

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Слюсаревой Евгении Алексеевны
**«Фотоника флуороновых красителей в гомогенных и гетерогенных
биополимерных средах»**,
представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических
наук по специальности 01.04.05-Оптика.

Рецензируемая работа Слюсаревой Е.А. состоит из введения, шести оригинальных глав, содержащих обзор литературы. Каждая глава сопровождается выводами, общие итоги работы представлены в заключении и отражены в разделе «Защищаемые положения». Работа изложена на 230 страницах, включает 87 рисунков и 28 таблиц. Список цитированной литературы содержит 245 наименований.

Актуальность темы. Жидкие и твердые растворы органических красителей находят активное применение в науке и технике. В настоящее время в связи с необходимостью исследования структурных, транспортных свойств биополимеров и их фотохимической стойкости создаются диагностические системы, включающие биополимеры и набор ряда близких по строению, но различающихся по варьируемым диагностическим признакам красителей. В диссертации Слюсаревой Евгении Алексеевны продемонстрирована работа такой системы в виде ряда флуороновых красителей, различающихся числом и зарядом атомов галогенов, закономерно изменяющих их спектральные и фотофизические характеристики.

Актуальность диссертационной работы Слюсаревой Евгении Алексеевны обусловлена соединением трех важных составляющих:

1) решением научной задачи исследования межмолекулярных взаимодействий практически значимых биополимерных соединений разного строения (полипептиды, полисахариды и аминополисахариды) с помощью ряда специально подобранных флуороновых красителей,

2) углубленным изучением спектральных, фотофизических и структурных характеристик этих красителей в связи с возможностью их использования для

создания систем оптической записи информации, биосенсоров, светостойких флуоресцентных меток, применяемых в конфокальной микроскопии или с целью локальной фотодеструкции биомолекул,

3) применением полученных результатов для решения прикладных задач, связанных с работой бессеребряных светочувствительных сред, полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на основе хитозана/гиалуроната и хитозан/хондроитинсульфата для дальнейшей реализации возможности инкапсуляции фармацевтических препаратов в биомедицине.

Основные научные результаты диссертационной работы состоят:

1) в выявлении роли внутримолекулярного эффекта тяжелого атома, определяемой замещением атомами брома, йода и хлора в структуре флуоресцеина;

2) в исследовании изменения распределения электронной плотности в области ядерного остова молекул по мере их галогензамещения, что влияет на геометрию, жесткость ядерной системы, на электрооптические характеристики флуороновых красителей, и, как следствие, на их спектральные и кислотно-основные свойства в жидких и твердых биополимерных растворах;

3) в создании кинетической модели лазерного обесцвечивания флуороновых красителей в биополимерах, позволяющей на основе простой функциональной связи эффективной скорости реакции от интенсивности лазерного излучения выявить наиболее реакционноспособные триплетные состояния красителей и выполнить экспериментальную проверку данной модели;

4) в демонстрации использования фотохимической записи информации для нахождения степени пространственной когерентности лазерного излучения, в извлечении информации о характеристиках безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения;

5) в синтезе электростатически стабильных полиэлектролитных комплексов на основе природных полисахаридов (хитозана с хондроитин сульфатом и хитозана с гиалуронатом), которые по сравнению с молекулярным хитозаном обладают

повышенной адсорбционной емкостью по отношению к красителям и в исследовании наиболее вероятных механизмов адсорбции.

Перечисленные результаты, раскрывающие поставленную цель работы, получены с применением информативных экспериментальных оптико-спектральных методов: абсорбционной, флуоресцентной и фосфоресцентной (поляризационной) спектроскопии, в том числе с применением хроноскопии в нано- и микросекундном диапазонах, лазерной фотохимии, динамического светорассеяния, а также ряда теоретических методов: квантово-химических расчетов конформационных особенностей флуоронов и их электронных спектров, моделирования кинетики лазер-индуцированной химической реакции. Оптико-спектральные методы измерения дополнены методами электронной сканирующей микроскопии, электрофоретическим методом определения ζ -потенциала.

Выдвинутые научные положения и полученные лично автором расчетные и экспериментальные результаты, **можно квалифицировать как важное научное достижение в области фотоники органических красителей в биополимерных системах.**

В достоверности экспериментальных результатов убеждают: достаточная статистическая выборка измерений и их высокая воспроизводимость, близость ряда измерений автора с опубликованными результатами других авторов, сходимость результатов, полученных различными методами. Существенно, что результаты сравнения экспериментальных данных и квантово-химических расчетов, а также экспериментальных зависимостей фотообесцвечивания красителей и зависимостей, полученных в процессе моделирования кинетики фотообесцвечивания, охарактеризованы высокими коэффициентами корреляции и величинами достоверности этих коэффициентов.

