

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Муллоева Нурулло Урунбоевича** «Флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия межмолекулярного взаимодействия гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности **01.04.07** - физика конденсированного состояния

Гуминовые кислоты - широко распространенные сложные высокомолекулярные органические соединения, способные образовывать прочные связи с ионами металлов, свободными радикалами и другими токсинами. Препараты, изготовленные на основе гуматов, содержат аминокислоты, углеводы, поли- и моносахариды, витамины, макро- и микроэлементы и другие вещества, важные для жизнеобеспечения живых организмов. Ионообменные и сорбционные свойства гуминовых кислот широко используются для решения экологических задач, оказывают существенное влияние на миграционную способность элементов в земной коре и применяются для повышения качества почв и очищения загрязненных территорий. Они характеризуются устойчивостью и полидисперсностью.

Из приведенного, далеко неполного перечня областей применения гуминовых веществ, следует, что сфера практического использования функциональных препаратов на основе гуматов непрерывно расширяется. Для создания новых веществ многопрофильного назначения востребована информация о физико-химических свойствах макромолекул гуминовых кислот, включая их полидисперсность, эффективность образования ассоциатов и взаимодействия с ионами металлов. Поэтому тема диссертационной работы Н.У. Муллоева представляет научный интерес и, несомненно, является *актуальной*.

Целью диссертационной работы автор определил развитие новых молекулярно-спектроскопических подходов к изучению свойств макромолекул гуминовых кислот, включая их полидисперсность, эффективность самоассоциации и взаимодействия с ионами тяжелых металлов.

Для достижения поставленной цели диссертант применил широкий спектр экспериментальных методик, удачно дополнив методы классической спектроскопии оригинальными экспериментальными и теоретическими разработками.

Автор оправданно представил результаты исследования в традиционной последовательности - обзор литературы, завершенный постановкой задач

исследования, объекты и методы исследования, описание и обсуждение экспериментальных результатов в семи главах. Завершается работа формулировкой основных результатов, выводов и списком литературы, содержащем 285 источников.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В ходе выполнения работы, поставленные задачи были успешно решены, а цель работы достигнута. Важно, что предложенные автором способы исследования свойств специфических макромолекул не ограничиваются только гуминовыми кислотами и могут быть применены для изучения других природных объектов.

Литературный обзор, представленный в **первой главе** достаточно объемный и полный. Из доступных литературных источников автором собраны сведения о строении и свойствах гуминовых кислот, на основании чего обоснована актуальность темы исследования и необходимость проведения работ по выбранному направлению. Основной задачей работы определено изучение полидисперсных свойств макромолекул гуминовых кислот и их межмолекулярного взаимодействия с ионами металлов методами флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии.

Во **второй главе** представлены объекты и методы исследования. Содержание этой главы дает полное представление об экспериментальном уровне проведенных исследований.

Автором подробно описаны методики пробоподготовки, используемые экспериментальные установки и их характеристики, методы измерения и обработки экспериментальных данных. Использование современных приборов и оборудования, апробированных методик спектральных измерений, тщательность проделанных экспериментов, оценка точности измеряемых величин и большой массив экспериментальных данных не оставляют сомнений в достоверности полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Амплитудные спектральные измерения всегда сопряжены с трудностями точного определения концентрации исследуемых веществ, плотности мощности, геометрии и размеров возбуждающего луча, а также зависимости интенсивности флуоресценции исследуемого вещества от его оптической плотности. Эти проблемы автором успешно решены. Предложен способ математической обработки результатов, позволяющей корректировать контуры спектров флуоресценции с учетом геометрии и поглощения возбуждающего света. Показано, что в условиях высокой оптической плотности среды геометрия возбуждающего луча может вносить заметные искажения в наблюдаемый спектр флуоресценции.

В третьей главе представлены результаты исследования водных растворов макромолекул гуминовых кислот, выделенных из одного генезиса, но различающихся весом фракций. Исследована зависимость спектров флуоресценции от концентрации и эффективность тушения флуоресценции гуминовых кислот разной концентрации ионами металлов. Установлена нетривиальная разнонаправленность изменения констант тушения для разных по весу фракций в зависимости от их концентрации. Это не позволило раскрыть механизмы влияния межмолекулярных взаимодействий и изменения структуры макромолекул гуминовых кислот при увеличении их концентрации на спектрально-люминесцентные свойства. Но, полученные концентрационные зависимости позволили развить представления о разной доступности тушителя к ядерной и периферийной частям макромолекулы в разных фракциях гуминовых кислот. Хромофорные группы, находящиеся в ядерных частях макромолекул, экранируются от тушителя, а флуорофоры периферийной части, наоборот, эффективно взаимодействуют с окружением.

