

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Егорова Антона Егоровича «Исследование спектрально-кинетических характеристик и закономерностей фотохимических процессов с участием комплексов цианиновых и порфириновых красителей и биомакромолекул», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Актуальность избранной темы** Исследование фотохимических процессов возбужденных состояний фотоактивных молекул, представляется актуальным для получения характеристик новых красителей. Образование комплексов с биомакромолекулами оказывает влияние на фотохимические свойства фотоактивных соединений. Полученные данные о фотохимических свойствах новых красителей позволяют осуществлять целенаправленный поиск новых эффективных фотосенсибилизаторов и флуорофоров. Исследуемые новые карборанилхлорины и бискарбоцианиновые красители поглощают в области так называемого «терапевтического окна» что является преимуществом для потенциального использования в качестве новых фотосенсибилизаторов. Тема представленной диссертационной работы, несомненно, является актуальной.

### Содержание работы

Диссертационная работа Егорова А. Е. состоит из введения, 3 глав (обзор литературы, материалы и методы, результаты и обсуждение), заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы (249 источников).

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цели и задачи работы, а также тезисы, выносимые на защиту, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, описывает личный вклад автора, достоверность полученных результатов, апробацию результатов исследования, приводит количество публикаций, структуру и объем работы.

В **главе 1** (обзор литературы) приведен обзор актуальной научной литературы, который включает описание различных классов фотоактивных красителей, таких как тетрапирролы, бискарбоцианиновые и кетоцианиновые красители. Описано строение таких молекул доставщиков как человеческий сывороточный альбумин и липопротеины низкой плотности.

В **главе 2** (материалы и методы) описаны экспериментальные методы и вещества, используемые в работе.

В главе 3 (результаты и обсуждение) посвящена обсуждению результатов и экспериментальных данных изучения спектрально-кинетических характеристик новых карборанилтетрапиррольных, бискарбоцианиновых и кетоцианиновых красителей с альбумином. Методами импульсного фотолиза исследованы триплетные состояния различных классов красителей. Доказательством триплетной природы полученных спектров возбужденных состояний красителей являлось тушение кислородом с константой близкой к диффузионной константе, с учетом спин-статистического фактора. Охарактеризован процесс комплексообразования новых карборанилтетрапирролов с человеческим сывороточным альбумином и липопротеинами низкой плотности. Приведена оценка эффективности переноса энергии в реакциях между триплетным состоянием карборанилтетрапиррольных фотосенсибилизаторов и молекулярным кислородом. Зарегистрирован перенос электрона и получены спектрально-кинетические характеристики продукта реакции в системе бискарбоцианинового красителя и донора электрона. Полученный анион радикал красителя может вступать в реакцию с молекулярным кислородом с образованием супероксида, который является фоточитотоксичным интермедиатом. Для нового производного  $\alpha, \alpha'$ -бис (замещенных бензилиден)циклопентанона установлена более эффективная генерация синглетного кислорода в полярном окружении. Установлено фоточитотоксическое действие ряда новых красителей на опухолевые клетки. Завершают работу заключение и выводы, которые соответствуют поставленным целям и задачам исследования и отражают полученные автором результаты. Объем полученных диссертантом экспериментальных данных, а также использование различных методов анализа, в том числе импульсного фотолиза, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии с единичным счетом фотонов, а также квантово-химические расчеты, позволяет однозначно утверждать что приведенные результаты в диссертационной работе являются **достоверными**. Все утверждения в диссертации являются корректными, и они являются полностью обоснованными.

Полученные результаты без сомнения представляют **научную новизну** исследования, подтверждаемую полученными данными при изучении закономерностей фотохимических процессов с участием карборанилпорфириновых, бискарбоцианиновых и кетоцианиновых красителей и их комплексов с биомакромолекулами.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в получении фотохимических характеристик ряда новых карборанилтетрапиррольных красителей, которые могут выступать в качестве бифункциональных красителей потенциально

пригодных для использования как в качестве агентов для фотодинамической терапии, так и агентов для борнейтронзахватной терапии. Продемонстрированная фотоцитотоксичность ряда новых красителей на опухолевых клетках указывает на потенциальную возможность для использования в противоопухолевой терапии.

В целом диссертация Егоров А. Е., корректно оформлена и производит благоприятное впечатление. Работа представляет собой целостное и завершённое исследование, основные результаты которой достаточно полно отражены в 7 публикациях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и 3 тезисах на конференциях.

Работа производит положительное впечатление, но при ознакомлении с ней возникли следующие замечания:

1. Экспериментальной части работы уделено мало внимания, включая описание экспериментальных установок, в частности установке импульсного фотолиза.
2. Может ли установленное связывание красителя с альбумином приводить к тушению флуоресценции аминокислот белка?
3. В части «Положения, выносимые на защиту:» не точная формулировка «В результате переноса электрона образуется анион-радикал красителя, который гибнет в процессе рекомбинации с константой скорости  $2k = 1-2 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ .» рекомбинации каких радикалов?
4. В той же части неудачно сформулировано утверждение «Введение карборановых заместителей в тетрапиррольные красители позволяет сохранить флуоресцентные и фотосенсибилизирующие характеристики ( $\Phi_{\Delta} > 0,5$ ) красителей», т.к. его можно понять как квантовый выход более 50% и фотосенсибилизирующие характеристики более 50%.

Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Принимая во внимание уровень выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость, диссертационная работа Егорова Антона Егоровича представляет собой законченную научно-квалификационную работу и удовлетворяет требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года (ред. от 18.03.2023, №415), а сам диссертант заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук,  
Профессор,

Надточенко Виктор Андреевич

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
российской академии наук

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

e-mail: nadtochenko@chph.ras.ru

телефон +7 499 137-29-51

Подпись В.А. Надточенко заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

25.09.23

М. Н. Ларичев

