

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Асанбаевой Наргиз Байузаковны

Исследование функциональных свойств триарилметильных и нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток, спиновых зондов и поляризующих агентов для ДПЯ методом ЭПР, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Нитроксильные (NR) и триарилметильные (ТАМ) радикалы - класс стабильных соединений, используемых в качестве спиновых зондов в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения окислительно-восстановительного статуса среды, кислорода, pH и оксида азота. Бирадикалы на основе NR и ТАМ обладают биофизическими свойствами и являются наиболее перспективными поляризующими агентами (ПА) в экспериментах по динамической поляризации ядер (ДПЯ) в спектроскопии ЯМР твердого тела. и выступают наиболее перспективными поляризующими агентами (ПА) в экспериментах по динамической поляризации ядер (ДПЯ) в твердотельной ЯМР-спектроскопии. Применение традиционных НР в качестве спиновых меток, зондов или ПА в живых клетках приводит к проблемам, связанным с восстановлением в диамагнитные гидроксиламины (ГА). Для повышения стабильности и водорастворимости радикалов необходимо проводить их структурный дизайн и находить баланс между количеством и объемом при подборе заместителей вокруг парамагнитного центра. Спектроскопия импульсного дипольного электронного парамагнитного резонанса является мощным методом измерения расстояний в спин-меченых белках и нуклеиновых кислотах [1] и позволяет измерять расстояние между спиновыми метками в диапазоне 1.8–16.0 нм, но в диапазоне более коротких расстояний (0,5–1,8 нм) невозможно измерить расстояние с хорошей точностью данным методом из-за влияния сильного спинового обменного взаимодействия между радикальными центрами. В настоящей работе предлагается модификация методики для проведения измерений в таком интервале расстояний, основанную на детектировании сверхтонких взаимодействий (СТВ) неспаренного электрона с окружающими ядрами, включающий метод электронно-ядерного двойного резонанса (ДЭЯР, ENDOR) с заменой НР на ТАМ радикалы, которые практически не проявляют ориентационную селективность и, благодаря этому, значительно упрощают получение и обработку экспериментальных данных.

Особо следует отметить теоретическую и практическую значимость работы для применения их в структурных исследованиях олигонуклеотидов, с помощью адресного введения спиновых меток и импульсной ^{19}F ДЭЯР спектроскопии. Проведенные исследования показали перспективность применения триарилметильных радикалов в качестве спиновых меток для ^{19}F ДЭЯР спектроскопии по сравнению с ранее используемыми нитроксильными метками. Благодаря своей устойчивости к восстановлению и необходимым значениям обменных

и дипольных взаимодействий, исследуемые водорастворимые нитроксильные и тритил-нитроксильные бирадикалы показали свою перспективность для дальнейшего применения в экспериментах ДПЯ ЯМР в клетках.

Вопросы и замечания.

1. Чем был обусловлен выбор аскорбиновой кислоты для оценки потенциала ряда новых стабильных и тритил-нитроксильных бирадикалов в качестве поляризующих агентов для ДПЯ?
2. С чем связано изменение соотношения интенсивностей линий, соответствующих бирадикалам с $J \approx 0$ и линий, соответствующих бирадикалам с сильным обменным взаимодействием $J \gg 0$ в ходе протекания реакции бирадикалов с нуклеофилом – н-бутиламином (рис. 7, стр.16)?

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, а также научно-практической ценности полученных результатов, диссертационная работа Асанбаевой Наргиз Байузаковны полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степен»), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), а ее автор, Асанбаева Наргиз Байузаковна, заслуживает присуждения, ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Ф.И.О.: Ковалева Елена Германовна

Должность: Доцент кафедры технологии органического синтеза

Место работы: ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени Первого президента России Б.Н.Ельцина»

Телефон: +7(912)2642251

E-mail: e.g.kovaleva@urfu.ru

Адрес: 620002 г. Екатеринбург ул. Мира 28, Уральский Федеральный Университет, химико-технологический институт, кафедра технологии органического синтеза.

Степень: кандидат химических наук

Ученое звание: доцент

Подпись _____

Заверяю

Проректор по науке: А.В. Германенко

17 ноября 2023 г.