Другим выводом, заслуживающим внимания, является заключение о том, что разные по весу фракции гуминовых кислот при ассоциации изменяют структуру различным образом по отношению к расположению флуорофоров.

В четвертой главе описаны результаты исследования полидисперсности макромолекул гуминовых кислот. Предложено изучать это свойство макромолекул по спектральной зависимости эффективности тушения флуоресценции (метод СЗЭТФ). Возможности и преимущества метода продемонстрированы в ходе исследования тушения флуоресценции гуминовых кислот ионами металлов. Обнаружена немонотонная спектральная зависимость константы Штерна-Фольмера, которая обусловлена наличием в структуре макромолекул различных флуоресцирующих групп. Показано, что в гуминовых кислотах содержится не менее 3-х видов флуорофоров. В контрольных экспериментах с модельными макромолекулами, заведомо содержащими только один вид флуорофоров, получена классическая линейная зависимость интенсивности свечения от концентрации тушителя.

Метод СЗЭТФ можно использовать и для оценки эффективности действия различных тушителей. В диссертации это продемонстрировано на примере тушения флуоресценции гуминовых кислот ионами Cd^{2+} и Cu^{2+} . Установлено, что спектральная зависимость константы Штерна-Фольмера при тушении ионами Cd^{2+} отличается от таковой при тушении ионами Cu^{2+} . Несовпадение зависимостей констант Штерна-Фольмера для ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} объясняется различной доступностью ионов металлов к флуорофорсодержащим сайтам, поскольку они различаются радиусами.

Важно, что предложенный в диссертации метод СЗЭТФ можно с успехом применять не только для изучения полидисперсных свойств гуминовых кислот, но и для выявления неоднородной природы спектров флуоресценции любых молекул.

В **Главе 5** приведены результаты изучения спектральной зависимости эффективности тушения флуоресценции гуминовых кислот при различных концентрациях в растворах, на основе разработанного метода СЗЭТФ.

Исследование процессов ассоциации молекул важно как для понимания механизмов изменения структуры макромолекул в результате межмолекулярных взаимодействий, так и для создания в целом модели межмолекулярных взаимодействий гуминовых кислот с различными молекулами.

Установлено, что каждая фракция гуминовых кислот характеризуется индивидуальной спектральной зависимостью эффективности самотушения. Для макромолекул с выраженными гидрофобными свойствами, эффективность самотушения «красной» флуоресценции выше, чем «синей», а для макромолекул, обладающих слабыми гидрофобными свойствами, эффективность самотушения коротковолновой флуоресценции выше, чем длинноволновой. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что на периферии макромолекул гуминовых кислот находятся хромофорные группы флуоресцирующие в коротковолновой области спектра. Количественно измеренные константы самотушения флуоресценции заметно превышают значения констант тушения флуоресценции макромолекул ионами металлов или органическими молекулами.

Исследуя процессы ассоциации гуминовых кислот методом СЗЭТФ, автором работы впервые получена информация об изменении состояния флуорофоров в этом процессе и о расположении флуорофоров в структуре макромолекул.

В **шестой главе** приведены результаты исследования изменения состояния водородных связей в водных растворах с помощью спектров поглощения в области поглощения ОН-колебаний 3 обертона (длина волны поглощения ~ 750 нм). Показано, что с помощью спектров поглощения в области поглощения ОН-колебаний 3 обертона, применяя стандартный спектрофотометр можно получать достоверную информацию об изменении состояния Н-связей в водных растворах.

Методом абсорбции в спектральном диапазоне 210-350 нм впервые обнаружено проявление взаимодействия гуминовой кислоты с катионом металла и установлено, что эффективность взаимодействия возрастает с увеличением рН раствора. Полученные результаты интерпретированы в рамках представлений о влиянии кислотно-щелочного равновесия на диссоциацию солей, согласно

которой увеличение рН раствора способствует увеличению концентрации анионов и, соответственно, увеличению концентрации комплексов гуминовых кислот с катионами Cu^{2+} .

В **седьмой главе** описаны результаты изучения межмолекулярного взаимодействия производных салициловой кислоты (ПСК), как модельных для гуминовых кислот молекул, с ионами тяжелых металлов методами абсорбции и флуоресценции. По изменению контура полосы поглощения ПСК в спектральном диапазоне вблизи 300 нм изучена эффективность комплексообразования ПСК с ионами меди, никеля и марганца. Оценены константы связывания ПСК с ионами металлов. Показано, что наиболее эффективно связывается ион Mn^{2+} . Этот ион имеет наибольший размер из числа изученных и, по-видимому, наиболее плотно встраивается в структуру молекул ПСК, у которых взаимодействующими сайтами являются гидроксильная и карбоксильная группы.