Новизна работы связана: с выявлением закономерностей влияния заместителей-галогенов на структуру и жесткость молекул флуороновых красителей на их спектральные и фотофизические характеристики; с выявлением

влияния химической природы биополимерных пленок (полипептиды, полисахарид, аминопалисахарид) на спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства иммобилизованных флуороновых красителей, что существенно в плане прикладных приближений; с применением при решении системы балансных уравнений приближения, основанного на выделении медленно меняющейся в начальной части фотохимической реакции величины суммарной населенности исходной формы красителя при воздействии на него резонансного поля непрерывного лазерного излучения; в разграничении роли первых и высоковозбужденных триплетных состояний в фотохимической реакции обесцвечивания флуороновых красителей в биополимерной матрице; с обоснованием и реализацией фотохимического способа исследования быстрого (порядка 10^{-8} с) безызлучательного переноса энергии в донорно-акцепторной паре красителей в твердом полимерном растворе путем анализа медленной (порядка 10^3 с) кинетики фотохимической реакции донора в зависимости от концентрации фотостабильного акцептора; с обоснованием и реализацией фотохимического способа измерения распределения интенсивности и степени пространственной когерентности лазерного излучения, который основан на линейной связи логарифма оптической плотности с экспозицией в пленочных образцах сенсibilизированной эозином К желатины; с выявлением роли гетерогенности/гомогенности адсорбента (коллоидный раствор структурированного в форме ПЭК хитозана, либо истинный раствор хитозана) в эффективности адсорбции флуороновых красителей; с использованием корреляционных методов анализа связи физико-химических свойств флуороновых красителей с параметрами адсорбционных и фотохимических процессов с участием красителей и биополимеров, существенно повысивших уровень доказательности выводов диссертации.

Практическая значимость работы обусловлена созданием базы данных спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик флуороновых красителей в растворах практически применяемых биополимеров, востребованных при разработках биомаркеров, биопленочных функциональных элементов,

оптических сенсibilизаторов; получением информации о химической активности первых и высших триплетных состояний красителей, открывающей возможность регулирования фотостабильности полимерных растворов красителей в задачах повышения эффективности лазерных и чувствительности регистрирующих сред; в нахождении функциональной связи фотометрического отклика сенсibilизированных красителем биополимерных пленок от экспозиции лазерного излучения, что позволяет их использовать в качестве светочувствительной среды, не содержащей серебра и исключающей этап проявления «скрытого» изображения; в возможности использования синтезированных на основе хитозана/гиалуроната и хитозана/хондроитинсульфата биосовместимых и биodeградебельных полиэлектролитных комплексов, имеющих высокую адсорбционную способность, для инкапсуляции в дальнейшем препаратов анионной природы в биомедицине.

Результаты диссертационной работы Е.А.Слюсаревой могут быть использованы в Центре фотохимии РАН, в Иркутском институте химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, в Институте лазерной физики СО РАН и в других организациях.

Основные положения и результаты диссертационной работы Е.А. Слюсаревой опубликованы в 18 статьях, включенных в систему цитирования Scopus, Web of Science, РИНЦ и в одном патенте РФ, что соответствует требованиям ВАК РФ для диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. Результаты работы достаточно широко обсуждены на международных и российских научных конференциях и опубликованы в сборниках их трудов и сборниках тезисов докладов. Автореферат в должной степени отражает содержание диссертационной работы и личный вклад автора.

При оценке диссертационной работы следует сделать следующие **замечания:**

1. В защищаемом научном положении под номером 3 утверждается, что суммарная концентрация молекул исходной формы красителя в условиях действия стационарного резонансного лазерного поля является медленно меняющейся величиной. Это утверждение в общем и правильно и неправильно. Обычно в таких

случаях принято называть также ту величину, по сравнению с которой она является медленно меняющейся. По-видимому, здесь речь идет о сравнении скорости изменения величин суммарной концентрации молекул красителя с населенностями каждого из всех четырех отдельных рассматриваемых уровней этих молекул. Однако, следовало бы пояснить, что такое приближение в условиях действия стационарного возбуждающего поля сохраняется только в течение кратковременного начального переходного периода при включении лазерного поля. А далее это приближение уже не работает – и суммарная концентрация молекул на всех энергетических уровнях, и населенности каждого отдельного уровня являются уже одинаково медленными функциями времени.

2. В защищаемом научном положении под номером 4 констатируется экспериментальный факт, установленный соискателем – константа скорости фотохимической реакции в верхних триплетных состояниях на 9 порядков превышает аналогичную константу скорости для низшего триплетного состояния. Ценность этого защищаемого положения была бы значительно выше, если бы раскрывались физические причины данного соотношения констант скоростей.

3. Оформление диссертации вызывает некоторые замечания. Например, на стр. 94 после двоеточия в третьей строчке должна следовать система уравнений, которая отсутствует. Вместе с тем, на стр. 93 содержится система уравнений 3.10. По-видимому, это та самая система, которая помимо воли автора перекечевала на предыдущую страницу. Кроме того, потерялись части рисунков на стр. 186 и 187. Имеются также опечатки и ошибки в текстах диссертации и автореферата.

В целом диссертация Е.А.Слюсаревой производит хорошее впечатление, именно как квалификационная работа, несмотря на некоторую ее перегруженность, а также громоздкость защищаемых научных положений. Она ясно показывает, что соискатель очень хорошо знаком с предметом исследований, владеет современными экспериментальными методами, характерными для данной области, способен теоретически интерпретировать результаты экспериментов. Диссертационная работа представляет собой многоплановое научное исследование, связанное основной методической идеей использования ряда красителей для

исследования корреляции их свойств с эффективностью межмолекулярных взаимодействий с биополимерами, рождающей ценные прикладные решения. Представленная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а сама Евгения Алексеевна Слюсарева является сложившимся специалистом, способным ставить и решать важные научно-практические задачи в области фотоники красителей. Она несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Зав. Иркутским филиалом федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, докт. физ.-мат. наук, профессор

02.06.2014 г.



Мартынович Е.Ф.