

## ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертацію **Степаньяна Степана Григоровича**

«Молекулярна структура конформаційно лабільних біологічних сполук,  
ізолюваних в низькотемпературних матрицях інертних газів»,  
поданої на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

Класичними представниками класу конформаційно лабільних біологічних сполук є амінокислоти, оскільки їх молекули здебільшого містять декілька одинарних хімічних зв'язків, обертання навколо яких має низькі енергетичні бар'єри. Важливість вивчення структури саме ізолюваних молекул амінокислот пов'язана з тим, що структурними елементами всіх білків є молекули амінокислот в нейтральній формі, в той час як в конденсованому стані або в розчинах амінокислоти існують у вигляді цвіттеріонів – біполярної форми, яка не відповідає структурі амінокислотних фрагментів білків. Водночас, спектроскопічні дослідження амінокислот в газовій фазі є проблематичними через їх термічну нестабільність. Таким чином, використання методу ізоляції молекул в низькотемпературних матрицях інертних газів дозволяє розв'язати актуальну задачу експериментального дослідження спектрально-структурних характеристик ізолюваних молекул амінокислот та їх похідних.

У представленій роботі велика увага приділяється вивченню впливу водневих зв'язків на структуру амінокислот. Це питання не втрачає своєї актуальності, оскільки водневі зв'язки відіграють визначальну роль в більшості процесів функціонування біомолекул.

Про актуальність обраної теми свідчить також і те, що представлені у роботі дослідження виконувались в рамках ряду бюджетних тем і двох науково-дослідних проектів НАТО. Наукові результати, представлені в дисертації, опубліковані в 23 статтях у реферованих міжнародних журналах з високими індексами цитування і пройшли апробацію на 12 міжнародних конференціях.

Деякі з представлених результатів та запропонованих підходів вже знайшли своє застосування в дослідженнях інших вчених і широко цитуються в літературі: дисертант має більше 2000 посилань на його публікації (згідно Scopus) та індекс Гірша 22.

Варто відмітити те загальне, що характеризує дисертацію в цілому в методологічному плані. У роботі застосовується комбінований підхід до вирішення поставленої задачі – спільне використання експериментального методу матричної ізоляції та різних методів квантово-хімічного моделювання. Така комбінація експерименту і розрахунків дозволяє отримувати більш детальну інформацію про структуру молекул й істотно підвищує надійність одержуваних результатів. Обраний підхід дозволив застосувати єдину процедуру отримання експериментальних результатів і відповідного теоретичного аналізу для вивчення молекулярних систем різної складності – починаючи від найпростіших амінокислот (гліцину і аланіну) і поступово ускладнюючи структуру досліджуваних об'єктів.

Представлена дисертація складається із вступу, шести розділів основної частини, списку використаних джерел, що містить 225 найменувань, та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 348 сторінок. У вступі обгрунтовано актуальність і доцільність обраної теми дослідження, сформульовано мету і задачі дисертаційної роботи. У першому розділі наведено критичний огляд результатів досліджень конформаційної структури лабільних молекул, отриманих різними експериментальними і розрахунковими методами, розглянуті можливості та обмеження кожного з методів і сформульовано постановку задач дослідження. У другому розділі детально описані експериментальні та розрахункові методики, що використовувались в дисертаційній роботі. В третьому розділі досліджується конформаційний склад найпростіших амінокислот, а в четвертому – амінокислот із складнішою конформаційною структурою, для встановлення якої необхідно застосовувати методики зміни заселеності різних конформерів та визначати спектральні прояви матричного ефекту. Вплив матриць на спектрально-структурні характеристики ізольованих молекул детально досліджується в п'ятому розділі,

а відмінності в структурі молекул в матричній ізоляції від газової фази розглядаються у шостому розділі.

Таким чином, представлена на відгук дисертація є ґрунтовним науковим дослідженням, що свідчить про вирішення важливої проблеми у галузі молекулярної фізики. Автором вперше встановлено залежність між молекулярною структурою та спектральними характеристиками амінокислот та їх похідних в ізольованому стані. Зокрема, автору вдалося вирішити надважливу задачу визначення повного набору конформерів для молекул з високою конформаційною лабільністю. В числі нових результатів, отриманих автором, хочеться особливо відмітити запропонований ним метод розрахунків частот ангармонічних коливань з використанням змінної матриці Вільсона, ефективність якого була показана при розрахунках коливальних спектрів молекул з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. На основі отриманих експериментальних даних зроблено важливий висновок про порогову величину енергетичного бар'єру структурних переходів в конформаційно лабільних молекулах, при якій вдається зафіксувати конформер в матриці – близько 5 кДж/моль, в іншому випадку відбувається конформаційний перехід менш стабільного конформера в більш стабільний.

