

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КУРТАЛИЕВ ЭЛЬДАР НУРИЕВИЧ

**СТИРИЛ БЎЁҚЛАР ВА УНГА ЯҚИН БИРИКМАЛАР
МОЛЕКУЛАЛАРИ ФОТОНИКАСИ**

01.04.05 – Оптика

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРЛИК (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

ТОШКЕНТ–2017 йил

Докторлик (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации

Content of the Doctoral (DSc) dissertation Abstract

Курталиев Эльдар Нуриевич

Стирил бўёқлар ва унга яқин бирикмалар молекулалари фотониқаси..... 3

Курталиев Эльдар Нуриевич

Фотоника молекул стироловых красителей и родственных им соединений..... 29

Kurtaliev Eldar Nurievich

Photonics molecules styryl dyes and their related compounds..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 61

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.ФМ/Т.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КУРТАЛИЕВ ЭЛЬДАР НУРИЕВИЧ

**СТИРИЛ БЎЁҚЛАР ВА УНГА ЯҚИН БИРИКМАЛАР
МОЛЕКУЛАЛАРИ ФОТОНИКАСИ**

01.04.05 – Оптика

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРЛИК (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

ТОШКЕНТ–2017 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.2.DSc/FM49 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.fti-kengash.uz) ҳамда “ZiyoNet” Ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	Низомов Негмат Низомович физика-математика фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Нематов Шерзод Каландарович физика-математика фанлари доктори Азаматов Закиржан Тохирович физика-математика фанлари доктори Семенов Денис Иванович физика-математика фанлари доктори
Етакчи ташкилот:	Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация химояси Физика-техника институти, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Самарқанд давлат университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил « _____ » _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй. Тел./факс: (99871) 235-42-91, e-mail: lutp@uzsci.net).

Докторлик диссертацияси билан Физика-техника институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100084, Тошкент ш., Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй, Физика-техника институти. Тел./факс: (99871) 235-30-41.

Диссертация автореферати 2017 йил « _____ » _____ куни тарқатилди.
(2017 йил « _____ » _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси)

С.Л. Лутпуллаев
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, ф.-м.ф.д., профессор

А.В. Каримов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш илмий котиби, ф.-м.ф.д., профессор

С.А. Бахрамов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, ф.-м.ф.д., профессор

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда жаҳонда тез ривожланаётган фотоника соҳасида истиқболли йўналишлардан бири органик бўёқларнинг эритмалардаги физик ва кимёвий хусусиятлари бўйича тадқиқот ишлари ҳисобланади. Бу соҳада органик бўёқлар молекулаларининг эритмаларда, плёнкаларда ва полимер матрицадаги ўзаро таъсирини ўрганиш, бўёқларнинг фотофизик ва фотохимёвий хусусиятларини ҳамда уларнинг эритувчи ва биологик объектлар билан ўзаро таъсири табиатини ўрганишда спектроскопия ва люминесцент усулларни ривожлантириш истиқболли йўналишлардан бири ҳисобланади.

Мустақиллик йилларида мамлакатимиз олимлари молекулалар агрегациясининг спектроскопик намоён бўлишига, бир хил ва ҳар хил модда молекулаларининг эритмада, плёнкада ва полимер матрицаларда люминесценция берувчи агрегатларининг вужудга келиш қонуниятларининг ўрнатилишига алоҳида эътибор қаратилди, хусусан, сувда ва турли табиатдаги эритувчиларда ҳосил бўлган молекуляр комплексларнинг тузилиши ҳақида янги маълумотлар олиш, ҳосил бўлган ассоциатларнинг люминесценция бериш қобилияти билан уларнинг тузилиши ва таркиби орасидаги боғлиқлик ўрнатилишида, маълум усуллардан фарқли равишда, нисбатан салмоқлироқ натижаларга эришилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси асосида органик бўёқларнинг фотофизик ва фотохимёвий хусусиятларини ҳамда уларнинг эритувчи ва биологик объектлар билан ўзаро таъсир табиатини ўрганишда спектроскопия ва люминесцент янги усулларни топиш медицина ва биологияда ишлатилувчи қурилмаларни маҳаллийлаштиришига маълум ҳисса қўшади.

Хозирги кунда жаҳонда берилган спектрал-люминесцент характеристикаларга эга бўлган янги синтез қилинган бўёқларда флуорофорнинг уни ўраб олган муҳитдаги кичик ўзгаришларга сезгирлигини имконини беради. Бу йўналишда мақсадли илмий тадқиқотлар, жумладан, қуйидаги йўналишдаги тадқиқот ишлари: эритма концентрациясининг, эритувчи ва нурлантираётган ёруғлик табиатининг стирил бўёқлари спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларига таъсири; стирил бўёқлари молекулаларининг ўзаро ва эритувчи молекулалари иштирокидаги агрегацияси; стирил бўёқлари молекулаларининг атомларида зарядларнинг тақсимланиши, стирил бўёқлари молекулаларининг дипол моментлари ва электрон ўтишлар табиатини квант-кимёвий ҳисоблаш ёрдамида аниқлаш; янги стирил бўёқларни ва уларга турдош бўлган моддаларни қорамол қон зардоби ва ДНК билан комплекс ҳосил қилиш жараёнини тадқиқ этиш; ўрганилган моддаларни тиббиёт ва биологияда флуоресцент зонд ва нишон сифатида қўлланилиши учун тавсияномалар ишлаб чиқиш; пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлашнинг тезкор усулини ишлаб чиқиш ва миқдорини ўлчайдиган асбоблар яратишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Ушбу диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011–2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси sanoатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори ва 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисидаги»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Тадқиқот иши республика фан ва технология ривожланишининг II. «Физика, астрономия, энергетика ва машиносозлик» устувор йўналишига мувофиқ ҳолда бажарилган.

Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи¹. Фотоника соҳасидаги илмий ва амалий тадқиқотлар бўйича етакчи илмий марказлар ва университетлар томонидан, жумладан, Флуоресценция институтида (Балтимор, АҚШ), Регенсбург университетида (Германия) органик бўёқларнинг эритмалар, плёнкалар ва полимер матрицалардаги молекулалараро таъсир физикаси ва спектроскопияси муаммоларини бўйича, ҳамда София университети (Болгария) Москва, Киев ва Белоруссия давлат университетлари олимлари томонидан органик бўёқлар билан нуклеин кислоталар орасидаги боғлиқлар бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Жаҳонда турли классдаги органик бўёқларнинг фотофизик ва фотохимёвий хусусиятлари ва янги классдаги органик бўёқларнинг нодир ер элементлари ионлари бўйича қатор долзарб масалалар ечилган, жумладан, Принстон университети (АҚШ), Давлат оптика институтида (Россия) ва Москва давлат университети (Россия) олимлари флуоресцент методологияси, органик бўёқларнинг турли металллар нанозаррачалари билан ўзаротаъсири ва янги фотофизик ва фотохимёвий характеристикаларга эга бўлган комплексларнинг ҳосил бўлиши, IBM фирмаси (АҚШ) органик бўёқлар асосида рентген диапазонида ишлайдиган лазер яратиш, Самарқанд давлат университети (Ўзбекистон) органик бўёқларнинг эритмалар, плёнкалар ва полимер матрицалардаги молекулалараро таъсирини ўрганиш устида тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ҳозирги кунда қуйидаги долзарб йўналишларда, жумладан, тиббиёт, биология, нанотехнология, молекуляр электроника ва фотоникада юқори қўлланиш потенциалига эга бўлган органик бўёқларининг физик-химёвий ва оптик хусусиятларини ўрганиш бўйича дунёнинг кўп мамлакатларида илмий изланишлар олиб борилмоқда.

¹Диссертация мавзусига доир халқаро шарҳ қуйидаги ишлар: Tatikolov A.S. Polimethine dyes as spectral-fluorescent probes for biomacromolecules. J.Photochem Photobiol C: Photochemistry reviews. 2012. V.13, #1. –pp.55-90; T.Deligeorgiev and et al. Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years. Coloration Technology. 2010 V.126, №2. pp. 55–80; Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. –Киев: Наукова думка, 2005.–296 с.; Низомов Н. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках. –Самарканд: Зарафшон. 1997. –145с. ва бошқа адабиёт манбалар асосида олиб борилди.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ҳозирги вақтда жаҳоннинг етакчи олимлари томонидан эритмалар, пленкалар ва полимер матрицалардаги металллар нанозаррачалари ва биофаол моддалари мавжуд турли классдаги органик бўёқларининг фотофизик ва фотохимёвий хусусиятлари ўрганилган. Жумладан, америкалик олим К.Геддес (Флуоресценция институти) флуорофорларнинг металл заррачалари билан ўзаро таъсирини ўрганган. Флуорофор-металл комплексининг ҳосил бўлиши эритма флуоресценцияси ва фототурғунлигини ошириши аниқланган. Немис олими О.Вольфбайс (Регенсбург университети) органик бўёқлари ва уларнинг биомакромолекулали комплекслари асосида юқори сезгирликка эга бўлган кимёвий сенсорлар ва датчикларни яратган.

Украина Миллий Фанлар академияси Органик кимё институти олимлари А.А.Ищенко, Н.А.Давиденко ва Н.Г.Кувшинский томонидан полиметинли бўёқлар учун уларнинг спектраллюминесцент хусусиятлари билан тузилишлари, муҳитнинг табиати, жумладан, полимерли матрица билан боғлиқлик қонуниятлари умумлаштирилган. Улар томонидан полиметинли занжир узунлиги, гетероқолдиклар тузилиши, ташкил қилувчи ўринбосарлар табиати, тузилиш биқирлиги, электронли ассиметрия, хромофорлар ўзаро таъсири ионли жуфтлар ва улар агрегатлари тузилишининг бўёқлар хусусиятларига таъсири ўрганилган. Тартибсиз органик қаттиқ жисмлардаги электрон жараёнлар бўёқнинг кимёвий тузилишига боғлиқ ҳолда таҳлил қилинган.

А.С.Татиколов (Биокимёвий физика институти, Россия) ва Т.Делигеоргиевнинг (София университети, Болгария) ишлари органик бўёқлар, уларнинг нуклеин кислоталари ва оқсиллар билан ўзаро ковалент бўлмаган таъсирга ҳамда улардан тиббиёт ва биологияда биомаркерлар, маълумот йиғувчи оптик системаларда, ёруғлик элементларида сенсibiliзатор сифатида амалий қўлланилишига бағишланган.

