

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Маньшиной Алины Анвяровны на диссертацию Сыча Томаша Сергеевича на тему «Люминесцентные кластеры благородных металлов, стабилизированные белковыми матрицами: фотофизические и структурные свойства, практические применения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Для современной науки крайне важной является задача визуализации тех или иных объектов, зачастую внутри живых клеток и организмов. На сегодняшний день для решения этой задачи широко распространен подход с использованием различных красителей. Несмотря на ряд преимуществ (высокая яркость и относительная простота получения) они обладают существенными недостатками (высокая токсичность, быстрое выцветание, низкая биосовместимость). Альтернативой могут служить иные объекты – люминесцентные металлические кластеры, стабилизированные биополимерной матрицей. Разнообразие их спектральных свойств, высокая фотостабильность и биосовместимость а также низкая токсичность делают их весьма перспективными кандидатами на роль люминесцентных биосенсоров. Именно поэтому задача их получения и характеристики крайне актуальна на сегодняшний день. В представленной к защите диссертационной работе автором ставится цель получить и описать люминесцентные кластеры серебра и золота, стабилизированные различными белковыми матрицами. Помимо этого, важным аспектом исследований является проверка их потенциального практического применения для различных аналитических приложений, а также в целях клинической диагностики заболеваний человека.

Диссертация имеет традиционную структуру, включающую в себя введение, литературный обзор, методологию синтеза и используемых материалов и методов, экспериментальную часть, заключение, благодарности и список литературы объемом 234 литературных источника. Объем диссертации составляет 237 страниц текста, присутствуют 139 рисунков, 17 таблиц. На защиту вынесено 7 положений.

Первая глава представляет собой обширный литературный обзор, включающий в себя 170 ссылок. Были рассмотрены работы по синтезу и практическому применению как серебряных, так и золотых кластеров.

Во второй главе подробно описан методологический аспект диссертационной работы. Автор приводит информацию о химических свойствах серебра и золота, описывает уравнения реакций этих металлов с восстановителями. Также присутствует развернутая характеристика используемых в работе белковых и аминокислотных стабилизирующих матриц. Дано подробное описание экспериментальных и теоретических методов исследования изучаемых объектов.

Третья глава полностью посвящена серебряным кластерам. Рассмотрены вопросы оптимизации протокола синтеза на различных белковых и аминокислотных матрицах, представлены спектральные и фотофизические параметры комплексов. Помимо этого, автор приводит данные о структурах некоторых кластеров, полученных с помощью комбинированного теоретико-экспериментального подхода. Аналогичная информация о

золотых кластерах (за исключением исследований структуры) представлена в четвертой главе.

В пятой главе приведены примеры успешного практического применения исследуемых объектов в области клинической диагностики, а именно: представлено потенциальное решение задачи определения концентрации белков в сыворотке крови человека. Была продемонстрирована принципиальная возможность использования для этих целей как серебряных, так и золотых кластеров, стабилизированных матрицами человеческого сывороточного альбумина и иммуноглобулинов.

Представленная к защите диссертация Сыча Томаша Сергеевича имеет строгую структуру текста, написана грамотным языком, имеется достаточный уровень иллюстративного материала. Выводы, логически вытекающие из текста работы, органично подтверждают вынесенные на защиту положения. Достоверность данных подтверждается публикациями в ведущих мировых журналах по тематике исследования.

Вместе с тем, после прочтения работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Очень длинная часть «литобзор», представлено широчайшее и последовательное описание металлических кластеров с разными видами молекул-стабилизаторов. Хотелось бы в таком случае видеть подачу материала как сравнительно-обобщающий анализ, а не последовательное описание, что помогло бы уже на стадии литобзора установить закономерности и сформулировать весьма конкретные пробелы в текущих исследованиях. Для сделанного автором вывода «все еще остаются пробелы в фундаментальном понимании механизмов образования таких комплексов» не требуется столь обширного литобзора. Кроме того, это позволило бы сделать литобзор лаконичнее и концентрированнее. Литобзор, по сути, продолжается и в главе 2 (разделы 2.1 – 2.3).
2. В разделе 2.7 представлено описание Экспериментальных и теоретических методов исследования. Обстоятельное описание физического процесса (поглощение, люминесценция и т.п.), лежащего в основе той или иной методики, выглядит избыточным для работы уровня кандидатской диссертации. Было бы полезным в этом разделе более полно представить детали экспериментов по характеристике образцов.
3. Не вполне понятно обоснование использования мультиэкспоненциального разложения при анализе кинетики затухания люминесценции. Фраза на стр 149 «Мультиэкспоненциальный характер аппроксимации кривой затухания люминесценции может быть объяснен релаксацией возбужденного состояния нананосекундном временном масштабе, а не гетерогенностью системы» – скорее вводит читателя в заблуждение, чем поясняет. В работе есть примеры как двухэкспоненциального, так и трехэкспоненциального разложения, при этом определяются времена жизни с достаточно близкими значениями, а в дальнейшем в рассуждениях используется их усредненная величина. Похоже такая практика является общепринятой, но хотелось бы получить пояснения о физическом смысле такого подхода.
4. Для ряда комплексов получен высокий квантовый выход люминесценции – например 20 (стр 150) и 40 % (стр 171), при этом аналоги из литературных данных

имеют намного меньшие значения. По всей вероятности, в полученных автором соединениях намного меньше вклад процессов безызлучательной релаксации по сравнению с соединениями-аналогами, что повышает ценность объектов с точки зрения их практического применения. В связи с достижением высокого КВ важно установить его физические причины и сформулировать предложения по повышению квантового выхода в системах такого типа.

Рассмотренные по существу работы вопросы и замечания весьма критичны и важны для детального понимания защищаемого материала. Тем не менее, их наличие лишь отражает содержательную дискуссию и не снижает общего положительного впечатления от защищаемой диссертации. Автор успешно достиг заявленных в работе целей: синтезировал и охарактеризовал широкий ряд люминесцентных кластеров, предоставил данные по их структурным свойствам и способам практического применения.

Диссертация Сыча Томаша Сергеевича на тему: «Люминесцентные кластеры благородных металлов, стабилизированные белковыми матрицами: фотофизические и структурные свойства, практические применения» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Сыч Томаш Сергеевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор хим. наук,
профессор
Санкт-Петербургский
Государственный университет

Маньшина А.А.

26.04.2023



26.04.2023