

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.039.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24.01.2018 г., протокол № 1

О присуждении Лобанову Антону Валерьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 11 октября 2017 года, протокол № 10 диссертационным советом Д 002.039.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; приказ Министерства образования и науки 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель – Лобанов Антон Валерьевич, 1978 года рождения.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Фотокаталитические процессы с участием пероксида водорода в природных и искусственных фотосинтезирующих системах» защитил в 2005 году в диссертационном совете Д 002.039.01, созданном на базе Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Соискатель окончил очную аспирантуру Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН в 2004 году. В настоящее время работает в должности заведующего лабораторией фотобионики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории фотобионики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Научный консультант – Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор Мельников Михаил Яковлевич, заведующий кафедрой химической кинетики Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Рыжкина Ирина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научной группы академика А.И. Коновалова Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»;

Селектор София Львовна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

Березин Дмитрий Борисович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» в своем положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой неорганической химии доктором химических наук Хрустальевым Виктором Николаевичем и утвержденном первым проректором – проректором по научной работе Института доктором философских наук, профессором Кирабаевым Нуром Сериковичем, указала, что выбранное диссертантом направление исследований – определение фотохимических свойств тетрапирролов в зависимости от агрегационных и координационных эффектов в многокомпонентных системах, развитие новых принципов управления фотохимическими характеристиками тетрапирролов и разработка новых подходов направленного конструирования фотохимически активных материалов – актуально, хорошо обосновано и представляет несомненный научный и практический интерес. Тетрапирролы в зависимости от состава многокомпонентных систем могут быть стабилизированы как в мономолекулярной форме, так и в виде молекулярных агрегатов различных типов. До настоящего времени основное внимание уделялось разработке методов получения агрегатов тетрапирролов необходимой структуры, но не изучению их физико-химических свойств. Так, до начала настоящей работы не проводилось систематическое исследование фотоники агрегатов тетрапирролов, образующихся в составе многокомпонентных систем. В литературе практически не было сообщений о том, какое влияние молекулярная агрегация и координационные эффекты, проявляющиеся в многокомпонентных системах, могут оказывать на фотохимию тетрапирролов. В связи с этим очевидна необходимость установления взаимосвязи между агрегационным поведением и фотохимическими свойствами тетрапиррольных соединений в многокомпонентных системах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые сформулированы принципы управления фотохимическими свойствами

тетрапирролов на надмолекулярном уровне, прежде всего основанные на молекулярной агрегации и координационных эффектах. Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в возможности использования супрамолекулярных комплексов агрегатов тетрапирролов для разработки средств для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии патологий, бактерицидных средств, чувствительных элементов биосенсоров.

В заключение отмечено, что по актуальности решаемой проблемы, новизне, достоверности, научной и практической значимости результатов представленная диссертация «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и положениям паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Лобанов Антон Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Соискатель имеет 85 научных работ, в том числе 41 работу по теме диссертации, из них 30 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК. В опубликованных работах соискатель принимал активное участие в формулировке и обосновании цели и конкретных задач работы, выборе путей их решения, непосредственном выполнении основной части экспериментальной работы и осуществлении научного руководства проводимыми исследованиями, анализе и обобщении получаемых результатов, формулировке выводов, подготовке публикаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Сульtimiова, Н.Б. Исследование триплетных состояний фталоцианинов на поверхности нанокремнезема в водных растворах методом лазерного фотолиза / Н.Б. Сульtimiова, П.П. Левин, А.В. Лобанов, А.М. Музафаров // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №3. – С. 186-190.
2. Лобанов, А.В. Супрамолекулярные ассоциаты двухпалубных фталоцианинов лантанидов с макромолекулярными структурами и наночастицами – основа биосенсорных устройств / А.В. Лобанов, Г.А. Громова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №5. – С. 465-472.
3. Лобанов, А.В. Генерация активных форм кислорода при фотосенсибилизации синглетного кислорода хлорофиллом и его аналогами / А.В. Лобанов, Г.И. Кобзев, К.С. Давыдов, Г.Г. Комиссаров // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – №6. – С. 3-9.