Ўзбекистон олимлари, жумладан, Н.Низомов томонидан агрегацияланган молекулаларнинг спектрал намоён бўлишларини ўрганиш асосида уларнинг таснифи қилинган. Бир хил ва ҳар хил модда молекулаларидан ташкил топган ва люминесценция берувчи агрегатларнинг эритмаларда, полимер матрица ва плёнкаларда ҳосил бўлишининг асосий қонуниятлари ўрнатилган. Агрегатларнинг люминесценция бериш қобилияти билан уларнинг таркиби ва тузилиши орасидаги боғлиқлик кўриб чиқилган.

Адабиёт шарҳи шуни кўрсатадики, стирил бўёқлар бўйича маълумотлар жуда тарқок. Бундан ташқари қўйидаги муаммоларга: стирил бўёқлар ва уларга турдош бўлган моддаларнинг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хоссалари билан уларнинг тузилиши, ўрнини босувчи ва эритувчи табиати ўртасидаги боғлиқликни ўрганишга, эритма концентрациясининг таъсирга, ёруғликнинг таъсирга ва ҳ.к., жуда кам ишлар бағишланган. Молекулалараро таъсир жараёнлари, хусусан, мономер молекулалари ва ўзаро ковалент боғланган мономер молекулалари – гомодимерлар агрегацияси, бўёқ молекулаларининг эритувчи ёрдамида ва эритувчи иштирокисиз ҳамда биомакромолекулалар билан бўлган ўзаро таъсир бўйича маълумотлар

етарли эмас – бу илмий-амалий аҳамиятга эга бўлган муаммоларни тадқиқ этиш ҳозирги вақтда долзарбдир.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг илмий ишлар режасига биноан «Биологик объектларни кузатиш ва уларнинг тасвирини намоён қилувчи икки фотонли ўйғотиладиган хавфсиз фотохимёвий флуоресцент зонд яратиш» (лойиха U3104ц, УИТМ, 2005-2008.), «EcoNet» дастури (Франция, 2008) «IGF-1 ўсиш факторини ва унинг рецепторини йўқотиш учун ўзгартирилган флуоресцент нуклеин кислоталар», ФА–А6–Т156 «Пахта ёғидаги госсипол ва унинг ҳосилалари миқдорини аниқлашнинг тезкор-тахлил усулини ишлаб чиқиш» (2009-2011.), ФА–А4–Т120 «Пахта ёғи, шелуха ва кунжара таркибидаги госсипол миқдорини аниқлаш учун портатив қурилма ишлаб чиқиш» (2012-2014), А–4–4 «Тиббиёт ва биология учун табиий бўёқлар асосида янги флуоресцент зонд яратиш» (2015-2017) лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Стирил бўёқлар² ва уларга турдош бўлган моддаларнинг турли табиатдаги эритувчилар ва биологик объектлар билан таъсир жараёнида уларнинг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларининг ҳосил бўлиш табиатини ўрганиш. Қўйилган мақсадга мувофиқ қуйидагилар **тадқиқотнинг вазифалари** этиб белгиланди:

янги стирил бўёқлар спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларига эритма концентрацияси, эритувчи ва ёруғлик табиати таъсирини ўрганиш;

стирил бўёқлар молекулаларининг бевосита ўзаро ва эритувчи иштирокидаги агрегация жараёнларини ўрганиш;

стирил бўёқларнинг атомларида зарядларнинг тақсимланишини, дипол моментларини ва электрон ўтишлар табиатини квант-химёвий ҳисоблашлар ёрдамида аниқлаш;

янги стирил бўёқлар ва уларга турдош бўлган моддаларнинг қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсирини ва комплекс ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганиш;

ўрганилган моддаларни тиббиёт ва биологияда флуоресцент зондлар ва белгилар сифатида қўллаш учун тавсияномалар ишлаб чиқиш;

пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлаш учун янги оптик экспресс усулни ва унинг миқдорини улчайдиган ихчамгина қурилмани яратиш;

Тадқиқотнинг объекти сифатида 26та янги стирил бўёқлар³ ва 11та уларга турдош бўлган моддалар, қорамол қон зардоби ва ДНК, родамин С, родамин S, госсиполдан фойдаланилди.

² Диссертация ишида ўрганилган моддалар Украина Миллий Фанлар Академиясининг Молекуляр биология ва генетика институтида к.ф.д. С.Н.Ярмолок томонидан синтез қилинган бўлиб, уларни бизга бергани учун муаллиф ўзининг чуқур миннатдорчилигини билдиради.

³ Баён этишда қулайлик мақсадида диссертация ва автореферат матнида ўрганилган стирил бўёқларнинг номлари араб рақамлари орқали келтирилган: 1–Sbo; 2–Dbo-10; 3–Tol-6; 4–Sil; 5–Dil-10; 6–S-3; 7–Sbt; 8–S-5; 9–S-6; 10–S-12; 11–S-20; 12–S-34; 13–S-36; 14–S-38; 15–D-165; 16–D-166; 17–D-174; 18–Dbt-5; 19–Dbt-10; 20–D-179; 21–D-180; 22–D-181; 23–D-182; 24–D-183; 25–S-37; 26–S-39; 27–F; 28–S-33; 29–Dst-5; 30–Dst-10; 31–Tol-3; 32–S-13; 33–D-184; 34–S-44; 35–S-49; 36–Cyan 40; 37–TO.

Тадқиқотнинг предмети бўлиб стирил бўёқларининг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятлари билан уларнинг ўзига хос электрон тузилиши қонунияти орасидаги боғлиқлик ва уларнинг уйғонган электрон ҳолатининг табиати, ўрганилган моддалар эритмаларида бўладиган молекулалараро таъсир жараёнлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида абсорбцион ва флуоресцент спектроскопия, рентгенструктуралар таҳлил, квант-химёвий моделлаштириш каби тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

янги стирил (26 та) бўёқларнинг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларига молекулаларнинг тузилиши, улар ўринбосарларининг ва эритувчининг табиати, бўёқнинг концентрацияси ва ёруғликнинг таъсири ўрганилган;

стирил бўёқлар мономер молекулаларини қорамол қон зардоби ва ДНК билан боғланиш ҳосил қилгандаги спектрал-флуоресцент характеристикалари ва биофизик параметрлари аниқланган;

мономер ва гомодимерлар ўртасидаги ўзаро таъсирлар эритувчи иштирокида ва эритувчи иштирокисиз ҳамда уларнинг қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсир жараёнларининг спектрал намоён бўлишидан уларнинг табиати аниқланган ва тушунтирилган;

тажрибада олинган натижалар ва квант-химёвий ҳисоблашлар асосида: стирил бўёқлари атомларида зарядларнинг тақсимланиши, молекулаларнинг дипол моментлари ва улардаги электрон ўтишлар табиати ҳамда стирил бўёқлар молекулаларининг тузилиши билан уларнинг спектрал-флуоресцент хусусиятлари ва электрон ўтишлар табиати орасидаги боғлиқлик ўрнатилган;

стирил бўёқларни тиббиёт ва биологияда флуоресцент зонд сифатида қўллаш учун таклифлар ва тавсияномалар ишлаб чиқилган.

пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлашнинг янги оптик тезкор усули ишлаб чиқилди, бу рангсиз индикаторни пахта ёғи таркибидаги госсиполнинг концентрациясига қараб оч пушти рангдан тўқ қизилгача ўзгаришига асосланган;

Пахта ёғи таркибидаги госсиполнинг миқдорини ўлчайдиган ихчамгина асбоб яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси:

пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлашнинг визуал тезкор усули ва госсиполнинг миқдорини аниқ ўлчайдиган янги қуролма яратилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тажрибада олинган натижаларнинг назарий маълумотлар билан мос келиши, тадқиқот жараёнида қўлланилган замонавий ёндашув ва усуллар, узвий бирлик, замонавий ўлчов аппаратларини қўллаш, шунингдек, ўлчов натижаларининг такрорий қайта ишланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти органик бўёқларнинг эритмаларида содир бўладиган фотофизик ва фотохимёвий жараёнлар тўғрисидаги билимларни чуқурлаштириш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, берилган моддалар тиббиёт ва биологияда флуоресцент зонд сифатида ҳамда тегишли спектрал-люминесцент характеристикаларга эга бўлган янги органик бўёқларни мақсадли синтез қилишда хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Стирил бўёқлар ва уларга турдош бўлган моддаларнинг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларини ҳосил қилиш бўйича олинган натижалар асосида:

пахта ёғи таркибидаги эркин госсиполни аниқлаш бўйича («Пахта ёғи таркибидаги эркин госсипол миқдорини аниқлашнинг усули» Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган, UZ №IAP04694 30.11.2010 й). Ишлаб чиқилган усул госсиполни аниқлаш жараёнини соддалаштирган ва қайд қилиш жараёнини бир тартибда камайтирган;

берилган спектрал-люминесцент характеристикалар ва фотохимёвий хусусиятларга эга бўлган янги органик люминофорлар Украина Миллий Фанлар академиясининг Молекуляр биология ва генетика институтида флуоресцент зонд ва нишон оксил ва нуклеин кислоталарни қайд қилишда қўлланилган (Украина Миллий Фанлар академияси Молекуляр биология ва генетика институтининг 2016 йил 24 мартдаги 109/293-04-сон маълумотномаси). Илмий натижаларни қўллаш квант чиқиш ва фототурғунлиги икки тартибда кўп бўлган янги флуоресцент зонд ва нишон яратиш имконини берган;

ютилиш ва флуоресценция спектрлари қизил ва яқин инфрақизил соҳаларда бўлган янги органик люминофорлар «Монокристаллар» Илмий технология концернида тиббий-биологик тадқиқотларда ва клиник ташхис қўйишда қўлланилган (Украина Миллий Фанлар академиясининг 2016 йил 2 майдаги 118/003-05-сон маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши экстинкция коэффициенти қиймайти икки баробар кўп бўлган янги нишон ва зондлар яратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 14 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий конференциясида, маъруза кўри-нишида баён қилинган ва апробациядан ўтган

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 42 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 21 та мақола, 1 та ихтирога патент олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан, чоп этилган ишлар рўйхати ва иккита иловадан ташкил топган 200 саҳифали матн, 43 та расм ва 11 та жадвалдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, мавзу бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи, муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, тадқиқот мақсади, вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг биринчи боби **«Органик бўёқларнинг эритмаларида молекулалараро таъсир ва унинг спектроскопик намоён бўлиши»** деб номланган. Унда стирил бўёқлар ва уларга турдош бўлган бўёқларнинг эритмаларида содир бўладиган молекулалараро таъсир жараёнларининг спектрал намоён бўлиши бўйича адабиётлар шарҳи келтирилган.

