

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Соломатиной Анастасии Игоревны на тему: «Люминесцентные циклометаллированные комплексы платины (II) для использования в биоимиджинге», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия.

В настоящее время, актуальной проблемой биологии и медицины является изучение механизмов процессов, происходящих на клеточном уровне. В связи с этим, крайне важной задачей является поиск люминесцентных сенсоров, т.е. люминофоров, изменяющих свои фотофизические свойства в зависимости от температуры среды или от концентрации определенных молекул, таких как глюкоза, кислород, ферменты и т.д. Одним из перспективных направлений неорганической химии, позволяющих реализовать данную задачу, является разработка метода синтеза металлоорганических соединений с заданными физико-химическими, фотофизическими и биологическими свойствами. Поэтому тема диссертации Соломатиной А.И., посвященная разработке новых люминесцентных металлоорганических соединений и применения их в биоимиджинге, является актуальной, имеет большое научное и практическое значение.

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, списка литературы и приложения.

В главе «Обзор литературы» представлен литературный обзор люминесцентных комплексов платины(II). В данной главе рассмотрены методы синтеза циклометаллированных соединений, описана связь люминесцентных свойств со строением комплексов и основные подходы к получению комплексов платины(II), обладающих заданными люминесцентными свойствами (квантовый выход люминесценции, длина волны поглощения и люминесценции). Кроме того, представлен обзор использования координационных соединений в биоимиджинге.

Глава «Экспериментальная часть» содержит подробное описание синтеза используемых люминофоров – комплексов платины(II), а также их спектральные характеристики (ЯМР, масс-спектры). Подробно разобрана методика исследования фотофизических свойств, структуры комплексов, цитотоксичности. Приведена методика проведения экспериментов по биоимиджингу.

В главе «Обсуждение результатов» обсуждается синтез используемых циклометаллированных соединений платины(II), их люминесцентные свойства, а также их применение в люминесцентном биоимиджинге. Рассмотрен метод синтеза 34 новых циклометаллированных соединений платины(II) с подтверждением структуры с помощью спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Проанализированы результаты исследования фотофизических свойств полученных комплексов, таких как спектры люминесценции, времена жизни люминесценции и квантовые выходы люминесценции. На основе сравнения спектров поглощения и люминесценции, где наблюдался значительный стоксовый сдвиг, анализа времен люминесценции порядка микро- и миллисекунд, а также выявленного тушения люминесценции молекулярным кислородом был сделан вывод о

триплетной природе возбужденного состояния, из которого происходит излучательный переход. Анализ молекулярных орбиталей методом теории функционала плотности позволил определить характер электронных переходов (внутрилигандный переход, переход с переносом заряда с металла на лиганд, переход с переносом заряда с лиганда на лиганд), характерный для каждого типа комплексов. Представлен синтез, характеристика и фотофизические свойства конъюгатов циклометаллированных комплексов платины(II) с белками, а также успешное применение данных конъюгатов в клеточном биоимиджинге с применением микроскопии люминесценции с детектированием по времени жизни возбужденного состояния флуоресценции или фосфоресценции.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Соломатиной А.И. основывается на большом числе полученных экспериментальных данных. Материалы выполненных исследований опубликованы в международных научных журналах, неоднократно докладывались на международных конференциях.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов и основных положений диссертации определяется высоким общим уровнем результатов синтеза и исследований люминесцентных свойств новых металлоорганических соединений. Данные соединения являются перспективными для применения в клеточном биоимиджинге, для изучения различных тканей, могут использоваться при диагностике различных заболеваний. На основе данных веществ могут быть разработаны сенсоры для определения содержания гистидинсодержащих соединений и молекул кислорода в клетках живых организмов.

Замечания и рекомендации по диссертации:

1) В целом, в работе изучены фотофизические свойства большого количества комплексов платины(II) и показано, что введение поляризуемых атомов в лиганд и расширение сопряженной системы, позволяет добиться сдвига спектров люминесценции и возбуждения в красную область видимого спектра. Однако, остается невыясненной причина наблюдаемого эффекта. Также практически отсутствует интерпретация зависимости времени жизни триплетного состояния и квантового выхода люминесценции от строения лиганда.

2) В литературном обзоре уделено большое влияние обсуждению влияния донорно-акцепторных свойств лиганда на квантовый выход люминесценции. Однако, в обсуждении результатов не рассматривается корреляция между донорно-акцепторными свойствами лигандов и фотофизическими свойствами комплексов.

3) В работе отсутствует описание методики выполнения квантово-химических расчетов. В диссертации отсутствует информация об используемом базисном наборе и учете влияния растворителя. Не ясно, чем обусловлен выбор функционала PBE0 для проведения квантово-химических расчетов.

4) В разделе 3.2.1. «Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов платины(II) с N-гетероциклическими карбенами» на стр. 82 обсуждается форма НОМО и LUMO обитателей, приведенных на рис. 51. Из текста не ясно, какое возбужденное состояние обсуждается: изначально заселенное в результате поглощения света (синглетное) или электронное состояние, из которого происходит люминесценция (триплетное).

5) На стр. 81. указано, про электронно-колебательную структуру спектров

люминесценции: «Эти значения хорошо коррелируют с частотами колебаний свободных циклометаллирующих лигандов и указывают на существенный вклад циклометаллированного лиганда в люминесценцию, а именно в основное состояние.» Необходимо указать к каким колебательным модам относятся данные колебания. Также, стоило бы переформулировать данное предложение, фраза «указывают на существенный вклад циклометаллированного лиганда в люминесценцию, а именно в основное состояние» построена неграмотно.

Также, у меня имеется ряд замечаний по структуре и стилю изложения:

- 6) На стр. 19 и стр. 61 отсутствует часть формул.
- 7) На стр. 81. указано, что «излучение имеет смешанную, преимущественно лиганд-центрированную, природу». Вероятно, имелось ввиду, что излучательный электронный переход соответствует переходу из лиганд-центрированного электронного состояния в основное.

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают общую положительную оценку научного уровня работы и носят скорее рекомендательный характер. Диссертационная работа Соломатиной А.И. представляет собой целостный научный труд. Автором диссертации, несомненно, достигнута поставленная в работе цель. Синтезированные в работе новые соединения показали свою перспективность для разработки эффективных люминофоров, применяемых в биоимиджинге.

Диссертация Соломатиной Анастасии Игоревны на тему: «Люминесцентные циклометаллированные комплексы платины (II) для использования в биоимиджинге» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия. Соискатель Соломатина Анастасия Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - Неорганическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета,
доктор хим. наук,
доцент кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения
Института Химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Мерещенко Андрей Сергеевич



12.04.2020