«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и исследовательской деятельности ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», доктор химических наук, старший научный сотрудник

18.04.24г. ________________ А.В. Метелица

# ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертационной работе Томилина Феликса Николаевича «Взаимосвязь структуры и физических свойств функциональных систем био- и наносенсорики», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Ф.Н. Томилина посвящена исследованию влияния структуры функциональных материалов на физические свойства с помощью метода функционала плотности. Исследование атомной и электронной структуры является необходимым для понимания физических свойств и явлений в веществах с широким спектром свойств. К таким объектам можно отнести композиты, сплавы, гибридные структуры, синтетические, биополимерные соединения, конъюгаты и т.д. Строение молекул определяет физико-химические свойства. Для создания материалов с заданными свойствами в настоящее время в мире используются подходы, комбинирующие экспериментальные и теоретические методы. В диссертации изучены различные функциональные материалы: это и наноструктуры на основе углерода; органические красители и светоизлучающие полимеры; органические молекулы, выступающие в качестве коммуникации насекомых; фотопротеины; биополимеры на основе нуклеиновых кислот. Все эти материалы имеют широкое применение в оптоэлектронике, в качестве красителей лазеров, OLED, катализе, в экологии, медицине, био- и наносенсорике и т.д., поэтому данное исследование является актуальным. Достоверность полученных автором данных обеспечена применением стандартных методов с использованием известных программ для расчётов с помощью теории функционала плотности. Работа отвечает заявленной специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Диссертация по структуре и содержанию отвечает требованиям ВАК к научно-квалификационным работам. Полный объём диссертации составляет 312 страниц машинописного текста, включает 93 рисунков, 19 таблиц и 469 литературных источников. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и библиографии.

**Введение** представляет общую характеристику работы с обоснованием актуальности и формулировками цели и задач, приведены основные результаты, отмечены новизна, научное и практическое значение, изложены положения, выносимые на защиту. **Первая глава** – традиционно является обзорной и посвящена описанию квантовохимических методов и подходов, используемых в работе. **Вторая глава** посвящена красителям и светоизлучающим структурам. Флуоресцеиновые красители имеют большое количество ионных форм в зависимости от pH, что создаёт сложности с их идентификацией. В работе предложен метод линейной регрессии положения максимумов поглощения и испускания экспериментальных и рассчитанных электронных переходов, использованных для выбора реализуемых экспериментально наборов таутомерных форм. Далее, в этой главе исследуются такие светоизлучающие полимеры как сополифлуорены. Перед автором стояла актуальная задача исследования оптических свойств эффективно люминесцирующих сопряжённых сополимеров на основе флуорена, а также влияния растворителя и места присоединения мономеров флуорен – карбазол на спектральные свойства. Далее данный подход применялся к анализу влияния заместителей в металлорганическом люминофоре *транс*-[Pb(DMTU-S)$_4$Cl$_2$]. **В третьей главе** рассматриваются водорастворимые производные эндоэдрального комплекса

$Gd@C_{82}$. Атомные структуры металлофуллеренолов представлены двух видов: одни структуры с целым углеродным каркасом, на который прикреплены гидрокси- и эпокси-группы и с нарушенным углеродным каркасом. Сравниваются экспериментальный и рассчитанный ИК-спектры и делается вывод о предпочтении модели с открытым углеродным каркасом с окси-, гидрокси- эпокси-группами. Далее производится оценка биологической активности фуллеренолов. **В четвёртой главе** представлен оригинальный подход к изучению поведения лесных насекомых через квантовохимический анализ молекул феромонов. С помощью расчётов удалось оценить устойчивость феромонов к воздействию различных факторов среды и, тем самым, оценить поведение насекомых. Наблюдается корреляция между теорией и экспериментом. Данный подход можно распространить и на неизвестные виды насекомых, достаточно знать только структуры молекул. В этой вязи представляется хорошая перспектива в экологически чистых методах борьбы с насекомыми вредителями. **Пятая глава** посвящена исследованию механизма образования активного $Ca^{2+}$-регулируемого фотопротеина из апобелка, целентеразина и кислорода, а также функциональной роли аминокислот активного центра фотопротеинов в этом процессе с помощью квантовохимических методов. В главе детально исследован активный центр и смоделирован процесс образования комплекса с переносом протона, который, образуется при биолюминесценции фотопротеинов. Также показан возможный путь реакции образования активной формы обелина. Отдельно рассмотрены спектральные свойства субстрата и определены фрагменты аминокислотного окружения, влияющие на фотофизические свойства. **В шестой главе** диссертации рассматриваются аптамеры – искусственные биополимеры на основе ДНК. Так как кристаллизация данных веществ представляет известные трудности, предложен собственный способ получения атомной структуры аптамеров, состоящий из комбинации малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и последующего молекулярного дизайна молекул. Далее данный подход использован для практического применения. Представлен дизайн аптамеров против SARS-COV-2, основанный на информации об атомной структуре аптамеров и вирусных белков. Проведён анализ их взаимодействия с помощью теоретических методов. Далее автор исследовал комплексы арабиногалактана с аптамером и лекарственными средствами. Данная деятельность открывает новые возможности для разработки функциональных лекарственных средств. В **заключении** диссертации приведены основные результаты работы.

