

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе ФГБОУ ВО
«Первый Санкт-Петербургский
государственный медицинский
университет имени акад. И. П. Павлова»
Министерства здравоохранения

Российской Федерации
академик РАН, д. м. н., профессор

Ю. С. Полушин

11 _____ 2024 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической значимости диссертационной работы Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Плѐнки фуллерена C_{60} и его производных на границе жидкость–газ», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.10. Коллоидная химия.

Актуальность темы выполненной работы

Благодаря своим уникальным свойствам фуллерены имеют потенциал применения в микроэлектронике и оптоэлектронике, для модификации бетонов, красок и смазочных материалов, а также в качестве полимерных наполнителей. Ряд исследований также показал, что одним из наиболее перспективных направлений использования фуллеренов и их производных является биология и медицина. Это связано с тем, что фуллерены обладают высокой реакционной способностью благодаря наличию двойных связей, способных присоединять различные радикалы, и демонстрируют высокую антиоксидантную активность, способность проникать через липидный бислой, модулировать трансмембранный транспорт ионов. Проблема растворимости фуллерена стоит особенно остро в связи с его потенциальным

33-06-1056 от 08.11.2024

применением в медицине, в водной среде он практически нерастворим. Вопрос увеличения растворимости индивидуальных фуллеренов решается путём создания водорастворимых комплексов с амфифильными соединениями, а также за счёт химической модификации, приводящей к получению водорастворимых аддуктов. Большим достижением в химии фуллеренов является то, что в последние годы были разработаны синтетические подходы, позволяющие получать водорастворимые аддукты фуллеренов, наиболее перспективными из которых являются полигидроксिलированные фуллерены, карбоксилированные фуллерены, аддукты фуллеренов с аминокислотами и пептидами. Перспективность указанных соединений связана с широким спектром их биологической активности. Анализ литературы показывает, что водорастворимые аддукты фуллеренов проявляют противоопухолевую, противовирусную, антибактериальную, антиоксидантную, нейропротекторную, фотодинамическую и мембранотропную активность.

Большой научный и практический интерес имеет направление, связанное с созданием стабильных и однородных плёнок на основе полимеров, модифицированных фуллеренами и их производными. Этого можно достичь, формируя адсорбированные или нанесённые плёнки водорастворимых производных фуллеренов или смесей фуллеренов с амфифильными полимерами. Такие системы могут быть использованы для моделирования взаимодействия фуллеренов и их производных с биологическими объектами, например, с биологическими мембранами. С другой стороны, данные о свойствах плёнок производных фуллеренов и фуллерен-полимерных комплексов на водной поверхности необходимы для разработки методик создания регулярных структур на твёрдых поверхностях методом Ленгмюра — Блоджетт. В настоящее время сведения о структуре таких систем и кинетике релаксационных процессов в подобных системах весьма ограничены. Анализ литературы показывает, что плёнки микроагрегатов фуллеренов на водной поверхности до сих пор не изучались.

Научная новизна работы

В диссертационной работе впервые определены свойства и морфология адсорбционных плёнок карбоксилированного и полигидроксилированных аддуктов фуллерена C_{60} , их смесей с двумя типами амфифильных полимеров, а также нанесённых на поверхность воды плёнок микростержней и микротрубок фуллерена C_{60} . Полученные результаты свидетельствуют о том, что адсорбционные плёнки производных фуллерена макроскопически однородны, но состоят из взаимосвязанных наноагрегатов. В растворах полигидроксилированного фуллерена $C_{60}(OH)_{20}$ обнаружена необычно высокая динамическая поверхностная упругость, которая уменьшается с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле. Карбоксифуллерены, в отличие от гидроксифуллеренов, характеризуются высокой поверхностной активностью и образуют жидкоподобные слои на границах раздела фаз. Результаты показывают, что при низких поверхностных давлениях ниже характерного значения, соответствующего вытеснению полимера в субфазу, слой смеси фуллерена C_{60} и амфифильного полимера состоит из двух несмешивающихся поверхностных фаз. Высокая стабильность плёнки фуллерена при высоких поверхностных давлениях обусловлена контактом фуллерена с водой.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая и практическая значимость данного исследования заключается, прежде всего, в определении свойств системы, моделирующей поведение фуллерена C_{60} и его производных в биологических мембранах. Применение фуллеренов в медицине требует изучения механизма их трансмембранного транспорта. Полученные результаты по кинетике адсорбции производных фуллеренов, поверхностной активности этих веществ и взаимодействию фуллеренов с макромолекулами на границе раздела фаз лежат в основе понимания этих механизмов. Кроме того,

полученные поверхностные плёнки водных растворов производных фуллеренов могут быть использованы для приготовления регулярных плёнок Ленгмюра — Блоджетт заданной толщины для оптических устройств.

Оценка содержания диссертации

Диссертация К. А. Тимошена написана на актуальную тему хорошим научным языком. Методическую и экспериментальную часть предваряет подробный литературный обзор, в котором достаточно полно рассмотрено современное состояние проблемы, что, в свою очередь, позволяет автору грамотно поставить цель и задачи исследования. В целом, рассматриваемая диссертация является завершённым исследованием, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а выводы научно обоснованы. Материалы диссертации хорошо апробированы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Полученные результаты опубликованы в трёх научных статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах первого квартиля по данным Scientific Journal Rankings.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав с описанием исследований (обзор литературы, материалы и методы, результаты исследования и обсуждение), заключения и списка литературы. Текст работы изложен на 153 страницах, включает 90 рисунков. Список литературы содержит 221 источник.