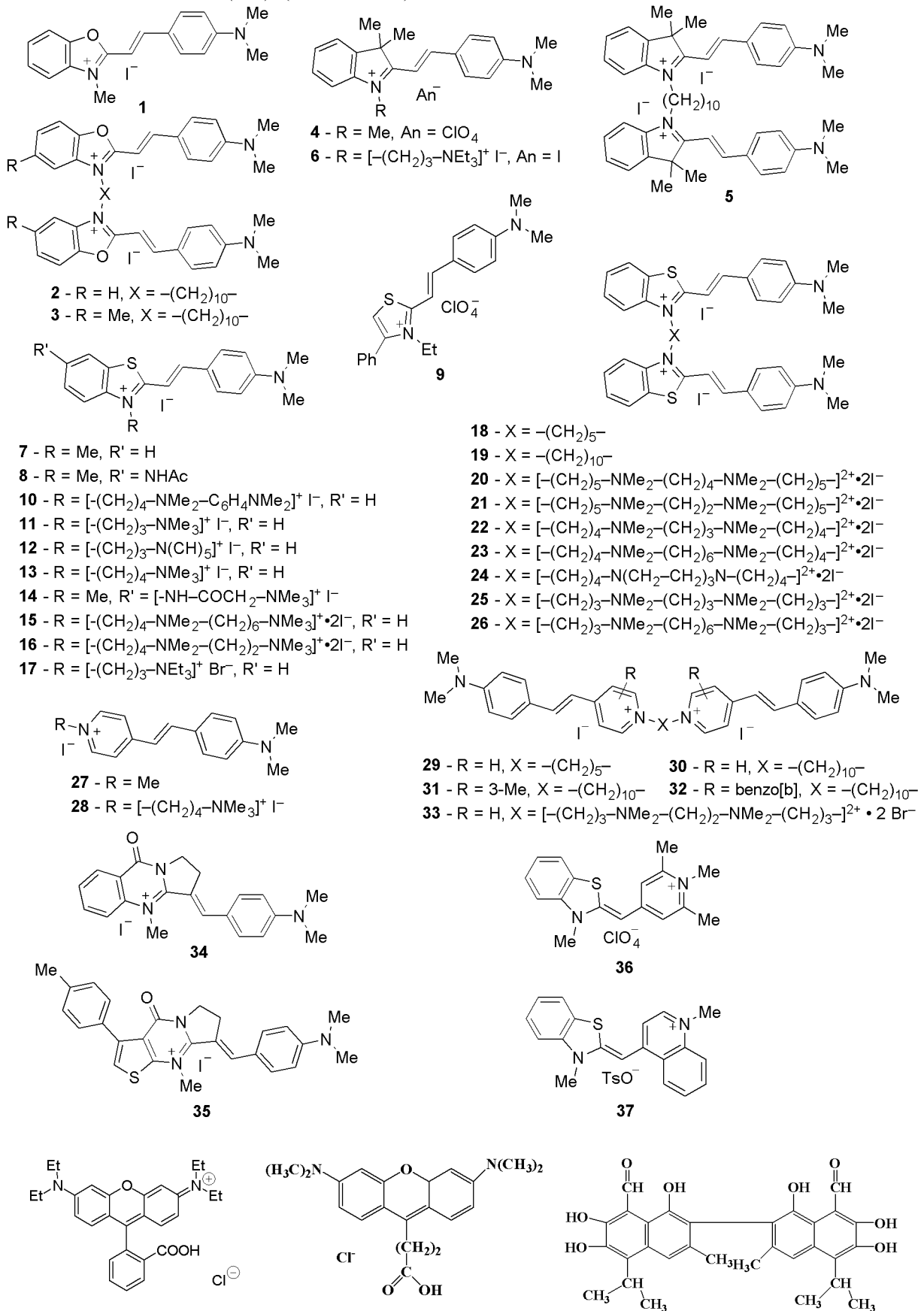
Органик бўёқлар молекулаларининг агрегацияси, органик бўёқларнинг биообъектлар билан таъсири, органик бўёқлар молекулаларининг спектрал-люминесцент ва фотохимёвий хусусиятларига ёруғлик таъсири тўғрисидаги маълумотлар келтирилган. Диссертациянинг мақсади ва вазифалари ифодаланган.

Диссертациянинг иккинчи боби **«Тажрибанинг техника ва методикаси»**га бағишланган бўлиб, унда тадқиқотни бажариш учун зарур бўлган экспериментал қурилмалар, квант-химёвий ҳисоблаш усули тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Тадқиқот учун керакли моддаларнинг танланиши асосланган, уларнинг тузилиши ва номлари (1-расм), ҳамда қўлланилган эритувчиларнинг баъзи бир хусусиятлари, эритмаларни тайёрлаш, тажриба натижаларини қайта ишлаш, спектрал-люминесцент характеристикаларни ва бўёқлар билан биообъектлар ўртасидаги боғланиш доимийсини ва боғланиш жойлар сонини ҳисоблаш усуллари келтирилган.

Диссертациянинг учинчи боби **«Стирил бўёқлар ва уларга турдош бўлган моддалар эритмаларининг спектрал-люминесцент ва фотохимё характеристикалари»**га бағишланган бўлиб, унда эритманинг концентрациясини, эритувчи табиат ва ёруғлик таъсирининг стирил бўёқлар спектрал-люминесцент характеристикаларига таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган. Илк бор **1-26** стирил бўёқларни сувда спектрал-люминесценция характеристикаларига концентрациянинг таъсири ўрганилди. Барча ўрганилган моддалар учун тажрибада олинган натижаларга кўра уларнинг ютилиш ва флуоресценция спектрлари 10^{-6} - 10^{-5} М оралиғида доимий қолади ва бу спектрлар мономер шаклдаги молекулаларга тегишлидир. Тажрибадан олинган натижалар асосида мономер шаклдаги молекулаларнинг қўйидаги спектрал-люминесцент характеристикалари ҳисобланди: экстинкция коэффициенти (ϵ), осциллятор кучи (f_c), ўйғонган ҳолат яшаш вақти (τ),

флуоресценциянинг квант чиқиши (B), 0-0 ўтиш частотаси (ν_{0-0}) ва Стокс силжиш катталиги (SS) (1-жадвал).



1-расм. Тадқиқот моддаларнинг структуравий формулалари

Ўрганилган бўёқларнинг⁴ сувли эритмаларида қорамол қон зардоби (ҚҚЗ) ва ДНК бўлган ва бўлмаганда спектрал-люминесцент характеристикалари

Бўёқ	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{лот}}$, (нм)	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}}$, (нм)	ϵ , (л×моль ⁻¹ × см ⁻¹)	f	τ , (нс)	ν_{0-0} (см ⁻¹)	SS (см ⁻¹)
1	488	556	37400	0,77	5,0	18870	2506
1+ҚҚЗ	488	553	33900	0,72	5,4	18900	2408
2	467	570	9700	0,12	0,3	19490	3869
2+ҚҚЗ	512	552	5400	0,10	0,5	18520	3160
3	466	553	25800	0,40	8,8	19270	3376
3+ҚҚЗ	505	560	11100	0,23	8,0	17540	1944
3+ДНК	464	566	16500	0,25	5,6	18940	3883
4	535	596	21300	0,45	0,1	17100	1910
4+ҚҚЗ	535	600	20000	0,41	0,2	17180	2024
5	512	600	6000	0,08	0,5	17580	2865
5+ҚҚЗ	566	600	11250	0,30	0,1	17000	1032
6	561	600	58100	0,81	6,3	17210	1160
6+ҚҚЗ	564	598	55300	1,0	4,7	17180	1008
7	511	596	23500	0,27	0,1	17480	2790
7+ҚҚЗ	512	598	19200	0,33	0,2	17500	2808
7+ДНК	511	597	17400	0,36	0,2	17490	2819
8	513	589	47700	0,90	4,7	17820	2515
8+ҚҚЗ	508	582	40800	0,84	4,8	17850	2502
9	469	584	6100	0,15	0,2	18350	4198
9+ҚҚЗ	461	572	9600	0,40	0,04	18870	4209
9+ДНК	468	582	6200	0,16	0,2	18390	4185
10	529	598	9000	0,15	0,3	17450	2181
10+ҚҚЗ	528	594	9500	0,18	0,24	17640	2104
11	531	600	48400	0,80	4,6	17730	2165
11+ҚҚЗ	533	591	51800	0,97	3,4	17820	1841
12	533	599	50500	0,87	5,3	17360	2067
12+ҚҚЗ	533	595	50500	0,95	4,8	17390	1955
13	522	597	38600	0,69	6,5	17540	2406
13+ҚҚЗ	522	593	35100	0,77	5,9	17600	2293
14	523	598	32400	0,62	7,2	17510	2398
14+ҚҚЗ	509	591	27900	0,65	6,4	17640	2725
15	523	604	49300	0,95	4,6	17330	2564
15+ҚҚЗ	520	602	41800	0,99	4,4	17290	2619
16	524	598	51900	0,93	4,6	17530	2361
16+ҚҚЗ	519	593	47600	0,98	3,8	17590	2404
16+ДНК	551	607	45500	0,96	4,2	17610	1674
17	527	598	59000	0,94	3,7	17470	2252
17+ҚҚЗ	531	602	49200	0,99	3,1	17710	2221
18	502	596	12300	0,23	0,2	17450	3141
18+ҚҚЗ	505	586	41200	0,55	0,1	17480	2737

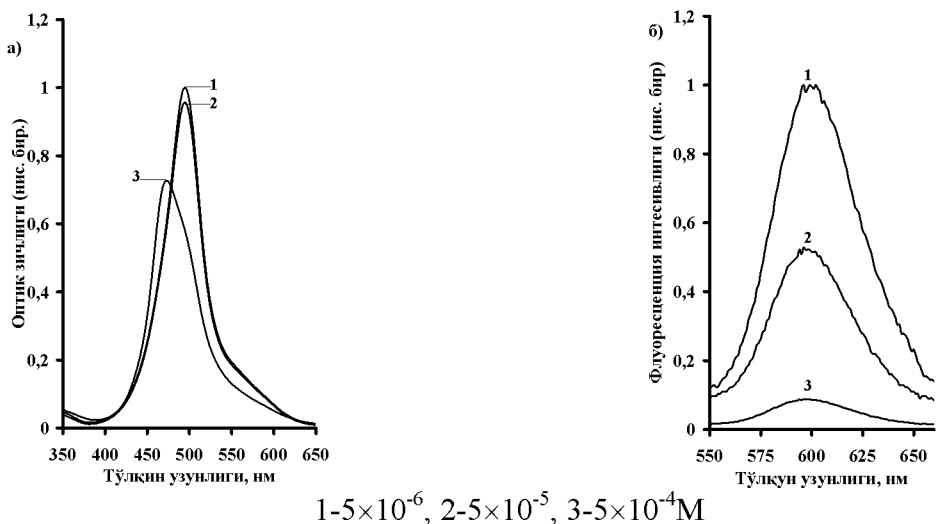
⁴ 27-37 бўёқларнинг спектрал-люминесцент характеристикалари Ш.И.Рахимов томонидан ўрганилган. «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства гомодимеров стироловых красителей и родственных соединений в растворах». Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Самарканд: СамГУ, 2012. – 109 с. Аммо бу ишда бўёқларнинг қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсири ўрганилмаган. Биомакромолекулалар билан бўёқ молекулалари орасидаги таъсирларни таққослаш ва умумлаштириш мақсадида 1-жадвалда бу бўёқларнинг ҳам спектрал-люминесцент характеристикалари келтирилган.

