

Голові разової спеціалізованої вченої
ради Інституту сцинтиляційних
матеріалів Національної академії
наук України,
в.о. провідного наукового
співробітника відділу
наноструктурованих матеріалів ім.
Ю.В. Малюкіна Інституту
сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
доктору фізико-математичних наук
Павлу МАКСИМЧУКУ

ВІДГУК

рецензента

на дисертаційну роботу

ГРАНКІНОЇ Світлани Семенівни

«Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників
у біологічних і рідкокристалічних середовищах»,
подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду
Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України
на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»,
галузь знань 10 «Природничі науки»

Актуальність дисертаційної роботи обумовлена значним потенціалом J-агрегатів ціанінових барвників для розробки нових функціональних оптичних матеріалів. Поєднання високої поглинальної здатності, інтенсивної та вузькосмугової люмінесценції, ефективного перенесення енергії та низки інших оптичних ефектів створює передумови для використання J-агрегатів в оптичних наноантенах, сенсорних системах, люмінесцентних матеріалах та біологічно орієнтованих технологіях.

Разом із тим, реалізація зазначеного потенціалу потребує подолання певних обмежень, зокрема низької стабільності J-агрегатів та високої чутливості їх оптичних характеристик до структурного безладу. Ці проблеми є особливо важливими для систем, призначених для тривалої роботи під дією оптичного випромінювання, а також для застосувань у водних та біологічних середовищах, зокрема для виявлення таких специфічних структур, як АТ-ділянки ДНК та гелева фаза ліпідного бішару.

Перспективним шляхом підвищення стабільності та керованості властивостей J-агрегатів є їх включення до рідкокристалічних матриць. Такі композиції поєднують властивості впорядкованого середовища з можливістю утворення стабільних супрамолекулярних агрегатів, що відкриває додаткові можливості для керування їх оптичними характеристиками. З огляду на обмежену кількість досліджень рідкокристалічних дисперсій J-агрегатів, цей напрямок є недостатньо вивченим.

Таким чином, дослідження оптичних властивостей J-агрегатів, закономірностей їх утворення та стабілізації у впорядкованих та біорелевантних системах є актуальним завданням. Його результати можуть мати практичне значення для створення нових стабільних люмінесцентних матеріалів, оптичних наноантен та функціональних зондів для сучасних оптичних та біомедичних технологій.

Метою роботи було встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників *amphi-PIC*, *PIC* та *TDBC* у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, експериментальної частини, 2 оригінальних розділів, висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 164 сторінки. Дисертація містить 68 рисунків та 4 таблиці. Список використаних джерел складається з 263 найменувань.

У *першому розділі* дисертаційної роботи наведено огляд літератури з питань за тематикою наукового доробку дисертантки. Розглядаються основні оптичні властивості та структура агрегатів органічних люмінофорів, особливості агрегації ціанінових барвників у наноструктурованих матеріалах, а також їх біологічне застосування. Зроблено висновки щодо вибору мети та постановки завдань дисертаційного дослідження.

У *другому розділі* дисертаційного дослідження наведено опис обладнання та методик, за якими проводилися підготовка експериментальних зразків та отримання їх характеристик.

Третій розділ дисертації присвячений дослідженню взаємодії J-агрегатів амфіфільного катіонного барвника 1-метил-1'-октадецил-2,2'-ціаніну перхлорату (*amphi-PIC*) із бичачим сироватковим альбуміном (БСА) та компонентами крові. Встановлено, що БСА не руйнує J-агрегати, а сприяє покращенню їхніх спектральних та екситонних характеристик: довжина когерентності екситонів зростає від 4 до 7 молекул, квантовий вихід

люмінесценції — від 1,4 до 2,5 %, а час життя — від 40 до 65 пс. Водночас БСА більш ніж у 5 разів підвищує фотостабільність агрегатів, що пояснено утворенням білкової оболонки, яка перешкоджає агломерації J-агрегатів. Показано, що J-агрегати amphі-РІС зберігають характерні спектральні властивості та підвищену фотостабільність у крові, сироватці й плазмі. Зроблено висновок про перспективність J-агрегатів amphі-РІС для люмінесцентної візуалізації кровоносних судин.

Четвертий розділ присвячено вивченню агрегації та спектрально-люмінесцентних характеристик катіонного барвника 1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодиду (РІС) та аніонного барвника 1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетра-хлоробензімідазоліл-карбоціаніну натрію (ТDBC) у нематичному рідкому кристалі 4-*n*-пентил-4'-ціанобіфенілі (5СВ). Встановлено, що рідкокристалічне середовище, попри зменшення екситонної когерентності, забезпечує підвищення квантового виходу, часу життя та фотостабільності J-агрегатів ТDBC. Для РІС показано залежність типу агрегатів від способу введення барвника та виявлено утворення димерних та ексімерних структур із переважною конфігурацією J-типу. Агрегати характеризуються високим орієнтаційним упорядкуванням і здатністю до переорієнтації електричним полем, що пояснено анізотропією молекулярного середовища 5СВ. Показано, що включення барвників до рідкокристалічної матриці 5СВ забезпечує підвищення фотостабільності J-агрегатів на два порядки, а також змінює електрооптичний відгук матриці, зокрема параметри переходу Фредерікса.