**Достоверность** результатов работы, сформулированных диссертантом, обеспечивается правильным выбором необходимых теоретических методов исследования и апробацией работы на российских и международных конференциях. **Новизна и практическая значимость** полученных результатов, подтверждаются достаточным количеством публикаций в рецензируемых журналах, цитированием работ диссертанта другими исследователями и анализом связи теоретических предсказаний с экспериментальными наблюдениями.

Диссертация не лишена недостатков. Основные замечания и вопросы к диссертации состоят в следующем:

1. Автор проводит теоретическое разложение комплексных спектров поглощения и испускания флуоресцеина на индивидуальные таутомерные формы. Почему данное разложение приведено не для всех спектров и как учитывалась разница абсолютных значений сечения поглощения при определении концентраций таутомерных форм в растворах?
2. В описании методов не сказано о том, какие ещё обменно-корреляционные функционалы кроме B3LYP и CAM-B3LYP проверялись для моделирования свойств таутомерных форм флуоресцеина. Почему был выбран именно этот и оценивалась ли сходимость результатов от размера базисного набора?
3. Почему в главе 3 рассматривали только атом гадолиния (и только один) в составе металофуллеренового комплекса? Возможно ли формирование молекулы фуллеренов с большим содержанием атомов металла? Также

автор рассматривает несколько структур с разным количество атомов кислорода, распределённых симметрично по поверхности фуллерена. Проводились ли расчёты методом молекулярной динамики или метадинамики для оценки наиболее вероятного количества кислородных групп на поверхности?

4. В главе 4, в тексте, не указаны методы расчётов. Также в этой главе автор рассматривает взаимосвязь поведения лесных насекомых и свойств молекул феромонов. Возникает вопрос, какие ещё механизмы биорегуляции могут влиять на поведение насекомых и насколько однозначна интерпретация полученных результатов с биологической точки зрения?
5. Из текста работы (глава 6) остаётся неясным как учитывали межмолекулярные взаимодействия при моделировании ферроарабиногалактана, конъюгированного с аптамером.

Однако, высказанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертации. Работа представляет собой развёрнутое исследование функциональных материалов, имеющих важное научное и прикладное значение. Новизна проведённого исследования и полученных результатов и выводов не вызывает сомнений.

В диссертационном исследовании впервые получены следующие результаты: разработан комплексный теоретико-экспериментальный подход, позволяющий расшифровывать профили оптических спектров красителей с множеством возможных ионных форм; определены принципиальные особенности влияния структурных характеристик в цепи сополифлуорена на уменьшение ширины энергетической щели; определена атомная структура валентных изомеров фуллеренолов в совместном экспериментальном и теоретическом исследовании и показано, что дополнительное количество кислородсодержащих групп на поверхности фуллеренола $Gd@C_{82}O_{42}H_{32}$ с участием карбоксильных групп наделяет его особой химической, биохимической и микробиологической активностью по сравнению с

$Gd@C_{82}O_{20}H_{14}$.; выявлена роль органических лигандов в формировании структуры кристаллов нового металлоорганического соединения и их спектров поглощения и люминесценции; определены фотофизические характеристики молекул феромонов и проведена оценка их устойчивости к различным факторам среды; предложена модель процесса флуоресценции фотопротеина обелина и показано, что при возбуждении его светом происходит формирование комплекса с переносом протона также установлена причина формирования сложной люминесценции целентерамида, состоящей из флуоресценции в ближней УФ- и сине-зелёной областях; установлены основные причины, влияющие на различия в спектрах поглощения конформеров субстратов фотопротеинов в видимой области; разработан подход для определения трёхмерной структуры молекул аптамеров по результатам малоуглового рентгеновского рассеяния синхротронного излучения для малых олигомеров в растворах совместно с последующим молекулярным дизайном, что открывает новые возможности при создании новых функциональных структур; выявлен характер межмолекулярного взаимодействия в конъюгатах арабиногалактана, аптамеров и лекарственных материалов; разработан алгоритм создания новых аптамеров, использующий связь между структурными особенностями молекул аптамеров и белков в рамках теории функционала плотности.

