

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.038.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23.11.2022 г., № 11

О присуждении Борулевой Екатерине Алексеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 21 сентября 2022 года (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.1.038.01, созданным 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 – Борулева Екатерина Алексеевна, «01» мая 1994 года рождения. В 2017 году соискатель с отличием окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по специальности «14.04.02 Ядерные физика и технологии». С 01.09.2017 г. по 01.08.2021 г. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по специальности «Лазерная физика» (01.04.21) по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». В период подготовки диссертации Борулева Екатерина Алексеевна с 2019 года по настоящее время

работает в 14-м научном отделе Федерального государственного бюджетного учреждения "Центральный научно-исследовательский испытательный институт инженерных войск имени Героя Советского Союза генерал-лейтенанта инженерных войск Д.М. Карбышева" Министерства обороны Российской Федерации в должности младшего научного сотрудника и по совместительству с 2021 г. в лаборатории фотобионики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук в должности инженера.

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

Научный руководитель – доктор химических наук **Лобанов Антон Валерьевич**, профессор кафедры общей химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет» и по совместительству главный научный сотрудник лаборатории фотобионики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Пестов Сергей Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»;

Лобова Наталья Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории сенсорики Центра фотохимии РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-

исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" в своем **положительном отзыве**, подписанном доктором химических наук, доцентом Вашуриным Артуром Сергеевичем, заведующим кафедрой неорганической химии, доктором химических наук, доцентом Шлыковым Сергеем Александровичем, заведующим кафедрой физической и коллоидной химии и утвержденном проректором по науке и инновациям, доктором химических наук, доцентом Гушиным Андреем Андреевичем, указала, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная научная задача, связанная с развитием химии многокомпонентных пленок на основе оксида цинка и установлением влияния биомолекул на структурные и оптические характеристики пленок. Впервые получены методом золь-гель синтеза и определены структурные и оптические свойства тонких пленок на основе оксида цинка $ZnO:SiO_2$, допированных ионами лантаноидов и детонационными наноалмазами (ДНА), а также показано влияние вводимых биомолекул, таких как ДНК, сывороточный альбумин человека (САЧ) на люминесценцию данных пленок. Показано, что допирование пленок $ZnO:SiO_2$ ионами лантаноидов и ДНА приводит к ее прозрачности, сенсбилизации и изменению ширины запрещенной зоны. Определение таких параметров вносят существенный вклад в практические возможности создания новых композитных материалов для целей оптоэлектроники и биосенсорики. Установлено, что ДНК может служить инертной матрицей для пленок $ZnO:SiO_2$, допированных трехзарядными ионами лантаноидов и такие системы позволяют регистрировать малые количества САЧ, вплоть до 10^{-12} М. В заключении отмечено, что по научной новизне, актуальности, уровню и

объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа Борулевой Е.А. соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Борулева Екатерина Алексеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ по теме диссертации, из них 7 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и в журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus; 7 публикаций в российских и международных сборниках трудов и материалов научных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Boruleva, E. A.** Optical properties of Gd³⁺-doped ZnO:SiO₂ thin films / E. A. Boruleva, I. A. Hayrullina, I. A. Nagovitsyn, A. V. Khoroshilov, T. F. Sheshko, A. V. Lobanov, G. K. Chudinova // **Laser Physics Letters**. – 2019. – V. 16. – No 085901.
2. Hayrullina, I. A. Effect of DNA on Optical Properties of ZnO:SiO₂:La³⁺ Films / I. A. Hayrullina, I. A. Nagovitsyn, **E. A. Boruleva**, A. V. Lobanov, G. K. Chudinova // **Laser Physics**. – 2020. – V. 30, № 12. – No 125602.
3. **Борулева, Е. А.** Влияние ДНК на флуоресценцию композитных пленок ZnO, содержащих наноразмерные алмазы / Е. А. Борулева, И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, А. В. Лобанов // **Химическая физика**. – 2021. – Т. 40, № 11. – С. 78–86.