На автореферат поступило 6 положительных отзывов:

1) в отзыве д.х.н. **Приходченко Петра Валерьевича**, заведующего лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в качестве **замечания** отмечено отсутствие обсуждения роли водородных связей между молекулами H_2O или H_2O_2 и хлорофилла. 2) в отзыве д.х.н., профессора **Миронова Андрея Федоровича**, профессора кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО "Московский технологический университет" поставлены вопросы о чистоте и изменении устойчивости использованных соединений при переходе к многокомпонентным системам, а также о вкладе в механизм природного фотосинтеза эффекта «выключения» канала генерации синглетного кислорода в комплексах хлорофилл-гистидин? 3) в отзыве член-корреспондента РАН, д.х.н., профессора

РАН **Терентьева Александра Олеговича**, заведующего лабораторией исследования гомолитических реакций ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук содержится **замечание**, касающееся расположения в тексте автореферата структурных формул исследованных соединений; поставлены вопросы: 1. являются ли H- и J-агрегаты димерами разных типов или же мультимерами? 2. влияет ли координационное взаимодействие агрегатов тетрапирролов с пероксидом водорода на соотношение мономер/агрегат? 4) в отзыве д.х.н., доцента **Белых Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника лаборатории органического синтеза и химии природных соединений ФГБУН Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук содержатся следующие **замечания**: 1. отсутствие данных в пользу того, что при биологическом действии фотоактивные агрегаты тетрапиррола неизменными попадают в клетку; 2. отсутствие описания полученных в работе продуктов (агрегатное состояние, цвет и т.д.) и данных, характеризующих чистоту исследованных соединений; 3. целесообразно было бы представить строение хлорофилла *a* структурной формулой; 4. наличие в тексте неудачных и жаргонных выражений; а также поставлены вопросы 1. как изменяется способность к мицеллообразованию самого ПАВ при переходе от воды к спирту? 2. не происходит ли при взаимодействии агрегатов хлорофилла с основаниями Льюиса дезагрегация хлорофилла, и как было доказано, что она не произошла? 3. не замещается ли хлорид-анион у комплексов металлов со степенями окисления +3 и +4 в ходе всех манипуляций по приготовлению супрамолекулярных систем и при других исследованиях? 5) отзыв к.х.н. Лобовой Натальи Анатольевны, старшего научного сотрудника Центра фотохимии Российской академии наук ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» содержит следующие **замечания**: 1. отсутствие пояснений о фотоактивности J-агрегатов фталоцианина только в комплексах с

наночастицами; 2. отсутствие данных об электрондонорной способности Н-агрегатов тетрапирролов в сравнении с их мономолекулярной формой; б) в отзыве д.т.н., доцента Воротынцева Ильи Владимировича, профессора кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» в качестве **замечаний** отмечено: 1. отсутствие объяснений, почему из полученных супрамолекулярных комплексов фотосенсибилизаторов фталоцианинат алюминия, конъюгированный с наноразмерным кремнеземом, является наиболее перспективным (согласно рисунку 28 жизнеспособность клеток при использовании фталоцианината магния ниже); 2. отсутствие предложений об использовании супрамолекулярных комплексов и агрегатов тетрапирролов для практической реализации фотокаталитических процессов; 3. для рисунка 10б неудачно выбран масштаб изображений.

В отзывах отмечено, что актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку макроциклические тетрапиррольные соединения обладают широким спектром значимых свойств, и управление практически значимыми фотофизическими свойствами возможно не только за счет варьирования структуры макрогетероциклов, но и за счет построения супрамолекулярных структур на основе этих соединений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией по проблеме настоящей диссертационной работы и достижениями в области физической и супрамолекулярной химии макроциклических соединений, а также наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и, следовательно, способностью определить научную и практическую ценность диссертации. Оппонент д.х.н., доцент Рыжкина Ирина Сергеевна имеет огромный опыт научно-исследовательской работы в области самосборки молекулярных агрегатов различных соединений, в том числе обладающих биологической активностью, изучения их физико-химических и функциональных свойств. Оппонент д.х.н.,

доцент, Селектор София Львовна является ведущим специалистом в области фотохимии и супрамолекулярной химии тетрапиррольных соединений, в первую очередь в упорядоченных системах, содержащих поверхностно-активные вещества. Оппонент д.х.н., профессор, Березин Дмитрий Борисович известный ученый в области синтеза, физической химии, изучения фотохимических свойств и биологической активности природных тетрапиррольных соединений и их синтетических аналогов. Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» является ведущим образовательным учреждением России, в котором проводятся исследования по различным направлениям физической и супрамолекулярной химии тетрапиррольных соединений, изучаются их структурные и спектрально-люминесцентные свойства.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая экспериментальная методика физико-химического исследования многокомпонентных систем на основе тетрапирролов, позволяющая устанавливать агрегационную форму соединений и прогнозировать их фотохимические свойства;