1-жадвал давоми

18+ДНК	493	599	22100	0,41	0,2	17420	3589
19	489	588	3900	0,06	0,6	18830	3443
19+ҚҚЗ	494	591	21600	0,19	1,7	17540	3322
20	491	596	76000	0,12	3,3	17420	3837
20+ҚҚЗ	495	590	58500	0,15	2,6	17480	3252
20+ДНК	508	608	57100	0,17	2,4	17210	3237
21	495	597	30000	0,33	0,1	17760	3451
21+ҚҚЗ	498	594	20400	0,36	0,1	19050	3245
22	495	598	70000	0,92	4,3	17750	3479
22+ҚҚЗ	496	600	24000	0,42	8,8	17730	3494
23	490	597	27500	0,21	0,1	17660	3657
23+ҚҚЗ	498	594	19800	0,29	0,1	17890	3245
24	518	594	4200	0,10	0,4	17510	2582
24+ҚҚЗ	488	589	7300	0,27	0,1	17790	3514
25	503	600	49000	0,73	5,6	17540	3214
25+ҚҚЗ	507	599	72900	0,97	2,7	17480	3029
26	497	598	43900	0,06	6,6	17760	3398
26+ҚҚЗ	501	600	38500	0,08	5,1	17450	3293
27	448	604	29000	0,85	3,8	19190	5765
27+ҚҚЗ	446	598	35200	0,93	2,9	20140	5700
27+ДНК	452	605	31400	0,90	3,1	19280	5594
28	461	615	29400	0,78	4,7	18420	5431
28+ҚҚЗ	460	567	36300	0,96	2,3	18900	4100
28+ДНК	481	608	28200	0,92	4,1	18100	4342
29	460	613	8000	0,20	0,2	18180	5425
29+ҚҚЗ	457	581	9000	0,33	0,1	18420	4670
29+ДНК	480	602	8800	0,94	3,6	18540	4222
30	460	610	31500	0,62	5,5	18170	5345
30+ҚҚЗ	470	582	33400	0,74	5,7	18360	4094
30+ДНК	482	594	3400	0,83	5,9	18070	3955
31	462	607	2000	0,10	0,5	18760	5170
31+ҚҚЗ	471	579	7000	0,30	0,2	18310	3960
31+ДНК	475	600	8400	0,22	0,1	17950	4385
32	534	572	2200	0,05	0,8	17600	1244
32+ҚҚЗ	545	640/680	6100	0,22	0,3	16050	2723/3642
32+ДНК	542	640/687	2500	0,15	0,5	16180	2825/3894
33	475	621	46200	0,92	2,9	17700	4949
33+ҚҚЗ	475	593	51900	0,94	2,1	17990	4190
33+ДНК	479	620	41000	0,95	3,0	17510	4747
34	490	579	10300	0,19	0,2	18800	3262
34+ҚҚЗ	489	578	15400	0,28	0,1	18810	3148
35	487	574	15300	0,25	1,5	18800	3196
35+ҚҚЗ	488	576	22000	0,36	0,1	18780	3130
36	435	-	58600	0,95	3,3	-	-
36+ҚҚЗ	435	476	51400	0,87	2,7	21830	1980
36+ДНК	442	480	47000	0,92	3,0	21600	1791
37	502	545	59000	0,99	4,2	18870	1571
37+ҚҚЗ	508	533/636	45000	0,90	3,7	19000	923
37+ДНК	510	535/635	51700	0,85	3,4	18970	916

Ўрганилган бўёқлар эритувчининг квант чиқиши жуда паст ва тахминан $0,01 \div 0,02\%$ ни ташкил этади.

Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, сувда эритма концентрациясини оширганда **2, 5, 6, 9, 10, 19, 23** ва **24**-бўёқларнинг ютилиш спектрлари доимий қолади, **3, 4, 18, 20, 21, 25, 26**-бўёқларнинг ютилиш спектрларида интенсивлигининг камайиши кузатилади. **1, 7, 8, 11-17** ва **22**-бўёқларда $C=10^{-4}$ М бошлаб ютилиш спектрининг қисқа тўлқин узунлиги томонидан янги ютилиш тасмаси вужудга келади (2-расм).



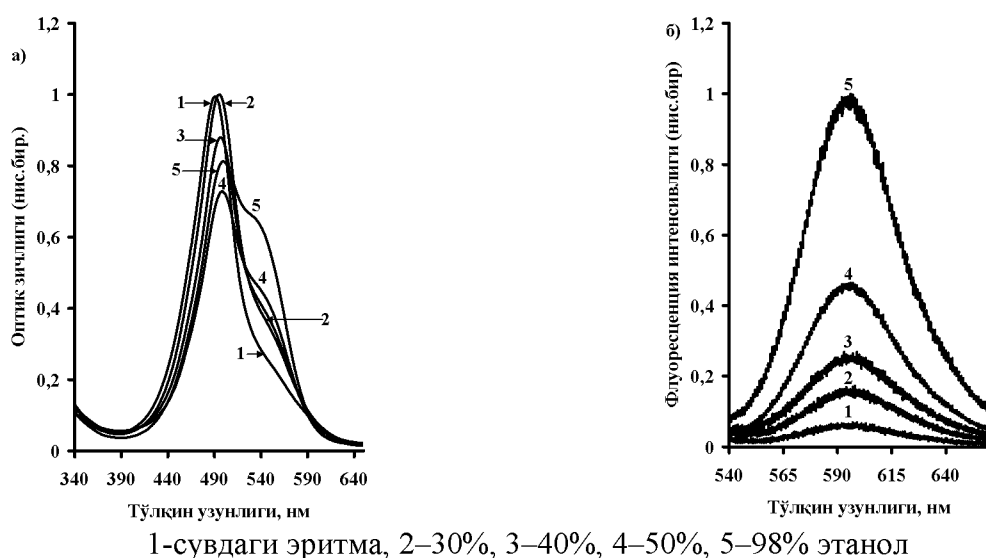
2-расм. 22-бўёқнинг сувда ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг сувда концентрацияга қараб ўзгариши

2-расмдан кўринадики концентрациянинг ошиши билан **22**-бўёқ учун ютилиш спектрида мономерларга тегишли бўлган тасма $\lambda_{\text{макс}}=495$ нм интенсивлигининг камайиши ва янги ютилиш тасмаси $\lambda_{\text{макс}}=473$ нм пайдо бўлади (2а-расм, 3-чизик).

Бунда юқорида номи қайд қилинган бўёқларнинг флуоресценция спектрида нурланиш интенсивлигининг камайиши кузатилади, яъни люминесценциянинг концентрацион сўниш ходисаси вужудга келади. Бу ходисалар концентрация ошиши билан электрон спектрларида бўладиган ўзгаришлар, ўрганилган модда молекулалари люминесценция бермайдиган димерлар ҳосил қилиши билан тушунтирилади. Димерлар эритувчи иштирокида ҳосил бўлиб, бунда сув иккита бўёқ молекулаларини водород боғланиш орқали боғлаб туради.

Органик бўёқларнинг спектрал-люминесцент характеристикалари нафақат бўёқ молекулаларининг тузилиши ҳамда эритманинг концентрациясига, балки фойдаланилаётган эритувчи табиатига ҳам боғлиқдир. Мисол тариқасида 3-расмда **20**-бўёқнинг сувли эритмасига турли миқдорда этил спирти қўшилгандаги электрон ютилиш ва флуоресценция спектрларининг ўзгариши келтирилган. 3а-расмдан кўринадики сувдан сув-этанол эритувчисига ўтганда ютилиш спектрининг максимуми батохром силжийди (3а-расм, 2-чизик). Этанол миқдорининг ошиб бориши кузатилган ходисани кучайтиради, бунда ютилиш спектрининг интенсивлиги тақрибан 10% га камаяди. 50% сув ва 50% этанол бинар эритувчида мономерлар тасмасининг катта

тўлқун узунлиги томонидан янги тасманинг пайдо бўлиши (3а-расм, 4-чизик) 2% сув+98% этанолда бу янги тасма яққол намоён бўлади (3а-расм, 5-чизик). Бу ҳолларда флуоресценция спектри шакли жиҳатдан доимий қолиб, нурланиш интенсивлиги 15 маротабагача ошади. Бундай манзара сув-этанол ва сув-диметилформаид (ДМФ) системасида ҳам, ҳамда бошқа ўрганилган моддалар учун ҳам кузатилади. Электрон ютилиш ва флуоресценция спектрларидаги ўзгаришлар, сольватохромия ҳодисаси билан, яъни бўёқ молекулаларини сольват қобикларининг ўзгариши билан тушунтирилади.

