

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института физики

им. Л.В. Киренского СО РАН,

доктор физико-математических наук

Н.В. Волков

«03» февраля 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

на диссертационную работу Титовой Татьяны Юрьевны

на тему: «Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных

зондов», представленную к защите на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Титовой Татьяны Юрьевны «Экспериментальное и теоретическое исследование свойств флуоресцентных зондов» в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, отмечаем следующее:

Актуальность темы диссертации

В последние годы отмечается возросший интерес к изучению фотоники агрегатов, что связано с интенсивными исследованиями фотопроцессов в супрамолекулярных системах. Данные системы моделируют различные природные процессы и являются перспективными для развития инновационных технологий. Из анализа научных публикаций (статьи, обзоры, монографии) можно с уверенностью сказать, что в настоящее время квантовая химия стала основным средством для исследования проблем геометрического строения молекулярных систем, различных по составу и размеру, и интерпретации экспериментальных данных, получаемых самыми разнообразными физико-химическими, химическими и физическими методами. Одним из наиболее эффективных, информативных и высокочувствительных экспериментальных методов изучения спектрально-люминесцентных свойств является метод флуоресцентных зондов, основанный на регистрации изменений параметров флуоресценции специальных красителей (зондов) в зависимости от физико-химических свойств их микроокружения. Установление взаимосвязи спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств органических соединений с особенностями их электронного и структурного строения, природой электронно-возбужденных состояний является фундаментальной проблемой оптики и спектроскопии органических соединений. Области применения флуоресцентных зондов очень разнообразны. Флуоресцентные методы, с использованием зондов, все шире применяются в медицинских и биохимических исследованиях и

от большинства стандартных методов отличаются более высокой точностью и меньшей трудоемкостью, что позволяет уменьшить время обработки пробы. Важная и полезная информация о молекулярной системе может быть получена после введения зонда – флуоресцирующей органической молекулы с электронно-донорными и электронно-акцепторными группами. С помощью флуоресцентных зондов можно исследовать молекулярные механизмы возникновения и развития патологических процессов, действие на организм биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Зондовая флуоресценция чувствительна к структурно-функциональным изменениям в биологических мембранах, связыванию с белками и другими веществами, структурным перестройкам в белках. Анализируя спектр флуоресценции зонда, связанного с клетками и мембранами, можно определить полярность микроокружения флуорофора. Интенсивность и время жизни флуоресценции зонда характеризуют подвижность сольватной оболочки, поляризация флуоресценции – вращательную подвижность, ориентацию и вязкость микроокружения зонда.

Учитывая вышесказанное, исследования, проводимые автором диссертации, являются весьма актуальными.

Целью работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов (продан и лаурдан) квантово-химическим и экспериментальным подходом.

Особенностью исследования является применение комплексного подхода к исследованию флуоресцентных зондов, поскольку такой подход к фундаментальным исследованиям фотоники органических молекул и систем является современным и эффективным способом проведения спектрально-люминесцентных исследований.

Структура и содержание работы

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 196 наименования и приложений. Общий объем работы 130 страниц, в том числе 7 – приложения. Работа содержит 29 таблиц и 36 рисунков.

Первая глава носит обзорный характер. В ней рассмотрены объекты и методы исследования. Дана обширная информация о специальных молекулярных метках-флуоресцентных зондах, приведено обоснование выбора объектами исследования молекул продана и лаурдана. Описаны достаточно подробно экспериментальные методики и теоретический подход к исследованию спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул. На основе проведенного в первой главе анализа литературы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй и третьей главах работы представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств продана и лаурдана. Вторая глава посвящена интерпретации полученных результатов квантово-химических расчетов (энергия и сила

осцилляторов электронных переходов, дипольные моменты), полученных на основе методов ЧПДП и TDDFT/B3LYP в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM с учетом неполярного растворителя гексана. Приведены результаты спектрально-люминесцентных свойств исследуемых молекул при учете нежесткости структуры, характеризующаяся возможными отклонениями фрагментов молекул от плоской структуры. Там же представлены экспериментальные результаты, проведена интерпретация спектров поглощения и флуоресценции выбранных флуоресцентных зондов в инертном растворителе. По результатам второй главы сформулированы защищаемые положения. Поскольку смещения полос поглощения и флуоресценции растворенной молекулы являются чувствительным критерием свойств её ближайшего окружения – в третьей главе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства молекул в растворителях различной химической природы. В главе рассмотрен вклад общих эффектов и специфических взаимодействий в смещение полосы флуоресценции молекул. Там же представлены квантово-химические расчеты для молекулы лаурдан в различных растворителях, оценены параметры полярности, кислотности и основности растворителя Тритон X-100. На основании полученных данных в третьей главе сформулировано защищаемое положение.