Перелічуючи позитивні риси дисертаційної роботи Степаньяна С.Г., не можна оминати увагою і той факт, що при виборі як експериментальних, так і розрахункових методів особлива увага приділялася тестуванню їх точності і встановленню області їх застосування. Це значно підвищує рівень достовірності та надійності отриманих результатів та зроблених висновків.

Поряд з високим рівнем проведених експериментальних і теоретичних досліджень та цінністю отриманих результатів, мушу, на жаль, відмітити і деякі недоліки дисертаційної роботи, що розглядається (проте, здебільшого вони пов'язані виключно з оформленням та викладенням матеріалу):

1. З тексту дисертації явно помітно, що він перекладався з російської мови, місцями навіть з використанням програмних засобів. В результаті в тексті дуже часто зустрічаються неузгоджені між собою родові та відмінкові закінчення іменників та прикметників, що

справляє негативне враження під час читання. подекуди зустрічаються слова, взагалі написані російською мовою.

2. На жаль, мушу відмітити некоректний переклад українською багатьох фізичних термінів. Наприклад в тексті дисертації регулярно зустрічається вислів «функціонал щільності», в той час як правильно вживати термін «функціонал густини», вживається «облік ангармонізму» замість «врахування», «отжиг матриць» замість «відпал». Серед інших невдалих висловів – «хімічні з'єднання» (ст. 49) замість «хімічні сполуки», «обертальна постійна» (ст. 38, 39) замість «обертальна стала», «зворотні сантиметри» (ст. 5, 49, 126) замість «обернені» (хоча в даному випадку взагалі коректніше вживати поняття «хвильові числа»), «наведені маси» (ст. 67) замість «зведені маси», «гармонійне наближення» (ст. 64, 74 та ін.) замість «гармонічне», «потенційна енергія» (ст. 4, 22 і т.д.) замість «потенціальна», «сумуючи» (ст. 60) замість «підсумовуючи» тощо.
3. Нумерація завдань дослідження на ст. 60 починається з пункту 6.
4. Сприйняття тексту в певній мірі ускладнюється великою кількістю друкарських помилок та відсутністю знаків пунктуації, зокрема при вживанні дієприслівникових та дієприкметникових зворотів і складнопідрядних речень, починаючи з самої назви дисертаційної роботи.
5. Відомо, що при ізоляції молекул в матрицях інертних газів підвищення температури матриці призводить до асоціації ізольованих молекул. Було б цікаво дослідити поведінку молекул амінокислот в матричній ізоляції в більш широкому інтервалі температур і проаналізувати спектральні зміни, які відбуваються при утворенні асоціатів, аналогічно до того, як це було зроблено в шостому розділі дисертації для ціанооцтової кислоти.

Однак, зроблені зауваження ніяким чином не впливають на високу оцінку рівня виконаної роботи, її фундаментально-наукового і прикладного значення, не знижують загальної цінності виконаних автором досліджень.

В цілому дисертація добре структурована, написана логічно, зрозуміло і послідовно. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, мають повний і завершений характер. Автореферат дисертації та наведені в ньому публікації в достатньо повній мірі передають зміст дисертації.

Беручи до уваги усе вищесказане, вважаю, що дисертаційна робота Степаньяна Степана Григоровича «Молекулярна структура конформаційно лабільних біологічних сполук, ізольованих в низькотемпературних матрицях інертних газів» задовольняє усім вимогам МОН України до докторських дисертацій, зокрема, пп. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів і наукового звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567, а її автор, безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика і молекулярна фізика.

Офіційний опонент,

старший науковий співробітник

фізичного факультету Київського

національного університету імені Тараса Шевченка,

доктор фізико-математичних наук, ст. дослідник



І.Ю. Дорошенко

Підпис І.Ю. Дорошенко засвідчую.

старший інспектор



Г.М. Скляренко