

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Реальные перспективы практического использования результатов исследования спектрально-флуоресцентных характеристик флуоресцеина и его галогенпроизводных в анионных обратных мицеллах, служат обоснованием своевременности выбора темы диссертационной работы. Широкое применение ксантеновых красителей для контрастирования веществ при биопсии и в качестве генераторов активных форм кислорода в фотодинамической терапии, хорошо известно. Кроме того, получены обнадеживающие результаты успешного использования галогензамещенных флуоресцеина, обладающих большими квантовыми выходами в триплетное состояние, как фото- и термосенсибилизаторов для инактивации патогенных микроорганизмов.

Перечень областей применения полученных результатов не ограничивается диагностикой и биомедициной. Сведения о физико-химических процессах с участием анионных соединений в обратных мицеллах востребованы в фундаментальной химии для разработки функциональных элементов многопрофильного назначения, включая синтез наночастиц и создание контейнеров для адресной доставки лекарств. Поэтому тема диссертационной работы Дробышевой Оксаны Игоревны представляет научный интерес и, несомненно, является актуальной.

Целью диссертационной работы автор определила установление закономерностей фотофизических процессов в системах молекула флуоронового красителя - обратная мицелла, выявление особенностей образования ассоциатов молекул красителей в условиях пространственного внутримицеллярного ограничения, установление роли галогензамещения и структуры мицелл в формировании флуоресцентных характеристик молекул красителей.

Для достижения поставленной цели в работе четко сформулированы задачи исследования, и применен широкий набор экспериментальных методик, в которых классическая спектроскопия удачно дополнена оригинальными экспериментальными и теоретическими исследованиями.

Результаты исследования представлены автором в традиционной последовательности – введение, обзор литературы, объекты и методы

исследования, описание и обсуждение экспериментальных результатов в пяти параграфах третьей главы. Завершается работа формулировкой основных результатов и выводов, списком опубликованных работ, включающем 6 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных, что полностью удовлетворяет требованию Положения о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, а также списком литературы, содержащем 154 источника.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В ходе выполнения работы, поставленные задачи были успешно решены, а цель работы достигнута.

Литературный обзор, представленный в **первой главе** достаточно объемный и полный. Автором тщательно собраны сведения о фотофизических характеристиках ксантоновых красителей в растворах и мицеллярных структурах, их практическом применении, о структуре нанореакторов на основе обратных мицелл и спектрально-люминесцентных характеристиках молекул красителей в таких мицеллах.

Оправдано общее описание в первой главе механизмов образования димеров и более крупных ассоциатов молекул. Тем самым существенно разгружена третья глава диссертации, в которой детально представлены результаты собственных исследований димеризации молекул красителей в обратных мицеллах.

Во **второй главе** представлены объекты и методы исследования. Содержание этой главы дает полное представление об экспериментальном уровне проведенных исследований.

Автором подробно описаны изучаемые объекты, процессы формирования обратных мицелл, используемые экспериментальные установки, методы измерения и обработки спектров поглощения и люминесценции, оценки размеров объектов методом динамического рассеяния света, регистрации кинетики затухания флуоресценции. Использование современных приборов и оборудования, апробированных методик спектральных измерений, оценка точности измеряемых величин и большой массив экспериментальных данных не оставляют сомнений в достоверности полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования спектральных, поляризационных и временных характеристик люминесценции флуоресцеина и его галогенпроизводных – эозина, эритрозина и бенгальского розового в обратных мицеллах.

Гидродинамические радиусы мицелл до и после добавления в водно-мицеллярные растворы перечисленных красителей, оценивались методом динамического рассеяния света. Автором получен ряд интересных результатов. Установлено, что гидродинамический радиус мицелл при добавлении в раствор молекул красителей увеличивается. Полученные закономерности изменения размеров обратных мицелл в присутствии красителей, позволили развить представления об электростатическом взаимодействии молекул ПАВ и красителя, перераспределении зарядов между атомами, изменении электронных и пространственных структур при замещении атомов водорода атомами галогенов. В молекулах красителей также происходит перераспределение зарядов между атомами, изменение электронных и пространственных конфигураций.

В спектрах поглощения и люминесценции флуоресцеина обнаружены максимумы, которые автор обосновано, относит к дианионной и анионной формам красителя. При этом показано, что с ростом размеров обратных мицелл увеличивается доля анионных форм флуоресцеина, что отражается в молекулярных спектрах поглощения и свечения. Заслуживает внимания обнаруженное увеличение стоксового сдвига спектров с ростом гидродинамического радиуса R_h мицелл, указывающее на отличие геометрии молекул красителя в возбужденном состоянии от геометрии молекул в основном состоянии. Одновременно с увеличением R_h наблюдается рост дипольного момента молекулы при возбуждении и увеличение среднего времени пребывания молекулы в возбужденном синглетном состоянии.

Устранение стерических ограничений молекул красителей в мицеллах при увеличении гидродинамического радиуса R_h , сопровождается снижением анизотропии флуоресценции. Наблюдаемый автором рост анизотропии излучения при малых значениях R_h позволил высказать предположение об отличии микросреды внутри водного пула обратной мицеллы от водного раствора. Данное предположение подтверждено экспериментально регистрируемым сокращением времени вращательной корреляции, что резонно объясняется уменьшением микровязкости среды внутри мицеллы с ростом ее гидродинамического радиуса.