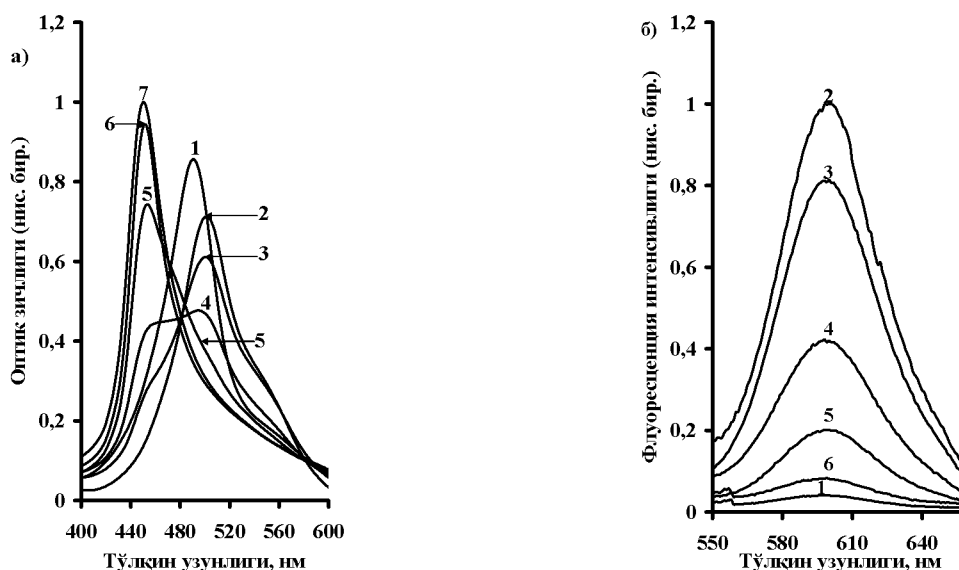


1-сувдаги эритма, 2–30%, 3–40%, 4–50%, 5–98% этанол
3-расм. 20-бўёқнинг сувдаги эритмасига ($c=3,8 \times 10^{-6} \text{M}$) турли миқдордаги этанол кўшилганда ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

Сольват қобиклари эриган модда молекулалари билан эритувчи орасида универсал ва специфик таъсирлар натижасида вужудга келади. **21–26-бўёқлар** учун сувдан-диоксанга ўтган сари бўёқларнинг спектрал-люминесцент спектрлари юқорида келтирилган ҳолдан фарқли равишда, бошқача манзара ҳосил қилади. Мисол тариқасида 4-расмда **23-бўёқнинг** сувдан-диоксанга ўтгандаги ($c=7,2 \times 10^{-6} \text{M}$) спектрлари келтирилган.

Сувдан диоксанга ўта борганда 90% диоксангача ютиш спектрларида сезиларли ўзгариш кузатилмайди. 9%сув+91% диоксандан бошлаб ютилиш спектрида 11 нм батаҳром силжиш кузатилади. Диоксан миқдорини яна оширганда (8% сув + 92% диоксан) ютилиш спектрида қисқа тўлқин узунлиги томонидан янги ютилиш тасмаси пайдо бўлади ($\lambda_{\text{макс}}=457 \text{ нм}$), бунда мономерларга тегишли $\lambda_{\text{макс}}=502 \text{ нм}$ бўлган тасманинг интенсивлиги камаяди. Диоксан миқдори 93%га етганда $\lambda_{\text{макс}}=502 \text{ нм}$ тасма йўқолади ва қисқа тўлқин узунлигидаги тасма $\lambda_{\text{макс}}=453 \text{ нм}$ кузатилади. Диоксан миқдорининг ошиши флуоресценция тасмасининг $\lambda_{\text{макс}}=592 \text{ нм}$ интенсивлигининг камайишига олиб келади. Шунга ўхшаган манзара сувдан диоксанга ўтганда **22, 24** ва **25-бўёқлар** учун ҳам кузатилади. Сувдан диоксанга ўтганда ютилиш ва флуоресценция спектрларининг ўзгаришини диоксан миқдори кам бўлганда сольватация жараёни билан тушунтириш мумкин, унда ютилиш

спектрларида батахром силжиш куза-тилади, флуоресценция интенсивлиги ошади, худди юқоридаги сув-этанол ва сув-ДМФ ҳоллари каби.

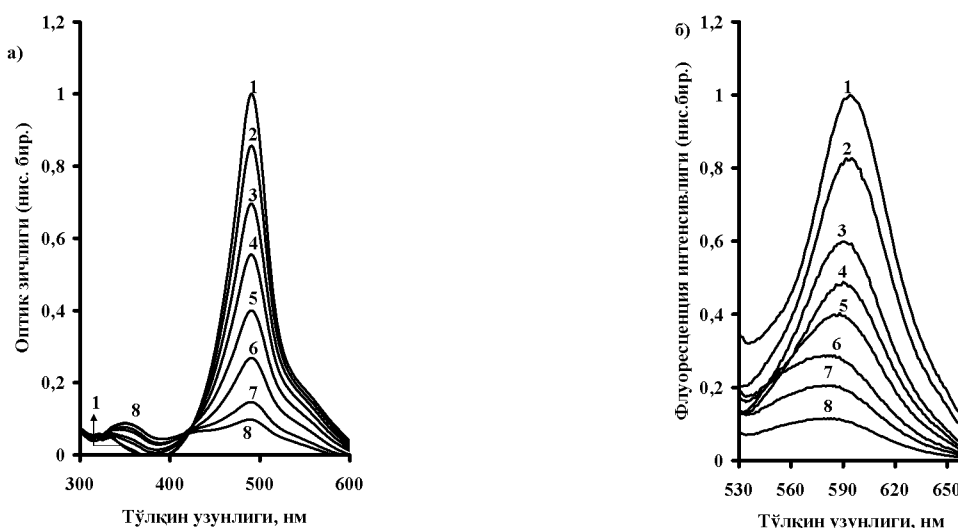


1- сувдаги эритма, 2–90%, 3–91%, 4–92%, 5–93%, 6–95%, 7–98% диоксан

4-расм. 23-бўёқнинг сувдаги эритмасига ($c=7,2 \times 10^{-6}$ M) турли миқдордаги диоксан қўшилганда ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

Сольватация кўйидаги кўринишдаги ионли агрегатларнинг ҳосил бўлишига олиб келади: $K^+A^- \dots K^+A^-$. Бу ҳолда катион эритувчи молекулалари томонидан ўраб олиниб, аниондан анча узокда бўлади. Диоксан миқдорининг оширилиши, ҳосил бўлган ионли агрегатларнинг ўзаро бирлашиб люминесценция бермайдиган Н-агрегатларини вужудга келтиради. Стирил бўёқларининг агрегация жараёнида кузатилган спектрал ўзгаришларини А.С.Давидовнинг экситонлар назарияси асосида тушунтириш мумкин. Стирил бўёқлар молекуляр тузилиши бўйича олиб борилган квант-кимёвий ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, **1, 3, 4, 6-13, 15-17** ва **22**-бўёқларда димерлар ҳосил қилишга мойиллик бор. **5, 14, 18-21** ва **23-25**-бўёқларда эса димерлар ҳосил қилишга унча мойиллиги йўқ, уларнинг агрегатлар ҳосил қилишга мойилликлари аниқланди.

Бўёқларнинг фотобарқарорлигини ўрганиш шуни кўрсатдики: ўрганилган моддаларни сув-ДМФ ва сув-диоксан эритувчилардаги эритмасига ёруғлик таъсир этганда ютилиш ва флуоресценция спектрларининг шакли доимий қолиб интенсивликлари камаяди, эритма рангсизлана боради, нурлантириш вақти ошиши билан бу жараён кучаяди. Сувдаги ва сув+этанол бинар эритувчилардаги бўёқларга ёруғлик таъсир қилганда ютилиш тасмасининг интенсивлиги камайиб, қисқа тўлқин узунлиги томонидан янги ютилиш тасмаси пайдо бўлади $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм. Бу янги тасманинг интенсивлиги нурлантириш вақти ошиши билан ортади (5–расм). Флуоресценция спектрларининг шакли доимий қолиб интенсивлиги камаяди ва тасманинг $7 \div 12$ нм да гипсохром силжиши кузатилади. Худди шундай ҳолат **18-21, 24-26**-бўёқларнинг сувли ва сув+этанол эритмаларига ёруғлик таъсир этганда кузатилади.



1–0, 2–120, 3–300, 4–600, 5–1020, 6–1740, 7–2460, 8–3000 секунд
5-расм. 23-бўёқнинг сувли эритмасига ($c=7,2 \times 10^{-6}$ М) ёруғлик билан таъсир қилгандаги ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

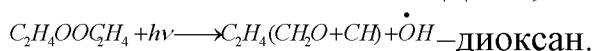
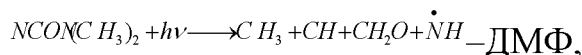
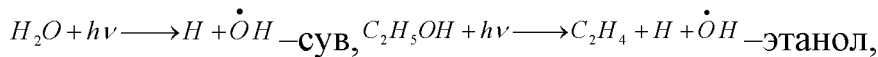
2-жадвал

Ўрганилган бўёқ эритмаларига ($c=10^{-5}$ М) ёруғлик билан таъсир қилганда фоторангсизланиш учун керак бўлган нурлантириш вақти (секундларда)

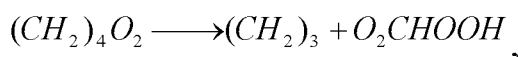
Бўёқ	Сув	2%сув+ 98% этанол	2%сув+ 98% ДМФ	2%сув+ 98% диоксан
1	3600	2400	900	ЭР
2	8700	5400	2700	ЭР
3	3000	ТО	1300	ЭР
4	9000	16200	4500	3900
5	7200	15300	4200	ЭР
6	5400	3600	ЭР	ЭР
7	1800	5400	4200	ЭР
8	5700	барқарор	11400	8100
9	6000	барқарор	барқарор	3000
10	8700	10800	11400	11400
11	7200	10200	6600	10200
12	3000	4800	4700	ЭР
13	4200	8400	4200	4500
14	8700	12600	12600	9000
15	3500	6200	2300	5800
16	3000	6600	1800	6420
17	3800	6900	5400	7600
18	4800	22800	22800	4200
19	1500	7200	4800	ЭР
20	4200	6300	1200	4500
21	13200	11400	3900	13800
22	5400	12600	4200	9600
23	3000	19200	7200	7600
24	3900	11400	4500	7200
25	6900	7200	3600	ЭР
26	6600	6600	3300	ЭР

Бўёқнинг тўла рангсизланиши учун керак бўлган экспозиция вақти бўёқнинг тузилиши ва эритувчининг табиатига боғлиқ (2-жадвал). Ўрганилган бўёқлар эритмаларини фоторангсизланишини кўйидагича тушунтириш мумкин. Энг аввало, ёруғлик таъсирида эритувчининг парчаланиши кузатилади.