Таким образом, в ходе проведения исследований автором диссертационной работы получены новые теоретические и экспериментальные результаты, среди которых можно выделить наиболее значимые из них:

1. Получены оптимизированные структуры и проведен анализ методом молекулярной динамики исследуемых флуоресцентных зондов. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств учтена структурная нежесткость молекул.
2. Показана возможность использования флуоресцентных зондов для оценки полярности протонодонорных и протоноакцепторных растворителей.
3. Оценены константы скорости фотофизических процессов и квантовый выход флуоресценции.
4. Определены возможные центры специфической сольватации молекул лаурдана и продана с протонодонорным растворителем в основном и возбужденных состояниях.
5. Проведены расчеты по определению O-TICT и N-TICT конформаций молекул.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации Т.Ю. Титовой, являются хорошо обоснованными.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций обсуждается автором в тексте диссертации, она подтверждается их сравнением с известными из литературы теоретическими и экспериментальными результатами, и не вызывает сомнений.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, докладывались на всероссийских и международных

конференциях высокого уровня. Соискатель имеет 5 статей в научных журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций (из них 1 статья в зарубежном журнале, включенном в Web of Science, и 4 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых включены в Web of Science и Scopus), 23 публикации в сборниках научных трудов и материалов международных и всероссийских научных конференций и симпозиумов. Общий объем публикаций – 6.02 п.л., авторский вклад – 4.17 п.л.

Аннотация правильно и полно отражает содержание диссертации.

По работе и тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. К некоторым таблицам отсутствуют обозначения и единицы измерения, не указаны метод и базис расчёта.

2. Присутствует избыточная точность в значениях частичных электронных зарядов, углах и длинах связи, не указана причина использования зарядов по Машликену.

3. В работе рассчитаны константы скоростей и квантовый выход из данных, полученных в методе ЧПДГ, но не для метода функционала плотности.

4. В диссертационной работе указываются данные по взаимодействиям между молекулами и приводятся данные о вкладе водородных связей исходя из экспериментальных данных, но не приведены расчёты этой важной характеристики теоретическими методами, также интересно было бы узнать о вкладе межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и субстрата.

5. В работе использовался только один метод функционала плотности B3LYP, не приведены сравнения с другими методами или мотивации в выборе этого метода и соответствующего базиса.

6. Автором, на основе разработанной методики, определены параметры кислотности и основности для растворителя Тритон X-100. Однако для большей достоверности методики следовало протестировать методику на известных аналогичных параметрах другого растворителя.

7. Учитывая сложность первой полосы поглощения молекул, для корректного сопоставления экспериментальных и теоретических данных по положению максимумов электронных переходов следовало выполнить разделение полосы на отдельные компоненты.

Указанные недостатки не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне и представляющей завершённое научное исследование. Результаты и выводы, представленные в диссертации, являются новыми и, несомненно, имеют как научную ценность в части изучения физико-химических

характеристик структур (агрегатов, комплексов с растворителем и др.) и сложных квантово-химических расчетов со знанием равновесной геометрии и возможных поворотов фрагментов в основном электронном состоянии молекул лаурдана и продана в качестве исходных структур, так и практическую значимость для расширения возможности прогнозирования молекулярных структур с заданными физико-химическими свойствами.

Представленная к защите работа Титовой Татьяны Юрьевны является научно-квалификационной работой, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о присуждении ученых степеней». Тема и содержание работы соответствуют специальности 01.04.05 – оптика, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа и отзыв были рассмотрены и одобрены на заседании научного семинара лаборатории Физики магнитных явлений федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (протокол № 17 от 2 декабря 2014 г.)

Председатель семинара

заведующий лабораторией Физики магнитных явлений
доктор физико-математических наук, профессор



С.Г. Овчинников

Отзыв подготовлен старшим научным сотрудником:

лаборатории Физики магнитных явлений
кандидатом химических наук,

Ф.Н. Томилин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38, Телефон: +7(391) 243-26-35; Факс: +7(391) 243-89-23
dir@iph.krasn.ru; <http://kirensky.ru>

Овчинников Сергей Геннадьевич, профессор, доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, тел. 7 (391) 243-29-06, эл.-почта: sgo@iph.krasn.ru.

Томилин Феликс Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, тел. 7 (391) 249-45-56, эл.-почта: felixnt@gmail.com