

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 29.02.2024 г. № 4

О присуждении **Скобину Михаилу Игоревичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства и строение комплексных соединений гепарина с ионами редкоземельных элементов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 27 декабря 2023 г., протокол № 19, диссертационным советом 24.2.411.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ; адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель – Скобин Михаил Игоревич, 10 декабря 1992 года рождения, в 2016 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет» с присвоением квалификации магистр по направлению подготовки 04.04.01 Химия; в 2020 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

Работает ассистентом кафедры неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Феофанова Мариана Александровна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», декан химико-технологического факультета.

Официальные оппоненты:

Ковальчукова Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», профессор кафедры неорганической и аналитической химии; Черкасова Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева», директор Института химических и нефтегазовых технологий, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, в своем **положительном отзыве**, составленном заведующей кафедрой технологии тонкого органического синтеза, д. х. н., профессором Даниловой Еленой Адольфовной и утвержденном проректором по науке и инновациям, д. х. н., доцентом Гуциным Андреем Андреевичем, указала, что диссертационная работа Скобина М.И. по актуальности решаемой проблемы, новизне, достоверности, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, по теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных, а также 2 патента на изобретение.

Наиболее значимые **научные работы** по теме диссертации:

1. Скобин, М.И. Физико-химические характеристики, состав и термическая устойчивость комплекса неодима(III) с гепарином / М.И.Скобин, М.А.Феофанова, В.М.Никольский и др. // Химическая физика. – 2022. — Т. 41. — № 4. — С. 38-43.
2. Скобин, М.И. Теоретическое и экспериментальное исследование макромолекулярных наноструктур на основе гепарина и лантаноидов / М.И. Скобин, М.А. Феофанова, Т.В. Крюков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2021. — Вып. 13. — С. 513-521.
3. Скобин, М.И. ИК-спектроскопическое исследование комплексного соединения церия(III) с высокомолекулярным гепарином / М.И. Скобин, Т.В. Крюков, М.А. Феофанова и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. — 2019. — Вып. 4. — С. 125-131.
4. Скобин, М.И. Исследование термических характеристик комплекса

европия(III) с высокомолекулярным гепарином / М.И. Скобин, Т.В. Крюков, М.А. Феофанова и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. — 2020. — № 2. — Вып. 40. — С. 32-40.

Публикации в достаточной степени отражают содержание, новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационного исследования.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, все **отзывы положительные**:

1. Зубаревой Галины Мефодьевны, д.б.н., профессора, заведующей кафедрой химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной медицинской академии». В отзыве содержатся замечания: в списке литературы источники под номерами 1 и 6 совпадают; на странице 14 без расшифровки используется обозначение (ЭДТА) для этилендиаминтетрауксусной кислоты, также никак не расшифровываются термины DFT, PCA; не разъясняются обозначения и цвета атомов на рисунке 3.

2. Абрамова Игоря Геннадьевича, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой общей и физической химии ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет». В отзыве содержатся следующие замечания: в тексте автореферата часто используются разные аббревиатуры для обозначения одних и тех же металл-комплексообразователей; на странице 2 автореферата для оппонентов название учреждения дано в сокращенном варианте (ФГБОУ ВО), а для ведущей организации - без сокращения.

3. Евдокимова Андрея Николаевича, к.х.н., доцента, заведующего кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». В отзыве содержатся следующие замечания: в задачах и выводах работы нет упоминания о комплексах первого и второго типа, хотя в научной новизне и далее в тексте они появляются; по тексту довольно часто встречаются разные обозначения для ионов лантаноидов (PZЭ, Ln), входящих в состав исследуемых комплексов; излишнее цитирование в автореферате литературных источников.

4. Агаевой Фатимы Александровны, к.х.н., доцента, декана факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова». В отзыве содержатся следующие замечания: в списке литературы источники под номерами 1 и 6 совпадают; в целях исследования (страница 5) и в научной новизне (страница 6) отсутствует информация о разделении комплексов Ln на комплексы первого типа и второго типа; на странице 12-13 автореферата обсуждаются ИК-спектры, тогда как сами спектры не представлены.

5. Агеевой Лилии Сергеевны, к.х.н., старшего научного сотрудника Регионального центра нанотехнологий ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет». В отзыве содержатся следующие замечания: в тексте работы автор использует следующие термины: математическое

моделирование и квантовохимическое моделирование. Так как автор не поясняет, что такое математическое моделирование, может показаться, что речь идет про один и тот же метод. Не указано программное обеспечение, с помощью которого проводились квантовохимические расчеты; по тексту встречаются аббревиатуры на иностранном языке и без расшифровки; в списке литературы есть повторяющиеся источники (1 и 6); для комплекса гепарина с неодимом внешнесферная вода обозначается вне квадратных скобок через интерпункт (рисунок 2, страница 11), а для комплекса неодима с этилендиаминтетрауксусной кислотой так обозначается внутрисферная вода (страница 14).