Значимость полученных результатов для науки и производства определяется тем, что информация об антиоксидантных свойства эндоэдральных комплексов иона гадолиния с фуллеренолами на основе $C_{82}$ позволяет применять данные соединения как в медицине, так и в практике магнитно-резонансной томографии. Результаты изучения систем с сополимерами показали, что поиск новых улучшенных для практики оптоэлектронных свойств в данных материалах можно успешно моделировать перед синтезом тем самым достигая высокий экономический эффект. Универсальный подход для изучения устойчивости молекул феромонов позволит создавать экологически чистые меры по борьбе с насекомыми вредителями. Методика по расчётам фотопротеинов и субстратов к ним, полученная в ходе исследования, может быть востребована для дальнейших работ в создании искусственных мутантных форм для конкретных применений в биосенсорике. Оригинальный подход для получения молекулярной структуры аптамеров в комбинации малоуглового рентгеновского рассеяния и теоретического моделирования выводит данные исследования на новый уровень и позволит существенно быстрее создавать новые функциональные аптамеры под конкретные цели, при борьбе как с известными заболеваниями, так и с новыми угрозами.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в академических институтах и вузах, в частности: Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Казанский федеральный университет, Иркутский государственный университет, Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург), Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск), Институт леса ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск).

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на конференциях, симпозиумах и семинарах разного уровня. Работа поддержана многочисленными грантами и фондами. Результаты опубликованы в 28 научных статьях в ведущих российских и иностранных журналах из перечня ВАК и проиндексированных в наукометрических системах Web of Science и Scopus, а также в 2 монографиях, одной главе в монографии и 41 тезисах докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Ф.Н. Томилина удовлетворяет критериям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор Томилин Феликс Николаевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальностям 1.3.8. физика конденсированного состояния.

Доклад Ф.Н. Томилина по материалам диссертационной работы заслушан и обсуждён на заседании научно-квалификационного семинара Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 15 марта 2024 г. протокол №1.

Отзыв на диссертацию Томилина Феликса Николаевича заслушан, обсуждён и утверждён на заседании Учёного совета Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (протокол № 450-04/06 от 09.04.2024).

Отзыв подготовил:

Научный руководитель направления Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», д.ф.-м.н. по специальности 01.04.07 физика конденсированного состояния, профессор

Александр Владимирович Солдатов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Личную подпись Солдатова А.В.
ЗАВЕРЕНО:
Ведущий специалист по управлению персоналом
Акишова Д.Ю.
«17» 04 2024

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» ОГРН 1026103165241
УПРАВЛЕНИЕ ДЕЛАМИ И КАДРОВОЙ РАБОТЫ
4

**СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

по диссертационной работе Томилина Феликса Николаевича «Взаимосвязь структуры и физических свойств функциональных систем био- и наносенсорики», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния

| | |
|---|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» |
| Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом | ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»;<br>Южный федеральный университет;<br>ФГАОУ ВО «ЮФУ»;<br>ЮФУ |
| Полное наименование подразделения | Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов |
| Почтовый индекс, адрес организации | 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42 |
| Веб-сайт | http://www.sfedu.ru/ |
| Телефон | 8 (863) 305-19-90 |
| Адрес электронной почты | info@sfedu.ru |

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по теме диссертации Ф.Н. Томилина, опубликованных в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):


1. Marchenkova M.A., Konarev P.V., Kordonskaya Y.V., Ilina, K.B., Pisarevsky Y.V., Soldatov A.V., Timofeev V.I., Kovalchuk M.V. The Role of Cations and Anions in the Formation of Crystallization Oligomers in Protein Solutions as Revealed by Combination of Small-Angle X-ray Scattering and Molecular Dynamics // Crystals. 2022. V. 12. I. 6. P. 751. doi.org/10.3390/cryst12060751
2. Masnabadi N., Thalji M.R., Alhasan H.S., Mahmoodi Z., Soldatov A.V., Ali G.A.M. Structural, Electronic, Reactivity, and Conformational Features of 2, 5, 5-Trimethyl-l, 3, 2-diheterophosphinane-2-sulfide, and Its Derivatives: DFT, MEP, and NBO Calculations // Molecules. 2022. V. 27. I. 13. P. 4011. doi.org/10.3390/molecules27134011

