

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе Дробышевой Оксаны Игоревны «Исследование спектрально-флуоресцентных характеристик флуороновых красителей в анионных обратных мицеллах», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – оптика.

Диссертация Дробышевой О.И. посвящена исследованию фотофизических процессов протекающих при возбуждении флуоронового красителя, заключенного в замкнутый объем обратной мицеллы. Такие системы краситель–обратная мицелла нашли свое применение в качестве платформ для медицинских применений, в частности для лечения онкозаболеваний кожи. Кроме того, флуороновые красители широко используются в качестве зондов для исследования свойств белковых молекул, находящихся в организмах в замкнутом нанокружении. Очевидно, поведение и фотофизические свойства молекул– красителей в разбавленных растворах и внутри биологической клетки существенным образом отличаются. Следовательно, диссертационная работа Дробышевой О.И., направленная на исследование спектральных характеристик флуороновых красителей в обратных мицеллах, представляет собой актуальное исследование, имеющее очевидные практические применения.

Конкретными и наиболее важными целями работы являлось: а) исследовать изменения пространственных характеристик обратных мицелл при внедрении в них флуороновых красителей при различных степенях гидратации; б) исследовать спектрально-люминесцентные свойства ряда красителей при их внедрении в обратные мицеллы. Определить времена вращательной корреляции молекул красителей, а также изменение их дипольных моментов и времен жизни возбужденных состояний; в) исследовать процессы димеризации молекул флуоресцеиновых красителей, определить структуры димеров, роль тяжелого атома, связь этих характеристик с размерами и структурой обратных мицелл.

Диссертация Дробышевой О.И. состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Она содержит 129 страниц текста, включая 45 рисунков, 1 таблицу и 153 библиографических ссылок. Всего автором опубликовано 11

печатных работ, из которых 6 в рецензируемых журналах. В первой главе приведен обзор литературы. Изложение носит телеграфный характер, т.к. объем литературы на данную тему весьма обширный. Вместе с тем, у читателя создается цельное представление о достижениях в интересующей области исследований. Таким образом, данная глава вполне отвечает своему назначению.

Во второй главе описаны методики приготовления образцов для исследования, а также экспериментальные подходы для определения размеров частиц и спектроскопические методы исследования. По сути, представленный материал вполне адекватен задачам диссертационной работы.

Третья глава является основной в диссертации. В ней содержится 5 параграфов, в которых последовательно излагаются результаты выполненных исследований. На первом этапе автором было установлено, что внедрение молекул красителей в обратные мицеллы приводит к увеличению их гидродинамического радиуса R_h , при этом с ростом степени гидратации растет и величина R_h . Автор полагает, что этот эффект связан с электростатическим взаимодействием молекул ПАВ и красителей. Такое объяснение представляется вполне допустимым и свидетельствует о серьезном возмущении пространственной организации мицеллы при внедрении в нее анионных молекул. Кроме того, оказалось, что спектры поглощения и люминесценции красителей, локализованных в обратной мицелле, состоят из двух полос, относящихся к дианионной и анионной формам. При этом также увеличивается стоксов сдвиг спектра флуоресценции и величина дипольного момента флуоресцеина в возбужденном состоянии. Помимо этого в работе были измерены такие параметры, как среднее время жизни возбужденного состояния, степень анизотропии, время вращательной корреляции. Все эти параметры для красителей в обратных мицеллах существенно отличаются от таковых для водных растворов красителей.

С моей точки зрения, весьма значимой является последняя часть диссертации, где описаны процессы димеризации молекул флуоресцеиновых красителей в мицеллярных структурах. Здесь получен большой массив данных, имеющих прикладное значение. Так установлено, что с ростом

гидродинамического радиуса мицеллы R_h изменяется соотношение долей димер/мономер, увеличивается вероятность интеркомбинационной конверсии из-за эффекта тяжелого атома. Последний эффект приводит к увеличению степени димеризации молекул для всех исследованных значений R_h . Кроме того, структура димеров существенным образом зависит от величины гидродинамического радиуса – углы между молекулами красителей тем больше, чем больше R_h .

Измерены температурные зависимости констант димеризации и определены термодинамические параметры этого процесса. Так, наибольшее значение свободной энергии ΔG формирования димеров в мицеллярных растворах наблюдается для флуоросцеина. Последовательное замещение галогенов в молекулах флуоросцеина приводит к увеличению параметра ΔG . Были определены и другие термодинамические параметры – энтальпия ΔH и энтропия ΔS . Интересно, что величина гидродинамического радиуса R_h практически не зависит от температуры, тогда как с ростом температуры происходит увеличение угла между его компонентами и наблюдается разрушение димеров.

Наконец, автор обнаружила, что изменение структуры мицелл сказывается на эффективности процессов димеризации молекул красителей. При этом, с ростом величины R_h наблюдается линейная зависимость степени димеризации. В ряду Э – ЭР – БР растет доля анионных форм красителей, следствием чего является изменение величины электростатического взаимодействия между анионными группами красителей и гидратированными группами ПАВ. Интересным представляется заключение о существовании энтальпийно-энтропийной компенсации в димерных реакциях молекул, при этом чем выше молекулярный вес галогена, тем эффективнее увеличение ΔH способствует димерной стабильности.

Завершая рассмотрение работы, отмечу, что диссертационное исследование произвело на меня вполне благоприятное впечатление. Все

поставленные цели достигнуты, изложение материала внятное и легко воспринимается читателем.

Как и всякое новое исследование работа Дробышеской О.И. не свободна от замечаний.

1. Статистическая обработка результатов экспериментов. Во второй главе отмечается например, что точность измерений измерения R_h составила 0,3 нм, длительности флуоресценции – 0,05 нс. Однако ни на одном из рисунков в тексте диссертации не указаны погрешности измерений и точности аппроксимации экспериментальных данных расчетными кривыми.

2. При анализе спектров флуоресценции анионной и дианионной форм красителя (рис. 3.7, например) для более точного определения соотношения этих форм в мицелле следовало записать спектры возбуждения флуоресценции на преимущественных длинах волн люминесценции.

3. На рис. 3.12 и 3.13 приведены спектры поглощения и флуоресценции водных растворов исследованных красителей. Для флуоресцеина и бенгальского розового отчетливо видно нарушение зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина). Автору следовало бы отметить эту особенность экспериментальной ситуации.

4. Рис. 3.20 и 3.21. Здесь идет перекачка из анионной формы красителя в дианионную и обратно. Сходное поведение спектров флуоресценции уже наблюдалось при переходе одной ротамерной формы триптофана в другую. Обращаю внимание Оксаны Игоревны на существование этого динамического процесса, очень важного в биофизике белковых молекул.

Указанные мною замечания являются скорее рекомендациями для дальнейшей работы с красителями и обратными мицеллами и не умаляют достоинств диссертации как основательно выполненного квалификационного исследования. Работа Дробышевской О.И. безусловно, актуальна, содержит научную новизну и обладает практической ценностью. Диссертация отвечает всем требованиям, предъявляемым Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к кандидатским диссертациям.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.6 Оптика (по физико-математическим наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5 и 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

На основании изложенного выше я считаю, что соискатель Дробышевская Оксана Игоревна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Официальный оппонент:

Доктор физ.-мат. наук, профессор

Пащенко Владимир Захарович

11 ноября 2022 г.

119234, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12,
биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Тел.: +7 (495) 939-11-07, E-mail: info@mail.bio.msu.ru