Висновки дисертаційної роботи повністю відповідають поставленій меті дослідження та змісту представлених результатів.

Наукова новизна. Найбільш важливими результатами дисертації, що складають її наукову новизну, на мій погляд, є такі:

- Виявлено, що взаємодія J-агрегатів amphі-РІС із бичачим сироватковим альбуміном перешкоджає агломерації агрегатів, покращує їхні спектрально-люмінесцентні характеристики та підвищує стійкість до фотодеградації.
- Встановлено, що локалізація барвників ТDBC і РІС у рідкокристалічній матриці 5СВ істотно підвищує фотостійкість їх агрегованих станів порівняно з водним середовищем.
- Встановлено зв'язок між присутністю агрегатів ТDBC і РІС та електрооптичним відгуком матриці 5СВ, який проявляється у зміні характеристик переходу Фредерікса.

Ступінь обґрунтованості та достовірності результатів, що отримані здобувачем, не викликає сумнівів, оскільки базується на великому обсязі проведених експериментальних досліджень, виконаних на сучасному рівні з використанням високотехнологічного обладнання. Відомості про *особистий внесок* дисертанта повною мірою наведені в дисертації.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових публікацій, зокрема 3 статті у міжнародних та вітчизняних фахових наукових виданнях, з яких 1 стаття у журналі з квантилем Q1, 1 — у журналі з квантилем Q2 та 1 — у журналі з квантилем Q4 відповідно до бази даних Scopus. Крім того, результати роботи представлено в 1 статті у матеріалах конференції, що індексуються базою даних Scopus, а також у 7 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Наукова та практична цінність отриманих результатів.

Значущість дисертаційної роботи полягає у встановленні закономірностей формування та зміни оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників у рідкокристалічних матрицях. Отримані результати розширюють уявлення про вплив організованого середовища на екситонні та оптичні процеси в впорядкованих молекулярних структурах і створюють передумови для розробки люмінесцентних матеріалів із керованими характеристиками.

Практична цінність роботи пов'язана з виявленням підвищенням фотостабільності J-агрегатів та можливістю керування їхніми спектральними й анізотропними властивостями. Результати можуть бути використані для створення нових оптичних і фотонних систем, сенсорів та оптоелектронних пристроїв. Окремий інтерес становить продемонстрована можливість використання J-агрегатів *amphi-PI* як люмінесцентних нанозондів для компонентів крові, що відкриває перспективи їх застосування у біомедичних дослідженнях.

Дисертація є завершеною науковою працею, написаною логічною та чіткою науковою мовою і оформленою відповідно до чинних вимог. Анотація повністю та вірно відображає зміст дисертації. Тема роботи і суть отриманих наукових результатів пов'язані з фізикою твердого тіла та фотонікою і повністю відповідають спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. Чи дозволяють результати роботи сформулювати або уточнити вимоги до люмінесцентних систем візуалізації кровоносних судин (наприклад, час загасання люмінесценції, квантовий вихід, розчинність барвника у воді, його спорідненість до певних біологічних структур, токсичність,)?
2. За результатами мікроскопічних досліджень зроблено висновок про відсутність взаємодії J-агрегатів amphі-РІС з клітинами крові. В цьому контексті не зрозуміло, яким чином можна пояснити дані інших методів, наведені в дисертації, які вказують на зміну характерного часу загасання люмінесценції залежно від типу клітин, а також на зміну гістограм еритроцитів та лейкоцитів у присутності amphі-РІС.
3. Чи розглядалися при інтерпретації результатів досліджень J-агрегатів amphі-РІС у присутності білка БСА можливість зв'язування барвника з центрами негативного заряду білка, а також здатність самого білка до утворення амілоїдних фібрил, які, у свою чергу, могли б слугувати центрами агрегації amphі-РІС?
4. Як можна пояснити те, що безпосереднє введення РІС до рідкокристалічної матриці 5СВ було обмежене концентрацією порядку 10^{-5} М і її збільшення приводило до випадіння осаду барвника, втім введення РІС у вигляді розчину в хлороформі давало змогу отримати набагато вищу концентрацію, до 10^{-2} М, і при цьому випадіння осаду не спостерігалось?
5. Як співвідносяться твердження: «Помітне зниження температури нематично-ізотропного фазового переходу T_i для систем 5СВ з J-агрегатами (Рис. 4.6), яке можна розглядати як свідчення інтенсивної взаємодії домішки з молекулами РК, що порушує орієнтаційний порядок» (с. 90) та «J-агрегати не впливають на оптичне пропускання системи і, отже, мають мінімальний вплив на порядок рідких кристалів» (с. 91)?
6. В окремих випадках опису результатів бракує ясності:
 - Рис. 3.13: відсутні пояснення щодо величин по осях графіків та способу отримання гістограм;
 - Опис Рис. 4.6 та 4.21: було б інформативніше навести чисельні дані змін параметрів.

Відсутність порушення академічної доброчесності. Жодних ознак можливого плагіату або інших порушень академічної доброчесності не виявлено.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Гранкіної Світлани Семенівни «Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її авторка, Гранкіна Світлана Семенівна, заслуговує на присудження ній наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» галузі знань 10 «Природничі науки».

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник відділу
наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України

_____ Ольга ВАЩЕНКО