Интерес представляют и результаты исследования спектральных характеристик поглощения и люминесценции галогенпроизводных флуоресцеина в анионных обратных мицеллах. Обнаруженные сдвиги максимумов спектров поглощения и флуоресценции красителей обсуждаются с позиций изменения полярности среды и ассоциации молекул при локализации молекул красителей на границе мицелл. На изменение локализации молекул в

обратных мицеллах указывает увеличение дипольного момента в возбужденном состоянии по отношению к основному состоянию.

Уменьшение степени анизотропии излучения с увеличением R_h , по мнению автора обусловлено отдалением молекул красителей от головной группы сурфактанта в обратной мицелле и обретением большей свободы движения. Отдаление молекул красителей от гидратированных полярных групп ПАВ в мицеллах подтверждено экспериментами по оценке времени вращательной корреляции. С ростом гидродинамического радиуса мицеллы время вращательной корреляции уменьшается, что указывает на уменьшение вязкости среды.

В заключительном параграфе Главы 3 представлены результаты исследования ассоциации молекул флуоресцеиновых красителей в мицеллах. Обнаруженное повышение степени димеризации молекул красителей с ростом размеров мицелл и с увеличением количества тяжелых атомов в структуре молекул, автор связывает со спин-орбитальным взаимодействием в многоатомных молекулах.

Температурные исследования показали, что реакции димеризации красителей являются экзотермическими, и характеризуются относительно большими отрицательными значениями изменения энтальпии. Установлено, что с ростом молекулярного веса галогена в молекуле красителя эффективность димерной стабильности с увеличением энтальпии возрастает.

В **заключительной** части диссертации приведены основные результаты и выводы, список работ автора по материалам исследований и список цитируемой литературы.

В целом диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне, что подтверждается публикациями в авторитетных журналах и докладами на известных международных конференциях. При всей высокой оценке диссертации необходимо отметить, что она не лишена некоторых недостатков. К **недостаткам работы** следует отнести:

1. Интерпретация результатов измерений была бы более убедительной при их обработке на основе специальных математических моделей, учитывающих структурные особенности исследуемых молекул и соотношения атомов галогенов в них. Кроме того, дополнительную информацию о свойствах исследуемых молекул, в том числе о спин-орбитальном взаимодействии, можно получить из кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции, которая в работе не исследована.

2. На Стр. 63 уменьшение времени вращательной корреляции θ объясняется уменьшением микровязкости среды: «В связи с тем, что θ пропорционально вязкости η , наблюдаемое в эксперименте уменьшение θ с

ростом гидродинамического радиуса мицеллы связано с уменьшением микровязкости ограниченной водной среды внутри мицеллы». На Стр. 64 уменьшение времени вращательной корреляции θ объясняется, наоборот, увеличением микровязкости среды: «Установлено, что время вращательной корреляции θ уменьшается с ростом R_h , что указывает на увеличение микровязкости окружения молекул Φ и объясняется их локализацией в области поверхностной воды». Как объяснить эти противоположные выводы?

3. На Стр. 65, рис. 3.13. представлены «Нормированные спектры флуоресценции в водных растворах Э(1), ЭР(2), БР(3) и Ф(4). Концентрация красителей равна 10^{-5} моль/л». На этом рис. спектры и максимумы свечения в воде Эр и Э совпадают? При этом в тексте написано «Спектры флуоресценции этих красителей имеют максимумы при Э – 549, ЭР – 536, БР – 572 и Ф – 513 нм».

4. Стр. 12 Автореферата: «Обнаружен сдвиг спектра поглощения в коротковолновую область и увеличение оптической плотности D с ростом R_h . При этом для эозина (Э) и эритрозина (ЭР) это увеличение значительное по сравнению с Бенгальским розовым (БР). Наблюдаемое красное смещение спектров поглощения может быть обусловлено двумя причинами: уменьшением полярности среды и процессами ассоциации молекул при локализации молекул красителей на границе мицелл». Необходимо уточнить, куда сдвигается максимум поглощения?

5. На рис. 3.19. представлены спектры флуоресценции эозина в водно-мицеллярных растворах при различных значениях гидродинамического радиуса мицелл. При этом, судя по спектру 4 можно поставить под сомнение выводы о монотонной зависимости спектрально-люминесцентных свойств красителей от размеров мицелл.

Указанные замечания не отражаются на основных результатах диссертации, и не снижают заслуг соискателя в получении важных и интересных результатов исследования, равно как и их высокой оценки.

В диссертационной работе обнаружены новые физические эффекты, предложены новые подходы к решению некоторых фундаментальных и прикладных проблем фотоники органических красителей в обратных мицеллах. Представленная к защите диссертация отвечает необходимым требованиям актуальности, научной новизны и практической значимости полученных в ней результатов.

Общее впечатление о диссертационной работе О.И. Дробышевой положительное, диссертантом продемонстрировано глубокое понимание изучаемых явлений и экспериментальное мастерство. Представленная

диссертационная работа 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, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых 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 вышеизложенного считаю, что соискатель Дробышевская Оксана Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат. наук, профессор, проректор по научной работе ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

Летута Сергей Николаевич

« 01 » ноября 2022 г.

460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13, ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»
Тел.: 83532776635, e-mail: letuta@com.osu.ru