы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Представляемая работа посвящена развитию методов получения стабильных нитроксильных радикалов и спиновых ловушек с введенными в состав молекулы заместителями-флуорофорами и изучению возможности их использования в качестве бифункциональных флуоресцентных-парамагнитных зондов и фотохромных систем. Основное содержание работы по такой специальности, как и должно быть, составляет химическая часть, которую, несомненно, оценят специалисты. Работая в другой области, области химической физики, я бы хотел обратить внимание на важность и актуальность представленной работы для специалистов из смежных областей. Как справедливо отмечает автор, двойные (про)флуоресцентные-нитроксильные зонды являются уникальными инструментами для биофизических исследований, сочетая высокую чувствительность флуоресцентного детектирования с чувствительностью нитроксильных радикалов и нитронов к радикальным процессам. Например, восстановление нитронилнитроксильного фрагмента в таком двойном зонде под действием супероксид-аниона или антиоксидантов (аскорбиновая кислота, кверцетин и т.п.) в биологической системе приводит к резкому разгоранию флуоресценции двойного зонда и симбатному падению интенсивности его сигнала ЭПР. Так в стационарном эксперименте удастся фиксировать очень низкие потоки супероксида, от 10 нМ/мин, и анализировать активность антиоксидантов при субмикромольных концентрациях, тогда как стандартные ЭПР и оптические методы требуют как минимум микромольных концентраций. Функционализированный нитроксильным радикалом стильбен, ковалентно связанный с кварцевой подложкой, можно использовать для исследования окислительно-восстановительного статуса и микровязкости раствора: от первого параметра зависит скорость разгорания флуоресценции стильбена, а от второго --- скорость его цис-транс фотоизомеризации. Введенную в гидрофобную полость бычьего сывороточного альбумина бифункциональную молекулу можно использовать для анализа внутримолекулярного переноса электрона, при этом люминесценция отражает в основном микрополярность и микровязкость вблизи донорной группы (пример флуорофора - 1-диметиламинонафталин-5-сульфонат), ЭПР --- в окрестности нитроксида. Таких примеров из области биофизики можно привести великое множество. В области физической химии подобные системы («спин-меченые люминофоры») применяются, например, для генерации и изучения трехспиновых систем, являющихся мостиком от хорошо изученных спин-коррелированных радикальных пар к более сложным коррелированным многоспиновым системам. В области органических функциональных материалов введение стабильного радикала («локализованного электронного спина») в активную среду позволяет заметно изменить магнитосопротивление органического полупроводника. Работы по системам подобного типа обсуждаются в таких разных «физических» журналах, как J. Photochem. Photobiol., J. Biochem. Biophys. Methods, Phys. Chem. Chem. Phys., J. Phys. Chem. и

Phys. Rev. Приведенные примеры призваны показать востребованность новых бифункциональных молекул, а значит, и новых методов их синтеза, и важность представляемой работы для специалистов из смежных областей, и подчеркнуть ее актуальность.

В работе привлечен широкий спектр современных методов физико-химической характеристики соединений, однако особо хочется отметить применение таких специфических методов, как спектроскопия ЭПР и спектроскопия фотоиндуцированного оптического поглощения, непосредственно связанных с оптической и парамагнитной активностью обсуждаемых систем. Также следует обратить внимание на то, что, хотя формально материалы работы опубликованы всего в двух статьях, автором получен огромный экспериментальный материал. По собственному опыту знаю, что такая ситуация весьма характерна для стыковых, междисциплинарных исследований, к которым несомненно относится и представляемая работа, когда пять лет напряженной работы выливаются в одну статью, в которой скупо констатируется создание нового класса функциональных систем. Ценность таких работ в пересчете на публикацию несоизмеримо выше, чем у работ, выполняемых в рамках хорошо сформировавшейся и разработанной области.

Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных научных журналах из списка ВАК и неоднократно обсуждались на конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Синтез альдонитронов и нитроксильных радикалов с флуоресцентными заместителями в составе молекулы» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки ряда методов синтеза стабильных радикалов и спиновых ловушек с заместителями-флуорофорами, которые могут применяться в том числе для создания полифункциональных флуоресцентных/парамагнитных зондов, востребованных в различных областях физической химии, биофизики, медицинской физики, а также для создания новых фотоактивных полифункциональных материалов, а ее автор, Таратайко Андрей Игоревич, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Стась Дмитрий Владимирович,
К.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук.
630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru
22 сентября 2016 г.



Подпись удостоверяю:

уч. секретарь

Н.А. Какуткина

«23» сентября 2016 г.