предложены оригинальные подходы к управлениями фотохимическими свойствами тетрапиррольных соединений за счет процессов самосборки молекулярных агрегатов и образования координационных комплексов тетрапирролов;

доказана перспективность новой стратегии получения супрамолекулярных комплексов тетрапирролов с разным типом агрегации и различающимися фотохимическими свойствами, такими как выход триплетных состояний, эффективность триплет-триплетного переноса энергии на кислород (генерации синглетного кислорода), флуоресценция, активность в фотопереносе электрона

на кислород (образование супероксиданион-радикала) или на биогенные молекулы-субстраты, эффективность триплет-триплетной аннигиляции.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

доказаны положения, вносящие вклад в расширение представлений о структуре супрамолекулярных комплексов и пленок тетрапирролов в зависимости от природы компонентов;

применительно к проблематике диссертации эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как электронная абсорбционная спектроскопия, спектрофлуориметрия, наносекундный лазерный фотолиз, спектрометрия дихроизма, масс-спектрометрия, динамическое рассеяние света, ЭПР-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, хроматография, методы химического и биохимического анализа, а также квантово-химических расчетов;

изложены принципы надмолекулярного контроля фотохимических свойств тетрапирролов в многокомпонентных системах; факторы, обуславливающие тип образующихся надмолекулярных структур тетрапирролов, подтвержденные данными квантово-химических расчетов структур димеров, тримеров и координационных комплексов тетрапирролов;

изучены фотофизические свойства тетрапирролов, зависимости электронных спектров фталоцианинов, хлоринов и порфиринов от их агрегационных свойств в многокомпонентных системах, фотохимические свойства тетрапирролов в зависимости от типа агрегации, кинетические характеристики возбужденных состояний и структуры новых супрамолекулярных комплексов тетрапирролов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методы получения супрамолекулярных комплексов тетрапирролов и их агрегатов различных типов;

определены перспективы практического использования супрамолекулярных комплексов фотоактивных агрегированных тетрапирролов с целью разработки средств для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии патологий благодаря снижению фототоксичности за счет координационных взаимодействий, а также чувствительных элементов биосенсоров;

представлены методические рекомендации по использованию супрамолекулярных комплексов тетрапирролов в создании сенсорных устройств для количественного определения биологических и нанообъектов, новых фотокатализаторов, разработке материалов с биоцидными свойствами, средств для диагностики и терапии патологий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

научные положения, выводы и результаты, сформулированные в диссертации, **обоснованы** экспериментальными данными;

экспериментальная часть работы выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов исследования, являющихся общепринятыми в мировой научной практике, стандартных методик обработки результатов и использованием высокоточной и высокочувствительной поверенной измерительной техники, при этом эксперименты проводились многократно с целью обеспечить статистически значимую достоверность и продемонстрировать воспроизводимость результатов;

идея базируется на принципах управления фотохимическими свойствами тетрапирролов на надмолекулярном уровне;

использованы авторские данные и данные, полученные ранее по рассматриваемой тематике;

установлено согласование авторских результатов по исследованию физико-химических свойств тетрапиррольных соединений с результатами, представленными в независимых источниках;

использованы современные средства сбора и обработки данных литературы с обоснованием выбора объектов и методов исследования.

Личный вклад соискателя состоит в том, что:

экспериментальные данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии; автор участвовал в разработке новых супрамолекулярных систем, обработке спектральных данных, обсуждении результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы, представлении работы на конференциях, обобщении результатов диссертационной работы, формулировании выводов.

Диссертация Лобанова А.В. «Молекулярная агрегация и фотохимические свойства тетрапирролов в многокомпонентных системах» представляет собой законченную фундаментальную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о порядке присуждения ученых степеней», в которой разработаны новые подходы направленного конструирования фотохимически активных материалов нового поколения, основанные на управлении типом их молекулярной агрегации и координационных взаимодействий в многокомпонентных системах.

На заседании 24 января 2018 г., протокол № 1, диссертационный совет принял решение присудить Лобанову Антону Валерьевичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, участвовавших в заседании, из них 8 докторов наук по профилю специальности 02.00.04 – физическая химия, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 21, против присуждения ученой степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета, д.х.н.



Трофимов А.В.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

Мазалецкая Л.И.

24 января 2018 г.