

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Чумаковой Натальи Анатольевны
«Ориентационная упорядоченность и подвижность спиновых зондов в
молекулярно-организованных системах», представленной на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Автором проведена огромная экспериментальная работа по записи спектров ЭПР с использованием спиновых зондов и парамагнитных радикалов с целью понять, с привлечением теоретических разработок, структуру и свойства молекулярно-организованных веществ и материалов: жидких кристаллов, ионных жидкостей, полимеров и мембран из оксида графита. Теоретический подход основан на высокой чувствительности формы спектров ЭПР к анизотропии радикалов и к анизотропии среды, что дает возможность описывать структурную организацию среды и подвижность молекул вещества, количественно определяя параметры ориентационной упорядоченности, а также времена корреляции вращательной и трансляционной молекулярной подвижности. Таким образом наблюдение за поведением репортерских групп (спиновых зондов) позволяет судить о характеристиках самой среды и о пространственной организации молекул в ней. Актуальность работы не вызывает сомнений ввиду исследования важных свойств как широко используемых, так и новых перспективных материалов.

Основные достоинства работы следующие:

1. Разработан метод анализа угловых зависимостей спектров ЭПР, априори не требующий каких-либо знаний о структуре вещества (model-free) и, следовательно, дающий возможность определять ориентационную функцию распределения молекул вплоть до более высоких рангов параметров порядка.
2. Метод может быть использован для изучения подвижности радикалов в системе с помощью спектроскопии ЭПР, а именно, трансляционной подвижности парамагнитных молекул в жидких средах, таким образом, устанавливать ориентацию молекул и динамические свойства вещества с помощью единого метода – спектроскопии ЭПР.

Есть, однако, некоторые замечания и вопросы. Например, автор недостаточно поясняет, какие преимущества и в каких случаях дает определение параметров порядка более, чем второго-четвертого ранга. Далее, автор пишет: «в настоящей работе быстрые вращения молекул в клетке матрицы приближенно рассматривались как высокочастотные низкоамплитудные колебания, приводящие к

усреднению магниторезонансных параметров радикалов — квазилибрации... Медленная вращательная релаксация радикалов, отражающая подвижность молекул жидких кристаллов, была описана в рамках модели броуновской диффузии». Таким образом, в спектре ЭПР содержится информация как о медленном движении, так и о быстром, однако в таблице 4 приведены только параметры быстрого вращения спиновых зондов, а времена корреляции медленного движения отсутствуют.

В представлении спектров ЭПР имеется некоторая непоследовательность. На рис. 3, 4, 10, 11, 18а приведенные спектры записаны в противофазе, в то время, как общепринятой практикой в литературе по спектроскопии ЭПР является запись спектров в фазе, как на рис. 15 и 18б. Это затрудняет восприятие экспериментального материала.

В методе спин-метки давно установилась терминология, которая опубликована в книге Берлинера «Метод спин-метки», переведенной на русский язык. При интерпретации спектров ЭПР спин-меченых макромолекул обычно употребляется термин «параметр упорядоченности» — то же самое, что параметр второго порядка, в терминологии, использованной автором. В цитируемых работах автореферата есть ссылка на работу Дж. Фрида (ссылка №12), то есть только на первый том Берлинера «Spin Labelling» на английском языке. Тогда становится понятно, что автор дает свой перевод термина «order parameter», как «параметр порядка». Вообще, автор вносит много новых своих терминов и их сочетаний, как на русском языке, так и на английском. На стр. 26 читаем «Мы будем называть используемый подход методом ориентационной функции распределения — ODF». Почему бы не использовать русскоязычный вариант — ОФР? Нельзя признать удачным также и выражение «дискриминация нитроксильных спиновых зондов».

В автореферате имеются опечатки. На рис. 4 нет букв а, б, в, г, которые указаны в подписи к рисунку. Стр. 40 автореферата — «На рис. 22 показаны спектры радикала TEMPOL в системе ...» По смыслу обнаруживаем этот рисунок на следующей стр. 41, но под номером 25.

В целом, однако, автореферат хорошо оформлен, с наглядными цветными иллюстрациями, его приятно брать в руки и читать.

В заключение необходимо сказать следующее. Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не умаляют значимости представленной к защите диссертационной работы Н.А. Чумаковой, которая, безусловно, соответствует по своей актуальности, научной новизне,

объему и практической значимости тем критериям, которые определены пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова», а ее автор достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Тимофеев Владимир Петрович,

доктор физико-математических наук, профессор,

ведущий научный сотрудник Лаборатории конформационного полиморфизма белков в норме и патологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института молекулярной биологии им. В.А. Энгельгарта РАН

Адрес: ГСП-1, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 32. ИМБ РАН

e-mail: tim@eimb.ru

тел.: 8 (499) 135-11-60

22 октября 2019 г.