На автореферат поступило 6 положительных отзыва: 1) отзыв д.х.н. Бричкина Сергея Борисовича, главного научного сотрудника лаборатории фотоники наноразмерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра

проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук без замечаний; 2) отзыв д.х.н., профессора Сырбу Сергея Александровича, заведующего лабораторией «Новые материалы на основе макроциклических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук содержит вопрос о том, не претерпевает ли изменения нативная третичная структура альбумина; 3) отзыв д.х.н., профессора Российской академии наук Пискунова Александра Владимировича, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук содержит рекомендацию исследовать в дальнейшем возможности регистрации белков на клеточном уровне; 4) отзыв к.б.н. Южаковой Дианы Владимировны, научного сотрудника научной лаборатории геномики адаптивного противоопухолевого иммунитета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Приволжский исследовательский медицинский университет» Минздрава России без замечаний; 5) отзыв к.х.н., доцента Маркова Сергея Викторовича, заведующего кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет» (МАДИ) без замечаний; 6) отзыв д.х.н. Слитикова Павла Владимировича, профессора кафедры «Химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» содержит замечание, касающееся незначительного количества опечаток и неточностей.

В отзывах отмечено, что тема диссертации является актуальной, в работе предложена перспективная методика синтеза тонких пленок оксида цинка, допированных лантаноидами и детонационными наноалмазами.

Установлено влияние допирования на ультрафиолетовую люминесценцию, коэффициент пропускания и величину ширины запрещенной зоны. Также были получены важные знания о взаимодействии ДНК и альбумина с допированными пленками оксида цинка. Все выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, обоснованы и соответствуют полученным результатам, имеющим фундаментальное и прикладное значение, а работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией по проблематике настоящей диссертационной работы и достижениями в области физической химии, оптической спектроскопии и микроскопии, а также наличием публикаций в соответствующей сфере исследования, что позволяет им оценить научную и практическую значимость диссертации. Оппонент д.х.н. Пестов С.М. является ведущим специалистом в области физической химии поверхности, методов получения и исследования неорганических материалов. Оппонент к.х.н. Лобова Н.А. является признанным специалистом в области получения супрамолекулярных комплексов и исследования их свойств, разработки методов предорганизации молекул и изучения самосборки и самоорганизации молекул и наноструктур. Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" является одним из лидеров в области синтеза и исследований спектрально-люминесцентных свойств гибридных материалов, в том числе с редкоземельными элементами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана система, позволяющая регистрировать малые концентрации биомакромолекул методом флуоресцентной спектроскопии до 10^{-12} г/л;

предложена методика получения тонких пленок на основе оксида цинка, допированных ионами лантаноидов и детонационными наноалмазами;

доказана перспективность использования метода допирования пленок оксида цинка с целью улучшения его оптических и люминесцентных свойств.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:
доказаны положения, позволяющие изменять люминесцентные характеристики пленок оксида цинка за счет допирования различными компонентами и взаимодействия с биомакромолекулами;
применительно к проблематике диссертации результативно использованы флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия для анализа оптических свойств образцов, а также атомно-силовая и электронная сканирующая микроскопия для получения структуры поверхности образцов;
определены численные значения коэффициентов пропускания, интенсивности ультрафиолетовой люминесценции, ширины запрещенной зоны исследуемых пленок с допантами в различных концентрациях;
изучены зависимости оптических и структурных свойств новых допированных пленок от концентрации и типа лантаноида; установлено существенное изменение спектрально-люминесцентных и структурных свойств тонких пленок оксида цинка с допантами и их модификация под влиянием биомакромолекул.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:
разработана удобная методика получения тонких пленок на основе оксида цинка $ZnO:SiO_2$, допированных ионами лантаноидов и детонационными наноалмазами;
определены условия, при которых разработанные системы наиболее чувствительны к белкам;
представлены результаты исследования взаимодействия биомакромолекул с поверхностью допированных пленок $ZnO:SiO_2$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании с применением современных физико-химических методов исследования, стандартных методик обработки результатов; надежность результатов исследований обусловлена не менее, чем пятикратным повторением независимых испытаний;

теория сенсibilизации люминесценции, прозрачности и полупроводниковых свойств композитных материалов на основе оксида цинка, основывается на имеющихся литературных данных о структуре оксида цинка, его допировании различными элементами, в том числе, лантаноидами, а также на экспериментальных данных, полученных методами спектроскопии;