б. Кузнецова Сергея Викторовича, к.х.н., заведующего кафедрой химии ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г.Петровского». В отзыве содержатся следующие замечания: в тексте автореферата используется "лантаноид", а рекомендовано "лантонид"; при записи смещения частоты валентных симметричных колебаний дана область смещения (4-7), для ассиметричных (2-9) без указания к факторам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и сотрудники ведущей организации являются специалистами высокой профессиональной квалификации в области физической химии. Официальный оппонент О.В. Ковальчукова является признанным специалистом в области координационных соединений и квантовохимических расчетов, имеет ряд публикаций в высокорейтинговых журналах, посвященных исследованию структур координационных соединений лантаноидов и квантовохимическому моделированию биологически активных соединений. Официальный оппонент Т.Г. Черкасова является специалистом в области синтеза и физико-химических исследований комплексных соединений лантаноидов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **установлено**, что:

- в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{O} - \text{Hep}^{3-}$ в диапазоне рН от 2.75 до 4.75 существуют эквимольные (1:1) комплексные формы состава $[\text{LnHep}]$;
- в результате действия стерического фактора и проявления эффекта «лантаноидного сжатия» в комплексах второго типа $[\text{Ln}^2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Hep}]_n$ (Ln^2 : Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) происходит уменьшение дентатности мономерного звена гепарина относительно комплексов первого типа $[\text{Ln}^1(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ (Ln^1 : La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+});
- ионы лантаноидов от La^{3+} до Ho^{3+} координируют гепарин через атомы кислорода карбоксилатной, гидроксильной, сульфатной и аминосульфатной групп; ионы от Er^{3+} до Lu^{3+} теряют связь с гидроксильной группой и связываются с Hep^{3-} только с помощью карбоксилатной, сульфатной и аминосульфатной групп;
- в исследуемых комплексах карбоксилатная группа монодентатна по отношению к Yb^{3+} и Lu^{3+} , а к ионам от La^{3+} до Tm^{3+} бидентатна;

- термодеструкция исследуемых образцов состоит из трех основных этапов: удаление внутрисферной воды; термодеструкции комплексного соединения и разрушение мономерного звена гепарина; термической деструкции неорганического продукта $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ и догорание угля;
- для комплексов $[\text{Ln}^1(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ и $[\text{Ln}^2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Hep}]_n$ количество внутрисферной кристаллизационной воды составляет 3 и 4 молекулы, соответственно, и зависит от наличия связи между гидроксильной группой мономерного звена гепарина и ионом металла;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные в работе результаты существенно дополняют имеющиеся данные по физико-химическим свойствам комплексных соединений гликозаминогликанов с ионами лантаноидов. Для метода функционала плотности (DFT) определен функционал M06-HF, который в сочетании с базисным набором функций CSDZ*+ позволяет с высокой точностью моделировать структуры комплексов сложных органических лигандов с ионами лантаноидов.

Значение полученных соискателем **результатов исследования для практики** обусловлено тем, что выявленные закономерности для твердых комплексов всего ряда лантаноидов с гепарином могут быть использованы для разработки эффективных и безопасных лекарственных форм на основе гепарина, обладающих повышенным антикоагулянтным эффектом.

Оценка достоверности результатов работы выявила, что она обусловлена использованием современных физико-химических методов анализа, выполненных на сертифицированном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, результаты подтверждаются сопоставлением данных, полученных в работе с помощью различных современных экспериментальных и теоретических методов исследования и результатами других авторов.

Личный вклад соискателя заключается в проведении экспериментов по исследованию химических равновесий в растворах, содержащих комплексные соединения лантаноидов с трехосновным гепарином, с последующим получением этих комплексов в твердом виде и дальнейшем их исследовании с помощью различных экспериментальных физико-химических методов и методом DFT, анализе и обобщении полученных данных. Постановка задачи, формулировка выводов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания об употреблении термина «изгибные» колебания в ИК-спектрах, а также заданы вопросы о том, какое отношение имеет патент автора «Ручная установка для титрования» к теме диссертационного исследования и каким образом выбирался функционал для моделирования структур исследуемых комплексов?

Соискатель Скобин М.И. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию, что термин «изгибные

колебания» достаточно часто используется в зарубежных научных работах, цитируемых в диссертации, когда речь идет о ножничных деформационных колебаниях. На вопрос о патенте соискатель ответил, что обеспечить высокую повторяемость, надежность и точность результатов при рН-метрическом анализе в диссертационной работе удалось только с помощью «Ручной установки для титрования». По поводу выбора функционала для моделирования Скобин М.И. ответил, что функционалы оценивались путем моделирования схожего с исследуемыми соединениями комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты с неодимом. Исходя из того, что параметры комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты с неодимом надежно определены методом рентгеноструктурного анализа, выбирался функционал, показавший наиболее приближенный результат к методу рентгеноструктурного анализа.

Диссертация соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции. На заседании 29 февраля 2024 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение за установление количественных зависимостей между химическим составом комплексов всего ряда лантаноидов с гепарином, их структурой и физико-химическими свойствами **присудить** Скобину М.И. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек (из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки)), участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 12, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Каплунов
Иван Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова
Екатерина Владимировна

29.02.2024 г.