Во введении представлена информация об актуальности исследования, теоретической и практической значимости, сформулированы цель и задачи работы, показана степень проработанности тематики научного исследования. В литературном обзоре приведены подходы, позволяющие проводить функционализацию фуллеренового кора, представлены данные по физико-химическим свойствам фуллеренов и их производным, включая свойства плёнок индивидуального фуллерена C_{60} на границе воздух/вода,

взаимодействие с амфифильными полимерами, экспериментальные данные по образованию агрегатов. В экспериментальной части фрагментарно представлены данные по синтезу и идентификации фуллеренолов и карбоксилированных фуллеренов, описаны методики получения микроагрегатов C_{60} различной формы, изучения поверхностного натяжения, динамической поверхностной упругости, поверхностного давления, изучения морфологии плёнок.

В главе 3 описываются результаты по изучению свойств адсорбционных плёнок аддуктов фуллерена C_{60} . Показано, что фуллеренолы образуют макроскопически однородный адсорбционный слой с высокой динамической поверхностной упругостью, но их поверхностная активность невелика, а поверхностный слой является хрупким и содержит большое количество поверхностных агрегатов. Поверхностная активность карбоксилированного фуллерена значительно выше, а адсорбционный слой менее хрупок. В главе 4 рассматриваются свойства нанесённых плёнок, содержащих индивидуальный фуллерен C_{60} , а также плёнок микроагрегатов фуллерена C_{60} . Установлено, что свойства плёнок индивидуального C_{60} на межфазной границе вода-воздух проявляют сильную адгезию к воде; нанесённые слои могут выдерживать высокое поверхностное давление; динамическая упругость плёнок достигает значений 400 мН/м. Добавление полимеров приводит к изменению поверхностных свойств и образованию более стабильной плёнки. Свойства нанесённых плёнок микроагрегатов фуллерена сильно зависят от формы агрегатов.

По существу диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Что можно сказать об остаточном содержании ароматических растворителей в образцах фуллеренов и их аддуктов?
2. Можно ли высказать предположение о механизме образования агрегатов на основе фуллеренов? Какие взаимодействия лежат в их основе?
3. В разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» указано следующее: «взаимодействие фуллерена с полимерами на межфазной

границе даёт информацию, необходимую для определения механизма переноса фуллерена и его производных в биологических системах и, тем самым, для оценки эффективности препаратов на основе фуллерена». Как можно прокомментировать данный тезис в ключе проведённых исследований? Чем обусловлен выбор полимеров (ПВП и ПНИПАМ) для проведения исследований?

4. Безусловно, при изучении поверхностных свойств чрезвычайно важно следить за чистотой реактивов. В диссертационной работе отсутствует информация о квалификации использованных соединений, их очистке.

5. Чем обусловлен выбор объектов диссертационного исследования, в частности, фуллеренов? Почему были выбраны фуллерены $C_{60}(OH)_{20}$ и $C_{60}(OH)_{30}$?

6. Можно ли на основании полученных результатов сделать обобщение и сформулировать взаимосвязь между составом аддуктов, их структурой и свойствами?

7. Почему для идентификации аддуктов был использован только метод ИК-спектроскопии? Насколько это информативно для характеристики аддуктов?

8. Состав фуллеренола обозначен как $C_{60}(OH)_x$ ($x = 30 \pm 2$). Что это означает? Может ли к фуллереновому кору присоединиться нечётное количество групп? От чего зависит состав аддукта? Есть ли предположение о том, каким образом функциональные группы распределяются по фуллереновому кору?

9. Каким образом термический анализ показал состав фуллеренов? В диссертации не представлены данные.

Перечисленные выше вопросы и замечания не влияют на основные выводы и защищаемые положения диссертации Тимошена К. А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Плёнки фуллерена C_{60} и его производных на границе жидкость–газ», является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных

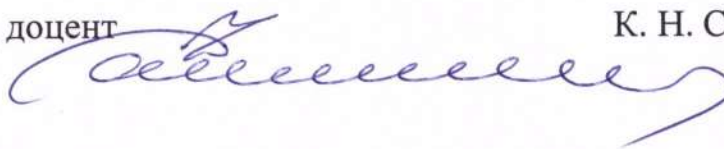
автором исследований решена научная задача, связанная с физико-химическим изучением плёнок на основе индивидуального фуллерена C_{60} и таких водорастворимых аддуктов, как фуллеренолы и карбоксилированный фуллерен, на границе жидкость–газ.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, а также объёму и уровню проведенного исследования диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», от 24.09.2013 г., № 842 (с изменениями от 25.01.2024 г., № 62) утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени, а её автор Тимошен Кирилл Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.10. Коллоидная химия.

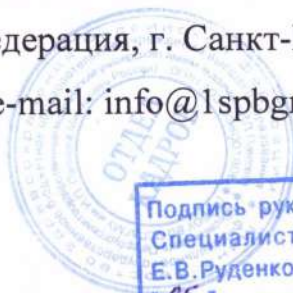
Отзыв обсуждён и одобрен на заседании кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО «ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова» Минздрава России, протокол № 03 от 28 октября 2024 года.

Заведующий кафедрой общей и
биоорганической химии, заведующий
лабораторией биомедицинского материаловедения
ФГБОУ ВО «ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова»
Минздрава России
доктор химических наук, доцент

К. Н. Семёнов



197022, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Льва Толстого, д. 6-8,
тел. 8(812) 338-78-95, e-mail: info@1spbgmu.ru; https://www.1spbgmu.ru/ru/



Подпись руки заверяю: *К.Н. Семёнов*
Специалист по кадрам
Е.В. Руденко *ЕВ*
"05" 11 2024 г.