идея базируется на анализе и обобщении передового опыта в области физико-химических исследований взаимодействия оксида цинка с ионами лантаноидов и детонационными наноалмазами, а также влияния биомакромолекул на тонкие пленки $ZnO:SiO_2$;

использованы авторские данные и данные, полученные и опубликованные другими исследователями, по рассматриваемой тематике;

установлено соответствие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по синтезу тонких пленок на основе оксида цинка, их допированию и использованию различных видов спектроскопии и микроскопии в изучении нанокомпозитных материалов;

использованы современные методы исследования и обработки данных экспериментальных измерений, в том числе специального программного обеспечения – Origin 6.0 для обработки и анализа экспериментальных спектров.

Научные положения, результаты и выводы, полученные в диссертационной работе, достоверны и полностью подтверждаются экспериментальными данными, а также получили признание в виде апробации на всероссийских и международных конференциях и публикаций в высокорейтинговых научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах работы. Все данные и выводы, представленные в диссертационной работе, были получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии на всех этапах исследования, включая разработку методик, планирование и проведение экспериментов, анализ и обсуждение полученных данных, а также обработку, оформление и публикацию результатов.

В ходе защиты диссертации были заданы вопросы и высказаны следующие критические замечания:

1. Почему меняется флуоресценция пленок? Какова физика этого процесса? Происходит ли воздействие света на ДНК, после чего пленки меняют флуоресценцию, это так?

2. В чем физический смысл модифицирования пленок альбумином? Если с целью, чтобы альбумин сильнее флуоресцировал, то это выбор неудачный, потому что альбумин очень слабо флуоресцирует. Или Вы хотите суммировать флуоресценцию пленок цинка с флуоресценцией белка? Оценить вид белка по спектру флуоресценции – это утопия, потому что белков очень много, а флуоресцирует в белке, главным образом, триптофан, и распознать тип белка, что он, например, глобулярный – невозможно. То, что меняется спектр – так любой белок флуоресцирует, так как в каждом белке есть триптофан, тирозин, фенилаланин, это все флуоресцирующие аминокислотные остатки. Поэтому в чем смысл того, зачем все это надо делать?

3. В какой посуде создавали низкие концентрации растворов белка? Каков материал сосудов? При концентрации белка ниже 10^{-9} - 10^{-8} М основная масса белка уходит на стенку сосуда. Используют специальные балластные белки, чтобы блокировать это. Когда работают с ферментами – это обычный прием. Как создать 10^{-12} М белка и быть уверенным, что он плавает в растворе без дополнительных доказательств?

Соискатель Борулева Е.А. ответила на заданные вопросы и привела собственную аргументацию по критическим замечаниям:

1. Да, длина волны возбуждающего света соответствовала длине волны возбуждения нуклеотидных оснований, а смотрим флуоресценцию пленок.

2. Альбумин был выбран в качестве самого распространенного белка для того, чтобы посмотреть, можем ли мы детектировать его вообще. Это как аналог сенсора на белок. Физический смысл таков, что путем допирования оксида цинка мы смогли создать чувствительный элемент биосенсора, который обладает по сравнению с аналогами уникальными оптическими свойствами, он более сенсбилизационный, интенсивность флуоресценции его повышенная в отличие от аналогов, и он может регистрировать малые количества белка. На примере альбумина мы показали это.

3. Концентрационный ряд растворов белка создавали последовательным разбавлением. Работали в стеклянных пробирках.

Диссертация Борулевой Екатерины Алексеевны «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и отвечает требованиям в пунктах 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, в ред. Постановления Правительства РФ от 26.09.2022 № 1690), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании 23 ноября 2022 года диссертационный совет принял решение: за диссертационную работу, посвященную разработке методики получения пленок на основе допированного оксида цинка и определению их структурных и оптических характеристик в исходном состоянии и под действием биомакромолекул, содержащую решение актуальных задач по заданной тематике, присудить Борулевой Екатерине Алексеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 18, против присуждения ученой степени – 1, недействительных бюллетеней – 2.

Председатель

диссертационного совета, д.х.н.



Трофимов А.В.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

Мазалецкая Л.И.

23 ноября 2022 г.