Сув ва фойдаланилган эритувчиларнинг фотопарчаланиши кўйидагича амалга оширилади:

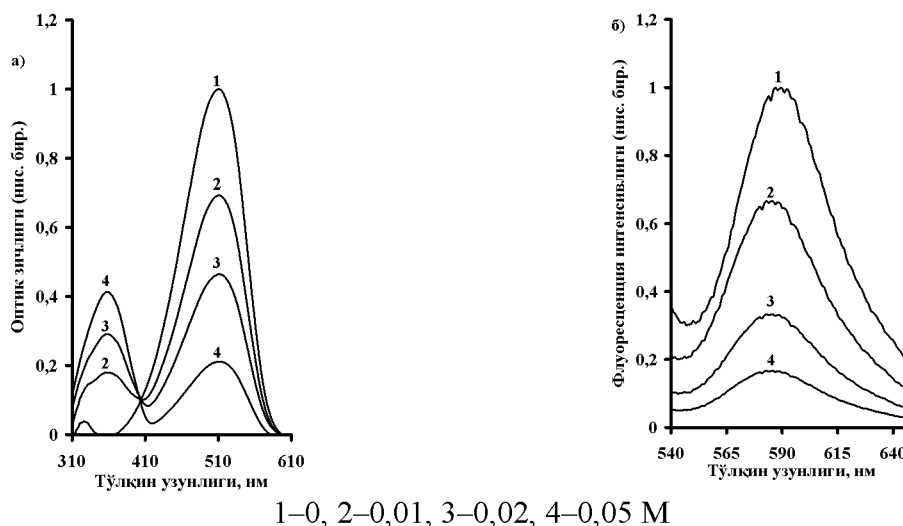


Шуни эътиборга олиш керакки, диоксаннинг ўзи унча турғун бўлмаган модда бўлиб осонлик билан перекислар ҳосил қиладики, улар кучли оксидловчидирлар.



Бу амалга оширилган тажрибаларда ҳам кузатилди, масалан, сув-диоксан эритувчиларда бўёқ молекулаларининг ёруғлик таъсирида бошқа эритувчиларга нисбатан тез рангсизланиши ёки ёруғлик таъсир этмаганда ҳам вақт ўтиши билан эритманинг рангсизланиши (ЭР) вужудга келади (2-жадвал).

Ёруғлик таъсирида ҳосил бўлган радикаллар бўёқ молекулаларининг фаол қисми билан реакцияга киришади, моддадаги боғланишлар бузилади ва бўёқ молекуласида деструкция вужудга келади, бу эса эритманинг рангсизланишига сабаб бўлади. Юқорида сув ва этанолни фотолизини олиб қараганда, ҳар иккала ҳолда ҳам гидроксил гуруҳ ва эркин водород атоми ҳосил бўлади.

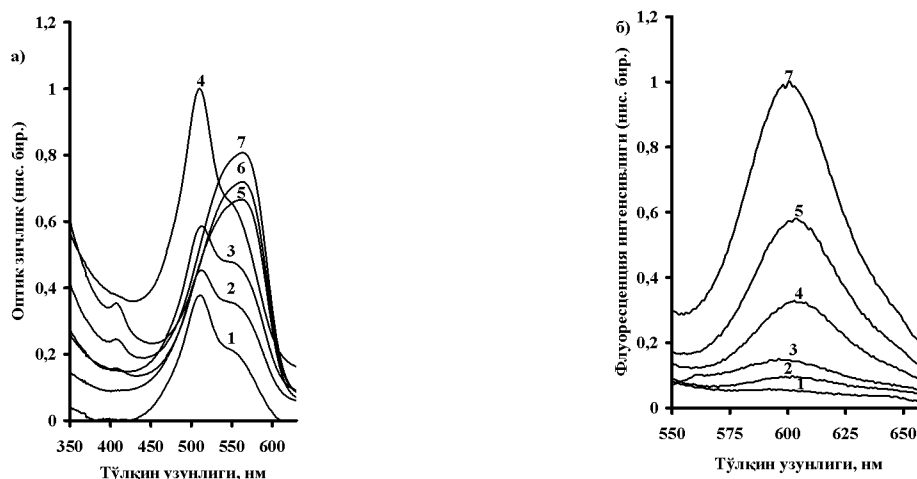


6-расм. 7-бўёқнинг сувли эритмасига ($c=10^{-5}$ М) HCl қўшиб боргандаги ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

Булар бўёқ молекуласининг диметиламин гуруҳи билан таъсирлашади. Шуни эътиборга олиб сувдаги ва сув+этанол эритмаларни ёруғлик билан таъсир қилганда $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм янги ютилиш тасмасини бўёқнинг протонизациялашган шаклига тегишли деб қараш мумкин. Бу тахминни

исботлаш учун сувдаги эритмаларни HCl билан титрланди (6-расм). Ушбу расмдан кўринадик, бўёқ эритмасига HCl қўшган сари 7 бўёқнинг ютилиш тасмаси $\lambda_{\text{макс}}=511$ нм интенсивлиги камайиб, унинг қисқа тўлқин узунлиги томонидан янги ютилиш тасмаси $\lambda_{\text{макс}}=355$ нм пайдо бўлади. HClнинг миқдори оширилганда кузатилган ҳодиса кучаяди. Ютилиш спектридаги $\lambda=403$ нм изобестик нуқта бўёқ молекуласида иккала шакл мавжудлигидан далолат беради. HCl қўшганда флуоресценция спектрида нурланиш интенсивлигининг камайиши кузатилади, бу протонизациялашган шакланинг люминесценция бериш қобилиятига эга эмаслигидан далолат беради. Ёруғлик таъсирида стирил бўёқларининг рангсизланиш табиати тўғрилигини кўйидаги тажриба тасдиқлайди: стирил бўёқларнинг органик эритувчиларда рангсизланмаслиги аввал эритувчини нурлантириб кейин уларда эритма тайёрланганда кузатилади.

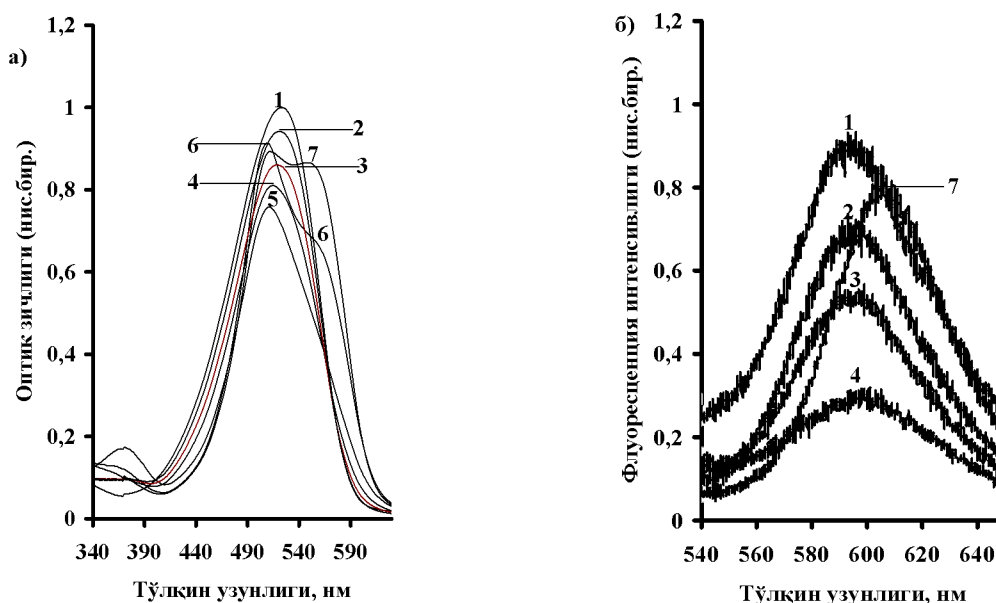
Диссертациянинг тўртинчи боби «Стирил бўёқларнинг биомолекулар билан таъсирлашувини спектроскопик ўрганиш» деб номланган бўлиб, унда стирил бўёқларга қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган. 9, 18, 19, 31 ва 32-бўёқларнинг концентрациялари ўзгармас бўлганда оксилларнинг миқдори ошиб борганда бўёқларнинг мономерларига тегишли бўлган спектрларнинг қисқа тўлқин узунлиги томонидан янги тасма пайдо бўлади $\lambda_{\text{макс}}=410$ нм. Айнан шундай шароитда 5-бўёқ учун мономерлар тасмасига нисбатан $\lambda_{\text{макс}}=512$ нм, катта тўлқин узунлиги томонидан янги тасма $\lambda_{\text{макс}}=566$ нм пайдо бўлади (7а-расм). Эритмада қорамол қон зардобининг ошиши флуоресценция тасмаларининг шаклини сезиларли ўзгартирмайди, аммо мономерларга тегишли тасманинг нурланиш интенсивлиги бир тартибга ошади (7б-расм).



1-0, 2- 5×10^{-7} , 3- 10^{-6} , 4- $2,2 \times 10^{-6}$, 5- 5×10^{-6} , 6- 10^{-5} 7- $2,2 \times 10^{-5}$ М

7-расм. 5-бўёқнинг сувли эритмасида ($c=10^{-5}$ М) қорамол қон зардоби қўшганда ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

Шунга ўхшаган ҳодисалар 2 ва 3-бўёқларнинг ютилиш ва флуоресценция спектрларида ҳам кузатилади. Стирил бўёқларнинг ДНК билан таъсирида ҳам шунга ўхшаш ҳолат кузатилади, энг қизиқ ҳодисалар 3,16 ва 20-бўёқлар учун кузатилади (8-расм).



1-0, 2- 1×10^{-6} , 3- 2×10^{-6} , 4- 4×10^{-6} , 5- 8×10^{-6} , 6- $1,6 \times 10^{-5}$ 7- $3,2 \times 10^{-5}$ M

8-расм. 16-бўёкнинг сувли эритмасига ($c=5,6 \times 10^{-6}$ M) ДНК кўшганда ютилиш (а) ва флуоресценция (б) спектрларининг ўзгариши

Бу расмдан кўрнадики 16-бўёкнинг сувдаги эритмасига ДНКнинг концентрацияси ошиши билан мономерларга тегишли бўлган ютилиш ва флуоресценция спектрларининг интенсивлиги ДНК 8×10^{-6} M гача камайиб боради. Шунга ўхшаш ходисалар 3 ва 20-бўёклар учун ҳам кузатилади. 1, 4, 6-8, 10-15, 17, 21-30, 33-37-бўёкларнинг сувдаги эритмаларида қорамол қон зардоби ва ДНК кўшганда ютилиш ва флуоресценция спектрларида сезиларли ўзгариш кузатилмайди, озгина батаҳром ёки гипсохром силжишлар кузатилади ва флуоресценция интенсивликлари 2 дан 255 мартагача ошади (3 ва 4-жадваллар).