Методами поглощения и флуоресценции изучена эффективность взаимодействия нейтральной формы салициловой кислоты (СК) и моноаниона СК с ионами Cd^{2+} . Сделано заключение, что спектральные изменения обусловлены межмолекулярным взаимодействием типа диполь – ион для нейтральной формы СК и типа ион-ион для моноаниона СК. В рамках единых представлений о влиянии межмолекулярного взаимодействия СК- Cd^{2+} на спектры поглощения и флуоресценции дано объяснение взаимодействий нейтральной формы и моноаниона СК с катионами кадмия. Эти результаты наглядно демонстрируют проявление различных типов межмолекулярных взаимодействий в спектрах абсорбции и флуоресценции.

В **заключении** приведены основные результаты диссертации, список работ автора по материалам диссертации и список цитируемой литературы.

В целом диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне, что подтверждается публикациями в авторитетных журналах и докладами на известных международных конференциях. При всей высокой оценке диссертации необходимо отметить, что она не лишена некоторых недостатков. К **недостаткам работы** можно отнести:

1. Результаты спектрально-люминесцентных измерений автором интерпретируются без указания конкретного типа флуорофоров и их места в структуре макромолекул. Вместе с тем, при объяснении трансформации спектров флуоресценции необходимо указывать конкретный вид электронных переходов в молекулах люминофоров.

2. Для возбуждения люминесценции молекул в работе используется УФ излучение, но не обсуждаются возможные фотохимические реакции,

которые могут сопровождаться существенными изменениями контуров и интенсивности спектров флуоресценции.

3. Интерпретация результатов измерений была бы более убедительной при их обработке на основе специальных математических моделей, учитывающих структурные особенности исследуемых полимерных систем и характер распределения молекул-реагентов. Кроме того, дополнительную информацию о локализации хромофоров могли бы внести измерения поляризационных характеристик люминесценции, отсутствующие в экспериментальной части работы.

4. В работе встречаются опечатки и орфографические ошибки. На стр. 69 в тексте написано «На рис.3.2 б представлены спектры флуоресценции для тех же концентраций, откорректированные по формуле (2.2)», а в подписи к рис. 3.2 «... корректированные по формуле (3.1)». Допущена опечатка на стр.70 в подписи к рис. 3.3 «Концентрационная зависимости компонентов...». На стр. 91 – повторяющееся предложение: «В настоящей главе приведены результаты наших исследований степени полидисперсности ГК ...» и др.

Указанные замечания не отражаются на основных результатах диссертации и не снижают заслуг соискателя в получении важных и интересных результатов исследования, равно как и их высокой оценки.

В диссертационной работе обнаружены новые физические эффекты, предложены новые подходы к решению некоторых фундаментальных и прикладных проблем фотоники молекулярных систем. Представленная к защите работа отвечает необходимым требованиям актуальности, научной новизны и практической значимости полученных в ней результатов.

Приведенные в работе результаты и выводы не противоречат современным концепциям, установившимся в молекулярной спектроскопии, физико-химии сложных молекулярных систем и других разделах науки, имеющих прямое отношение к теме диссертации. Достоверность результатов подтверждается этой непротиворечивостью с одной стороны, и использованием современных экспериментальных методов исследования с другой.

На основании вышеизложенного можно заключить, что научные результаты, изложенные в диссертации «Флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия межмолекулярного взаимодействия гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов», вносят заметный вклад в развитие представлений об излучательных и безызлучательных каналах релаксации энергии электронного возбуждения в сложных молекулярных системах и содержат ценную информацию о межмолекулярном взаимодействии макромолекул гуминовых

кислот с ионами тяжёлых металлов и расположении флуорофоров на сайтах структуры макромолекул гуминовых кислот.

Общее впечатление о диссертационной работе Н.У. Муллоева положительное, диссертант продемонстрировал глубокое понимание изучаемых явлений и изрядное экспериментальное мастерство. Диссертация **«Флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия межмолекулярного взаимодействия гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов»** соответствует всем требованиям к докторским диссертациям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09. 2013 г., редакция от 29.05.2017 № 650, а сам, Муллоев Нурулло Урунбоевич, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат. наук, профессор, директор Центра коллективного пользования «Институт микро- и нанотехнологий» ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

Летута Сергей Николаевич

460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13, ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

Тел.: 83532375967, E-mail: letuta@com.osu.ru

Подпись С.Н. Летуты заверяю:

Главный ученый секретарь на базе Института развития отдела диссертационных советов ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»
профессор



А.П. Фот