

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.014.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03.03.2021, № 1

О присуждении Бабенко Семену Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация *«Влияние комплексообразования по типу «гость-хозяин» на реакционную способность включенных молекул»* в виде рукописи по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 24 декабря 2020 г., протокол № 11, диссертационным советом Д 003.014.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Бабенко Семен Владимирович**, 1991 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2013 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». С 2012 года С.В. Бабенко работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Крупна Александр Иванович**, старший научный сотрудник лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Бабайлов Сергей Павлович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

2. **Бердинский Виталий Львович**, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой биофизики и физики конденсированного состояния Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург;

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), г. Казань; в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, научным руководителем КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, академиком **Салиховым Кевом Минуллиновичем**, утверждённом заместителем директора КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН по научной работе, доктором физико-математических наук, **Калачевым Алексеем Алексеевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Бабенко С.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие вопросы (1) о причинах отсутствия измерений констант комплексообразования 2,2'-дипиридила с β -циклодекстрином с помощью спектрофотометрии на разных длинах волн; (2) о корректности использования термина «геминальная поляризация», когда речь идет о процессах формирования ХПЯ, которые

происходят на временах свободного пробега в промежутках между бимолекулярными столкновениями; (3) о корректности подхода к описанию константы равновесия, как отношения равновесной концентрации комплекса к произведению концентраций двух реагентов в условиях, когда схема реакции является более сложной, например, в присутствии других реагентов; (4) о реакции, вносящей основной вклад в гибель триплетного возбужденного состояния 2,2'-дипиридила.

Соискатель имеет 8 научных работ (из них 3 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, общим объёмом 78 стр. Десять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Babenko, S.V.** Investigation of β -cyclodextrin complex formation with 2,2'-dipyridine in ground and excited triplet states / S.V. Babenko, Yu.P. Tsentalovich, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2017. – Vol. 89. – P. 117-125.
2. **Babenko, S.V.** Probing the inclusion complexes of short-lived radicals with β -cyclodextrin by CIDNP / S.V. Babenko, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2019. – Vol. 95. – P. 321-330.
3. **Babenko, S.V.** Exploring the reactivity of β -cyclodextrin-encapsulated anthraquinone-2,6-disulfonate / S.V. Babenko, A.R. Melnikov, Yu.P. Tsentalovich, A.I. Kruppa // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2020. – Vol. 97. – P. 121-127.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, из них 3 содержат замечания. Отзывы поступили от:

кандидата физико-математических наук **Стася Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН;

доктора физико-математических наук **Глебова Евгения Михайловича**, ведущего научного сотрудника лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН;

кандидата физико-математических наук, *Зеленцовой Екатерины Анатольевны*, научного сотрудника лаборатории протеомики и метаболомики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Международного томографического центра Сибирского отделения Российской академии наук;

кандидата химических наук, *Шернюкова Андрея Владимировича*, старшего научного сотрудника лаборатории магнитного резонанса биологических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

В отзывах на автореферат имеются следующие вопросы и замечания: (1) о пояснении термина «спин-независимой вероятности рекомбинации» (*Стась Д.В.*) (2) о пояснении используемого в работе метода оценки времен ядерной релаксации для парамагнитной частицы в комплексе (*Стась Д.В.*); (3) указан ряд орфографических ошибок (*Стась Д.В., Глебов Е.М.*); (4) о точности в оценке константы равновесия из соотношения двух констант скорости на стр. 14 автореферата (*Глебов Е.М.*); (5) о динамике спектров промежуточного поглощения для системы DP + TugO⁻; (*Глебов Е.М.*) (6) о возможном вкладе в кинетику промежуточного поглощения AQDS в присутствии β-CD на 510 нм одной из реакций на рисунке 7 (*Глебов Е.М.*). (7) об отсутствии в подписях к рисункам, иллюстрирующим фотохимические эксперименты, ключевых экспериментальных параметров (*Глебов Е.М.*); (8) о контроле pH и pD при проведении экспериментов (*Шернюков А. В.*); (9) о неправильно нарисованных льюисовских структурах антрахиноновых частей в комплексе с β-CD на стр. 20 автореферата (*Шернюков А. В.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Бердинский В.Л. (1) задал вопрос о том, почему не наблюдались сигналы поляризации ядер циклодекстрина при фотовозбуждении молекул «гостя»; (2) указал на некорректность названия гомогенных растворов комплексов «гость-хозяин» как «организованной среды»; (3) указал на некорректность использования терминов «фитинг», «фитирование» и т.п., тогда как следует

использовать термин «аппроксимация экспериментальных результатов»; (4) указал на отсутствие или некорректность единиц измерения сдвигов линий ЯМР в тексте.

Бабайлов С.П. (1) указал на неудачную формулировку цели работы в диссертации; (2) указал на отсутствие единиц измерения на рисунках 54 и 44 диссертации; (3) указал на повторное введение сокращений CD, AQDS и TugO⁻ на странице 10 автореферата; (4) указал на перенесенную на следующую страницу подпись к рисунку 2; (5) указал на некорректно выбранный в некоторых случаях шрифт для обозначения констант скоростей и квантовых выходов в диссертации и автореферате; (6) указал на некорректное написание ¹H ЯМР и ¹H ХПЯ (в тексте диссертации часто используется 1H ЯМР и 1H ХПЯ).