Ютилиш ва флуоресценция спектрларида кузатилган ходисалар стирил бўёкларини қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсири натижасидир. Бўёк молекулаларининг қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсири микдорий жиҳатдан боғланиш доимийси (K) ва боғланиш жойи (N) билан аниқланади (3 ва 4-жадваллар). 2-4, 6-8, 10, 11, 13, 34 ва 37-бўёкларнинг боғланиш доимийликлари қийматларининг катталиги бўёкнинг оксил билан таъсирини аниқловчи факторлари бўёк молекулаларининг тузилиши ҳамда оксиллар боғланиш марказларининг ўзларига хослигидадир.

Маълумки, оксилларнинг биринчи ва иккинчи доменидаги манфий зарядлари глобуланинг ичида, мусбат зарядлари эса глобуланинг ташқарида бўлади. Бўёклар қорамол қон зардоби гидрофоб таъсир ва электростатик таъсири орқали боғланиш ҳосил қилиши мумкин. Қорамол қон зардобининг фаол гуруҳлари гидрофоб соҳалар билан ўраб олинган бўлиб, улар бўёк молекулалари билан таъсирлашиш зарядлари томонидан бўёк молекулаларининг тортилишини кучайтиради.

**Ўрганилган бўёкларнинг қорамол қон зардоби (ҚҚЗ)
билан боғланиш параметрлари**

Бўёк	Концентрация, М		К, М ⁻¹	N	I _{ҚҚЗ} /I _{сув}
	Бўёк	ҚҚЗ			
1	2,5×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	3,8×10 ³	15,0	1,30
2	2,5×10 ⁻⁵	4,4×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁴	0,11	20,6
3	1,0×10 ⁻⁵	4,1×10 ⁻⁵	6,0×10 ⁵	0,40	11,9
4	2,5×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁵	5,45	5,20
5	2,0×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁵	8,2×10 ²	55,0	44,7
6	1,0×10 ⁻⁵	6,5×10 ⁻⁵	7,6×10 ⁵	0,30	6,20
7	2,5×10 ⁻⁵	4,6×10 ⁻⁶	4,8×10 ⁵	6,00	3,5
8	1,0×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	3,5×10 ⁵	0,50	1,1
9	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	5,8×10 ²	14,0	2,1
10	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	8,0×10 ⁵	1,50	4,1
11	5,0×10 ⁻⁶	1,2×10 ⁻⁵	8,6×10 ⁴	0,58	3,6
12	1,0×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	1,1×10 ³	4,70	2,5
13	1,0×10 ⁻⁵	3,2×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁴	0,60	4,2
14	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	2,4×10 ⁵	3,80	3,1
15	1,0×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁻⁶	3,9×10 ⁴	1,30	1,4
16	5,0×10 ⁻⁶	2,4×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁴	0,70	4,6
17	1,0×10 ⁻⁵	5,1×10 ⁻⁶	7,6×10 ⁵	2,70	2,3
18	2,0×10 ⁻⁵	4,5×10 ⁻⁵	2,0×10 ⁴	0,90	54,0
19	2,0×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	4,0×10 ⁵	0,60	55,0
20	1,0×10 ⁻⁵	2,6×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁵	0,10	5,1
21	2,5×10 ⁻⁵	4,4×10 ⁻⁵	5,7×10 ⁴	1,40	9,2
22	2,2×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	7,7×10 ⁴	1,30	11,3
23	1,5×10 ⁻⁵	3,8×10 ⁻⁵	8,4×10 ⁴	1,40	13,7
24	2,2×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁴	1,10	3,1
25	1,0×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻⁵	1,5×10 ⁴	1,70	6,4
26	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁴	3,70	6,3
27	5,0×10 ⁻⁶	4,8×10 ⁻⁵	4,0×10 ⁵	0,02	6,6
28	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	9,5×10 ⁵	1,50	14,0
29	2,0×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁴	0,89	12,0
30	1,0×10 ⁻⁵	1,6×10 ⁻⁶	1,1×10 ⁶	4,30	21,6
31	5,0×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁵	1,10	27,3
32	5,0×10 ⁻⁵	3,3×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁵	1,70	18,6
33	1,0×10 ⁻⁵	3,3×10 ⁻⁵	1,4×10 ⁵	0,61	25,8
34	2,0×10 ⁻⁵	3,8×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁵	0,91	2,7
35	1,0×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	3,9×10 ⁴	0,60	3,0
36	5,0×10 ⁻⁵	5,0×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁵	0,40	2,6
37	2,0×10 ⁻⁵	6,2×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁵	2,60	3,9
535/635	2,0×10 ⁻⁵	6,2×10 ⁻⁶	5,8×10 ⁵	0,20	10,2

Ўрганилган бўёқларнинг ДНК билан боғланиш параметрлари

Бўёк	Концентрация, М		K, М ⁻¹	N	$\frac{I_{\text{ДНК}}}{I_{\text{суе}}}$
	Бўёк	ДНК			
3	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^2$	3,90	5,4
7	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^3$	13,8	6,9
9	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^4$	0,56	1,0
16	$5,0 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^3$	4,60	1,0
18	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^3$	2,90	6,4
20	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^3$	26,3	2,5
27	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^4$	0,40	9,5
28	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^5$	0,62	13,4
29	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^4$	0,73	112
30	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^5$	1,30	5,7
31	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^4$	0,38	225
32	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^5$	0,30	20
33	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^4$	1,87	1,0
36	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^6$	0,62	28,7
37	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^5$	0,04	3,3
535/635	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^5$	0,03	2,1

Бундан ташқари **2, 3, 8, 14, 34** ва **35**-бўёқлар молекулаларининг структурасида манфий зарядланган кислород атомлари бўлиб, улар ҳам бўёқ молекуласи билан қорамол қон зардоби ўртасидаги таъсирни кучайтиради. **5, 9** ва **12**-бўёқларнинг оксил билан боғланиш доимийсининг кичиклиги, бўёқ молекулаларининг ўзига хос тузилишига боғлиқ. **9**-бўёқ молекуласи структурасига толуидин, **12**-бўёқда придиниум гуруҳи киритилиши ва **5**-бўёқда метил группаси ўрнида кислороднинг киритилиши бўёқнинг қорамол қон зардоби билан таъсирга кучли тўсқинлик қилади. ларининг тортилишини кучайтиради. Бундан ташқари **2, 3, 8, 14, 34** ва **35**-бўёқлар молекулаларининг структурасида манфий зарядланган кислород атомлари бўлиб, улар ҳам бўёқ молекуласи билан қорамол қон зардоби ўртасидаги таъсирни кучайтиради. **5, 9** ва **12**-бўёқларнинг оксил билан боғланиш доимийсининг кичиклиги, бўёқ молекулаларининг ўзига хос тузилишига боғлиқ. **9**-бўёқ молекуласи структурасига толуидин, **12**-бўёқда придиниум гуруҳи киритилиши ва **5**-бўёқда метил группаси ўрнида кислороднинг киритилиши бўёқнинг қорамол қон зардоби билан таъсирга кучли тўсқинлик қилади. Шунинг учун тахмин қилиш мумкинки, оксил билан боғланиш электростатик тортиш билан манфий зарядланган, яъни кислород атоми, триметиламин гуруҳидаги азот атоми билан ва оксилнинг сиртидаги мусбат зарядланган глобула билан вужудга келади. Бўёқ молекуласи билан боғланишни мусбат зарядланган оксил сиртида ҳосил қиладиган қорамол қон зардобидан фарқли ўлароқ, ДНК бўёқ молекуласи билан қуйидаги уч йўл

орқали боғланиш ҳосил қилиши мумкин: интеркаляция боғланиш, нуклеин кислоталарининг бороздкаси билан боғланиш ва 4-жадвалдан кўринадики, **27-бўёқ**нинг ҳосилалари: **28-33** ва **36, 37-бўёқ**лар катта боғланиш доимийсига **3, 16, 20-бўёқ**лар кичик боғланиш доимийсига эга. **27, 28, 36** ва **37-бўёқ**лари ясси гетероциклик тузилишга эга, шулар орқали ДНК текисликлари орасида саф тортадилар ва нуклеин кислоталарнинг тузилиши ўзгаради, натижада ДНКнинг иккита спиралининг ўзгаришига, унинг эгилувчанлиги ўзгаришига олиб келади.

Интеркаляция жараёнидан бошқа, яъни тегишли тузилишга эга бўлган молекулалар ДНКнинг ташки қисмига келиб бирикиши мумкин, бунда гидрофоб таъсири натижасида бир нечта структуравий қатламлар ҳосил бўлади, булар флуоресценция интенсивлигини оширади. **27, 28, 36** ва **37-бўёқ**лари ДНКнинг иккита спирали билан боғланиши электростатик таъсири натижасида вужудга келади, чунки бу бўёқ молекулалари катион шаклида, ДНК молекулалари ўз табиатига кўра полианиондир.

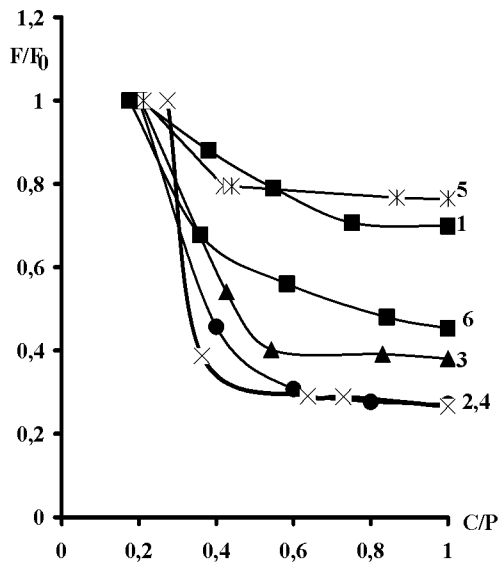
3, 16, 18 ва **20-бўёқ**ларнинг боғланиш доимийси қийматининг кичиклигини учинчи тип таъсир билан тушунтириш мумкин, бунда бўёқ молекулаларининг нуклеин кислоталарнинг сиртида тўпланиши люминесценция бермайдиган агрегатларнинг ҳосил бўлиши ва мос равишда флуоресценция нурланиш интенсивлигининг камайишига олиб келади.