3. Starikov A.G., Starikova A.A., Shapovalova S.O., Guda A.A., Soldatov A.V. 1,10-Phenanthroline-5, 6-dione-bridged FeCo complexes: a DFT investigation of the electronic lability // Structural Chemistry. 2022. P. 1-10. doi.org/10.1007/s11224-022-02077-w
4. Milov A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. A DFT insight into the structure and electronic characteristics of group 14 bis-atranes and their analogs // Journal of Organometallic Chemistry. 2022. V. 960, P. 122235. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122235
5. Bichan N., Tsaturyan A., Ovchenkova E., Kudryakova N., Gostev F., Shelaev I., Aybush A., Nadtochenko V., Lomova T. Donor-acceptor interactions of gold (iii) porphyrins with cobalt (ii) phthalocyanine: chemical structure of products, their spectral characterization and DFT study // Dalton Transactions. 2022. V. 51, I. 23, P. 9072-9084. doi.org/10.1039/D2DT01182D
6. Koval V.V., Kozlenko A.S., Minkin V.I., Lukyanov B.S. Quantum Chemical Study of Structure and Energetical Characteristics of Spiropyrans Containing Cationic 3 H-Indolium Fragment // Russian Journal of General Chemistry. 2021, V. 91. P. 1150-1152. doi.org/10.1134/S1070363221060268
7. Tatevosyan M.M., Zhukova T.N., Vlasenko V.G. Simulation of the electronic structure of $C(C_2H)_4$ and $Ge(C_2H)_4$ by the density functional theory using X-Ray photoelectron spectroscopy data // Journal of Structural Chemistry. 2021. V. 62, P. 1684-1693. doi.org/10.1134/S0022476621110044
8. Smolentsev G., Milne C. J., Guda A., Haldrup K., Szlachetko J., Azzaroli N., Cirelli C., Knopp G., Bohinc R., Menzi S., Pamfilidis G., Gashi D., Beck M., Mozzanica A., James D., Bacellar C., Mancini G. F., Tereshchenko A., Shapovalov V., Kwiatek W. M., Czapla-Masztafiak J., Cannizzo A., Gazzetto M., Sander M., Levantino M., Kabanova V., Rychagova E., Ketkov S., Olaru M., Beckmann J., Vogt M. Taking a snapshot of the triplet excited state of an OLED organometallic luminophore using X-rays // Nature Communications. 2020. V. 11, I. 1, P. 2131. doi.org/10.1038/s41467-020-15998-z
9. Guda A.A., Chegerev M., Starikov A.G., Vlasenko V.G., Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Shapovalov V.V., Rusalev Y.V., Tereshchenko A.A., Trigub A.L., Chernyshev A.V., Soldatov A.V. Valence tautomeric transition of bis(o-dioxolene) cobalt complex in solid state and solution // Journal of Physics-Condensed Matter. 2021. T. 33, V. 21. doi.org/10.1088/1361-648X/abe650
10. Rusalev Y.V, Guda A.A., Pashkov D.M., Belyak O.A., Kolesnikov V.I., Soldatov A.V. Molecular-Dynamics Modeling of the Surface Mechanical Properties Using the ReaxFF Potential // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15, №. Suppl 1. P. S92-S97. doi.org/10.1134/S1027451022020185

11. Ter-Oganessian N.V., Rusalev, Y.V., Motseyko, A.V., Guda, A.A., Soldatov, A.V. Stability and Phase Transformations in Au-Pd Nanoparticles Studied by Means of Combined Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations // Journal of Physical Chemistry C. 2024. V. 128, I. 7, P. 3054–3063 doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07824
12. Pashkov D.M., Guda A.A., Kirichkov M.V., Guda S.A., Martini A., Soldatov S.A., Soldatov A.V. Quantitative Analysis of the UV-Vis Spectra for Gold Nanoparticles Powered by Supervised Machine Learning // Journal of Physical Chemistry C. – 2021. V. 125, I. 16, P. 8656-8666. 10.1021/acs.jpcc.0c10680
13. Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A., Minkin V.I. Organic Polyradicals Based on Acenes. Computational Modeling. Doklady Chemistry. 2022, 503 (1), P. 51-55. doi.org/10.1134/S0012500822030028
14. Vlasenko V. G., Guda A. A., Starikov A. G., Chegerev M. G., Piskunov A. V., Ershova I. V., Trigub A. L., Tereshchenko A. A., Rusalev Y. V., Kubrin S. P., Soldatov A. V. Structural Changes in Five-Coordinate Bromido-bis(o-iminobenzo-semiquinonato)iron(III) Complex: Spin-Crossover or Ligand-Metal Antiferromagnetic Interactions? // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. V. 2021, I. 8, P. 756-762. doi.org/10.1002/ejic.202001033
15. Ovchenkova E.N., Tsaturyan A.A., Bichan, N.G., Lomova T.N. N Basicity of Substituted Fullero [60]/[70] pyrrolidines According to DFT/TD-DFT Calculations and Chemical Thermodynamics // The Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 125, I. 24, P. 5365-5374. doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04159

Проректор по научной
и исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет», д.х.н., ст. научный сотрудник А.В. Метелица

17.04.2024