

В диссертационный совет Д 212. 267.04  
при федеральном государственном бюджетном  
учреждении высшего профессионального  
образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Слюсаревой Евгении Алексеевны «ФОТОНИКА ФЛУОРОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05-оптика.

**Актуальность и цель диссертационной работы.** Диссертация Слюсаревой Евгении Алексеевны посвящена комплексному изучению одних из наиболее эффективных люминофоров, флуороновых красителей, в истинных растворах и в биополимерных системах. Красители в биополимерах широко используются при разработках биомаркеров, биопленочных функциональных элементов, оптических сенсibilизаторов. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания эффективных методов исследования межмолекулярных взаимодействий красителей с биополимерами и частицами на их основе; необходимостью количественного описания оптико-спектральных свойств практически применяемых красителей в биополимерах различной химической природы; возможностью использования красителей в качестве модельных объектов анионной природы, связанных с хитозаном и частицами на его основе для изучения поведения фармацевтических препаратов со схожими свойствами.

Целью работы является выявление роли физико-химических свойств флуороновых красителей в явлениях их адсорбции, иммобилизации и фотохимического обесцвечивания в гомогенных и гетерогенных системах на основе жидких и твердых растворов биополимеров. Поставленная цель достигается путем проведения однотипных исследований нескольких (от трех до пяти) флуороновых красителей в явлениях их иммобилизации, адсорбции, фотохимического превращения в биополимерных системах с последующим анализом связи их физико-химических свойств и величин, характеризующих эффективность данных процессов.

**Основные научные результаты** сформулированы в виде восьми защищаемых положений и посвящены установлению связи спектрально-люминесцентных свойств флуороновых красителей с конформационными изменениями, вызванными галогензамещением в структуре хромофора; получению и анализу спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик флуороновых красителей, иммобилизованных в биополимерных пленках желатины, крахмала, хитозана; созданию кинетической модели лазерного обесцвечивания красителей в водородосодержащей матрице с учетом реакционноспособных первых и высших триплетных состояний и получению аналитического решения, применимого для анализа экспериментальных данных; оценке реакционной способности первого и высших триплетных состояний флуороновых красителей в ходе лазеро-индуцированной реакции их обесцвечивания в полимере; применению установленных кинетических закономерностей фотохимической реакции флуороновых красителей в полимерных пленках для решения ряда научных и прикладных задач; синтезу частиц полиэлектролитных комплексов на основе хитозана и анализу эффективности и механизма адсорбции флуороновых красителей на хитозане в истинном растворе и синтезированных частицах полиэлектролитных комплексов на основе хитозана в коллоидном растворе.

Полученные автором научные результаты согласуются с заявленной целью и задачами, определенными во введении к диссертации и в автореферате. Рассмотрение совокупности результатов и выводов позволяет считать, что автором решена крупная научная проблема.

**Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных автором диссертации.**

Достоверность полученных результатов обусловлена функциональным соответствием экспериментальных и теоретических зависимостей, непротиворечивостью и воспроизводимостью результатов, полученных различными экспериментальными методами: динамического светорассеяния и электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии и кинетическими исследованиями, а также согласием с результатами, опубликованными в научной печати.

Обоснованность выводов подтверждена обсуждением результатов на международных конференциях (опубликовано 36 работ в форме тезисов и материалов конференций), а также восемнадцатью публикациями в рецензируемых изданиях из списка ВАК РФ и одним патентом.

**Научная новизна** работы связана с применением новых подходов и методов для решения конкретных задач, а также в получении новых знаний в области фотоники органических люминофоров в биополимерах.

**Применение новых подходов и методов:** впервые в качестве инструмента для исследования различных аспектов межмолекулярного взаимодействия с биополимерами в предложено использовать ряд флуороновых красителей с плавно изменяющимися спектральными, полярными, кислотно-основными и гидрофобными свойствами; впервые при решении системы балансных уравнений для красителя в непрерывном резонансном поле лазерного излучения применено квазистационарное приближение, основанное на выделении медленно меняющейся в ходе фотохимической реакции величины, а именно, суммарной населенности исходной формы красителя; впервые предложен и реализован способ исследования безызлучательного переноса энергии в бинарной системе красителей в полимере путем анализа зависимости эффективной константы скорости фотохимической реакции донора от концентрации фотостабильного акцептора; впервые предложен и реализован фотохимический метод измерения интенсивности и степени пространственной когерентности лазерного излучения, который основан на связи видности интерференционной картины с измеряемыми параметрами распределения оптической плотности в пленочных образцах красителя в полимере.