Оппонент также задал вопросы о (1) пространственной структуре комплекса дипиридила с β-циклодекстрином; (2) об отсутствии комментариев к полученной константе скорости тушения триплетного возбужденного дипиридила в комплексе с β-циклодекстрином; (3) о механизме поляризации аддукта AQDS-CD; (4) о том, насколько общепринятым является используемое обозначение комплексов ³DP:CD и DP:CD.

Виталий Львович Бердинский отмечает, что:

«Внимательное чтение и анализ кандидатской диссертации С.В. Бабенко позволяет заявить, что название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают содержание диссертации. Основные материалы диссертации опубликованы в виде 3 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и базу данных Web of Science. Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на 11 конференциях, включая международные, что также свидетельствует о достоверности и важности полученных результатов. Автор диссертационной работы продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики.

Бабайлов Сергей Павлович отмечает, что:

«Автор диссертации продемонстрировал владение разными спектроскопическими методами, в том числе методами с микросекундным временным разрешением: ВР-ХПЯ и лазерным импульсным фотолизом. Работа в целом выполнена на высоком уровне, и результаты вполне обоснованы.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Бабенко С. В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Бабенко С. В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области спиновой химии, фотохимии и магнитного резонанса, что подтверждается наличием у них ряда публикаций в данных областях исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Определены константы образования комплекса β -циклодекстрина (β -CD) с 2,2'-дипиридилем (DP) в основном и триплетном возбужденном состоянии (3DP) в щелочной среде. Установлено, что константа скорости тушения 3DP в комплексе с β -CD ($^3DP:CD$) N-ацетил-L-тирозином ($TyrO^-$) примерно в 10 раз ниже константы скорости тушения свободного 3DP . Продemonстрировано, что образование комплекса между 3DP и β -CD незначительно влияет на скорость гибели 3DP в реакции триплет-триплетной аннигиляции.
- Модифицирован стандартный подход для описания кинетической зависимости химической поляризации ядер (ХПЯ) в присутствии комплексов типа «гость-хозяин». С помощью данного подхода продемонстрировано, что короткоживущий радикал ($DPH^\bullet$) образует комплекс с β -CD примерно с той же константой образования комплекса, которая была получена для

комплексов DP и ^3DP с $\beta\text{-CD}$. Образовавшийся в результате переноса электрона между ^3DP и TyrO^- короткоживущий радикал тирозина, $\text{TyrO}^\bullet$, аналогично TyrO^- , не образует сильносвязанного комплекса с $\beta\text{-CD}$. Установлено, что протонирование образованного в этой реакции анион-радикала $\text{DP}^\bullet$ в щелочной среде происходит быстрее геминальной рекомбинации радикалов. Определена константа скорости рекомбинации радикалов $\text{DPH}^\bullet$ (в комплексе с $\beta\text{-CD}$) и $\text{TyrO}^\bullet$.

- Определена константа образования комплекса между антрахинон-2,6-дисульфонатом (AQDS) и $\beta\text{-CD}$. На основе данных лазерного импульсного фотолиза предложен механизм фотохимической внутрикомплексной реакции между AQDS и $\beta\text{-CD}$ с образованием аддукта присоединения (AQDS-CD). Определены константы скорости для отдельных стадий данной внутрикомплексной реакции. Установлено, что внутрикомплексная фотохимическая реакция между AQDS и $\beta\text{-CD}$ преобладает над другими фотоиндуцированными реакциями, которые характерны для AQDS в объеме. С помощью ВР ХПЯ установлено, что внутрикомплексная фотореакция между AQDS и $\beta\text{-CD}$ конкурирует с фотореакцией между AQDS (в комплексе с $\beta\text{-CD}$) и внешним тушителем, TyrO^- . Была получена константа скорости тушения триплетного возбужденного состояния $^3\text{AQDS}$ (в комплексе с $\beta\text{-CD}$) в реакции с TyrO^- , которая оказалась примерно в два раза ниже константы скорости тушения свободного $^3\text{AQDS}$ в реакции с TyrO^- .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- Модифицированный подход для описания кинетической зависимости ХПЯ в присутствии комплексов «гость-хозяин» могут быть использованы в дальнейших исследованиях более сложных систем, например, с участием биологических макромолекул.
- Полученные в работе спектральные и кинетические данные и данные о механизме реакций для рассмотренных модельных систем с участием комплексов «гость-хозяин» с β -циклодекстрином также могут быть использованы в дальнейших исследованиях подобных систем в качестве справочных данных.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что описанные в работе модельные системы с участием комплексов «гость-хозяин», а также кинетические схемы, используемые для получения констант связывания для молекул в короткоживущем состоянии, могут быть использованы при составлении учебных материалов по таким предметам, как супрамолекулярная фотохимия.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:
сделанные выводы и полученные научные результаты воспроизводимы и основаны на применении современных экспериментальных методов и подходов; проведены тщательные экспериментальные измерения и сопоставление полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; подготовке и проведении всей экспериментальной работы, а также выполнении всех численных расчётов и оценок. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе; анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой цельное законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 01.04.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ридберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов», п. 5 «механизмы реакций и управление реакционной способностью» и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических

На заседании 3 марта 2021 г. диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить **Бабенко Семену Владимировичу** учёную степень кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Председатель диссертационного совета,



Seal of the Russian Federation, featuring the coat of arms and the text "РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ" (Russian Federation) and "12.06.2015".

 Онишук Андрей Александрович

П

Поздняков Иван Павлович

«04» марта 2021 г.