**Получение новых знаний:** впервые проведено сравнительное исследование комплекса спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств флуороновых красителей в биополимерных пленках различной химической природы; впервые проведено сопоставление результатов квантово-химических расчетов электронной структуры ряда флуороновых красителей с экспериментальными результатами, полученными методом электронной спектроскопии и выявлено влияние заместителей-галогенов на структуру молекул и их спектральные свойства; впервые проведен сравнительный анализ эффективности адсорбции флуороновых красителей на хитозане и синтезированных частицах полиэлектролитных комплексов на основе хитозана/хондроитинсульфата и хитозана/гиалуроната; впервые путем анализа зависимости эффективной скорости химической реакции от интенсивности лазерного излучения получены значения констант скоростей химической реакции для первых и высших триплетных состояний красителей.

**Практическая значимость работы** заключается в востребованности полученной базы данных спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик флуороновых красителей в биополимерах при разработках биомаркеров, биопленочных

функциональных элементов, оптических сенсibilизаторов; в возможности применения синтезированных на основе хитозана/гиалуроната и хитозана/хондроитинсульфата полиэлектролитных комплексов, обладающих биосовместимостью и биodeградеability, повышенной адсорбционной емкостью для анионных веществ и на порядок меньшими размерами, чем неструктурированный хитозан, в биомедицине для инкапсуляции лекарственных средств; в возможности регулирования фотостабильности полимерных растворов красителей путем подбора тушителей электронного возбуждения и условий возбуждения, в применении фотохимического метода измерения интенсивности и степени пространственной когерентности лазерного излучения, не требующего этапа проявления скрытого изображения и материалов, содержащих серебра.

Научная ценность полученных автором результатов состоит в том, что они могут быть использованы учеными, работающими в образовательных и профильных научно-исследовательских учреждениях в области молекулярной спектроскопии, квантовой химии, фотофизики молекул и лазерной физики, физики биополимеров.

Следует отметить, что наряду с достоинствами рецензируемая работа имеет следующие недостатки:

1. Вызывает замечание порядок изложения материала: главы 1,2,6 посвящены фотофизическим свойствам красителей в различных системах, главы 3,4,5- посвящены исследованию фотохимических свойств сенсibilизированных пленок. Было бы целесообразно изменить порядок в соответствии с тематикой рассматриваемых вопросов.
2. Описание методики регистрации светоиндуцированных фотохимических решеток (глава 5, стр. 165-166) дано крайне сжато. В частности, не обсуждается вопрос о погрешностях контроля равенства интенсивности излучения в разделенных пучках и обработки микрофотограм.
3. Исследование в главе 6 трех красителей дает низкую достоверность полученных коэффициентов корреляций факторных и результативных признаков (напр. 56% и 77%, с.200).
4. Имеется ряд оформительских замечаний, например, для обозначения анизотропии флуоресценции (с. 85) и параметра линейной корреляции (с.50) используется один и тот же символ, для обозначения температуры, напротив, на стр. 6 и 40 используются различные символы, на с. 52 приведена ссылка на табл. 1.7 вместо 1.6.

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация отличается внутренним единством, содержательностью экспериментального и теоретического материала, доказательностью выводов и положений. Тема и содержание диссертации соответствует специальности 01.04.05-оптика. Считаю, что в целом рецензируемая работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Евгения Алексеевна Слюсарева, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.05-оптика.

Зам. директора по научному направлению

ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,

д.ф.-м.н., профессор

Пономарев Ю.Н.

Подпись Пономарева Ю.Н. заверяю

Ученый секретарь

ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН,

к.ф.м.н.



Тихомирова О.В.