Тузилишида полиметин занжир бўлган бўёқларда гетероцикллар бирига нисбатан етарли масофада жойлашган. Бу эса хромофорларнинг айланишига ва мос равишда компланарлигининг ўзгаришига ва цис-транс изомеризациянинг вужудга келишига олиб келади. Хромофорлар ўртасидаги боғланиш унча мустаҳкам бўлмаганлиги сабабли, улар қорамол қон зардоби ва ДНК билан боғланиш ҳосил қилганда цис-транс изомеризация камайди, бу эса флуоресценция нурланиши интенсивлигининг ошишига олиб келади.

Бўёқлар зонд сифатида ишлатилганда бўёқ оксилнинг тузилишини бузмаслиги муҳимдир. Шунинг учун оксил билан бўёқнинг концентрацияларини танлаш муҳим аҳамият касб этади. Шу мақсадда флуоресценция интенсивлигининг оксил концентрациясининг бўёқ концентрациясига бўлган нисбатига боғлиқлиги ўрганилди. Мисол тариқасида 9-расмда флуоресценция интенсивликлар нисбати (F/F_0) бўёқ молекулалари концентрациясининг оксил концентрациясига нисбатига боғлиқлик графиги келтирилган (C/P). **7, 10, 13, 15** ва **16-бўёқ**лар оксил билан боғланиш ҳосил қилганда флуоресценция интенсивлигини (F/F_0) мос равишда 3,5; 4,1; 4,2; 3,1; 1,4 ва 4,6 мартага оширади, бу бўёқ билан оксил концентрациялари тенг бўлган пайтда (C/P) ва 1:5 бўлганда (9-расм, 1-3, 5, 6 чизик), **14** 1:2,5 бўлганда 3,1 мартага ошади (9-расм, 4-чизик). **31** ва **32-бўёқ**лар ДНК билан 1:5 боғланиш ҳосил қилганда флуоресценция нурланиши мос равишда 5 ва 20 мартаба ошади (10-расм, 1,2-чизик), **3, 7, 16, 20, 27** ва **28** бўёқлар эса 1:2,5 (10-расм, 3-8 чизик) флуоресценция нурланиш интенсивликлари тақрибан 10 мартага ошади.

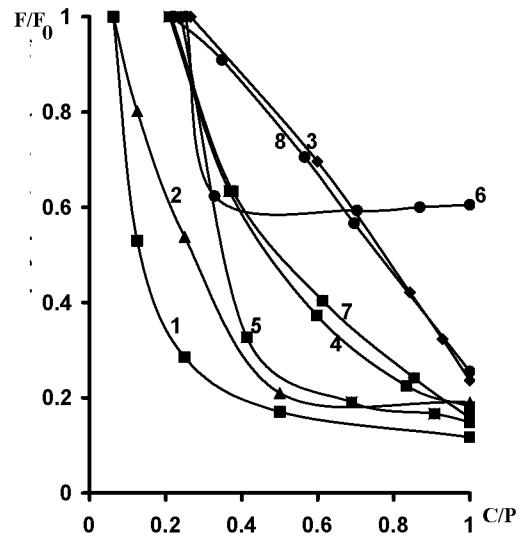
Бўёқ концентрациясининг янада ошиши флуоресценция интенсивлигининг камайишига олиб келади. Таъкидлаш лозимки, **7** ва **20-**

бўёқлар учун флуоресценция интенсивлиги бўёқ концентрациясининг ДНК концентрацияси нисбатига қараб қизиқли равишда қайтадан кузатилади.



1-7, 2-10, 3-13, 4-14, 5-15, 6-16

9-расм. Флуоресценция нисбий интенсивлигининг сувда бўёқ концентрациясининг қорамол қон зардоби концентрациясига нисбатан боғлиқлиги

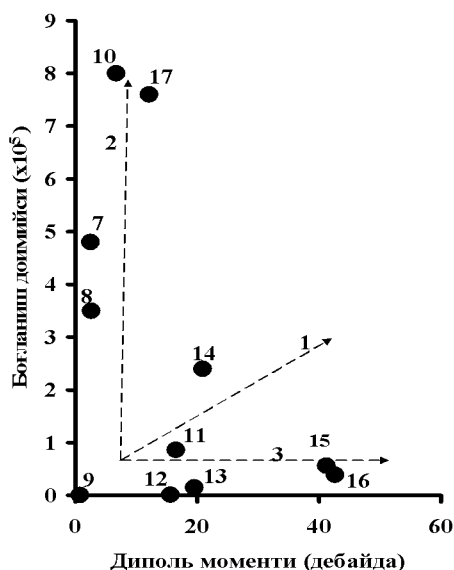


1-31, 2-32, 3-7, 4-27, 5-16, 6-3, 7-28, 8-20

10-расм. Флуоресценция нисбий интенсивлигининг сувда бўёқ концентрациясининг ДНК концентрациясига нисбатан боғлиқлиги

Бу ҳодисани флуоресценциянинг статик сўниши, яъни бўёқ билан қорамол қон зардоби ва ДНК ўртасида асосий ҳолатда флуоресценция бермайдиган комплекснинг ҳосил бўлиши ёки концентрациянинг ошиши, бўёқ молекулаларининг эритувчи ёрдамида ўзаро агрегацияланиши билан тушунтириш мумкин. Бўёқнинг катта концентрациялари комплексларнинг кўпроқ ҳосил бўлишига олиб келиб, қорамол қон зардоби ва ДНК билан боғланишини қайтадан кузатилади, бу эса тажрибада кузатилади. Бўёқ молекулаларининг агрегация жараёнида ҳамда бўёқ молекулаларининг қорамол қон зардоби ва ДНК билан таъсирида электростатик кучлар муҳим аҳамиятга эга. 11-расмда 7 бўёқ ва унинг ҳосиллари 8-17 моддалар учун боғланиш доимийликлари билан молекуланинг дипол моменти орасидаги боғлиқлик графиги келтирилган. Расмдан кўринадикки, бўёқнинг қорамол қон зардоби билан боғланиш параметри билан молекуланинг тузилиши ва унинг электростатик майдони ўртасида корреляция мавжуд. 9, 11 ва 14-бўёқлар (1-стрелка) ва 9, 8, 7, 17 ва 10-бўёқлар учун ҳам (2-стрелка) боғланиш параметрининг ўсиши бўёқ билан қорамол қон зардоби ўртасидаги электростатик тортиш кучидан ташқари яна гидрофоб таъсир муҳим роль ўйнаганлигини кўрсатади. Флуоресценция нурланишининг ошиши ва спектрининг гипсохром силжиши флуорофорнинг оксил билан боғланиши натижасида унинг гидрофоб соҳага тушиб қолганлигидан далолат беради. Флуоресценция нурланишининг ошиши ва спектрининг гипсохром силжиши

флуорофорнинг оксил билан боғланиши натижасида унинг гидрофоб соҳага тушиб қолганлигидан далолат беради.



11–расм. Қорамол қон зардоби билан бўёқ молекулалари орасидаги боғланиш доимийсининг молекула дипол моментига боғлиқлиги

9, 11, ва 14-бўёқларни оксил билан боғланишининг кучайиши бўёқнинг заряди ва асосий ҳолатдаги дипол momenti билан корреляциясида кузатилади. 7 ва 8-бўёқларни қорамол қон зардоби билан боғланиш параметрининг ошиши кўпроқ гидрофоб таъсир натижасида юзага келади, 10 ва 17-бўёқлар учун молекулалар зарядларининг йиғиндисига боғлиқ. 16-бўёқда триметиламин гуруҳида занжирнинг камайиши бўёқнинг яна қаттиқроқ конформацияга олиб келади, шунинг учун ҳам флуоресценция нурланиши 15-бўёққа нисбатан 3 мартага ошади. 11-расм 3-стрелка кўрсатадики, 16, 19, 20, 22 ва 23-бўёқлар қаторида бўёқ молекулаларининг электростатик майдони ошиб боради, буларда боғланиш доимийликлар 19, 20, 22 ва 23-бўёқлар учун бир-бирига яқин. Шунга ўхшаган ҳол, яъни боғланиш доимийсининг молекуланинг дипол моментига қараб ўзгариши 1-6, 18-33-бўёқлар учун ҳам кузатилади.

Диссертациянинг «Госсиполни аниқлайдиган оптик усуллар» деб номланган бешинчи бобида родамин бўёқлари молекулалари билан госсипол ўртасида турли жинсли агрегат ҳосил бўлиш шароитлари аниқланган. Ютилиш ва флуоресценция спектрлари бўйича олинган натижалар асосида ҳамда рентгенструктуравий таҳлил асосида пахта ёғи таркибидаги госсиполни 0,01% ва ундан юқори бўлган концентрациясини кўз билан аниқлашнинг тезкор усули ишлаб чиқилди. Таҳлил қилинган пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлаш учун унга тенг миқдорда родамин бўёғининг рангсиз шакли – индикатор солинади. Агар пахта ёғида госсипол бўлмаса, индикатор ранги ўзгармайди, агар госсипол бўлса индикатор у билан таъсир қилади ва рангли шаклга ўтади. Госсиполнинг миқдорига қараб индикаторнинг ранги оч пуштидан тўқ қизилгача ўзгаради. Мазкур ишларнинг мантиқий давоми сифатида госсипол миқдорини ўлчайдиган янги қурилма яратилди. Миқдорий усул концентрацияси аниқ бўлган бир нечта

эталон намуналарни тайёрлашни уз ичига олади, намуналар кюветага солиниб ёруғлик манбаи ва фотоқабул қилгич ўртасида жойлаштирилади, унинг ранги таҳлил қилинаётган индикаторнинг ранги билан солиштирилади ва госсипол концентрацияси аниқланади. Эталон намуналар хотирали электрон қурилмаларда фотоқабул қилгичларда ҳосил бўлган фототокнинг катталиги орқали тестдан ўтказилади, кўрилаётган намунадаги госсиполнинг концентрацияси рақамли индикатордаги кўрсаткич билан солиштирилиб аниқланади.

ХУЛОСА

Стирил бўёқлари ва уларга турдош бўлган моддалар эритмаларидаги фотофизик ва фотохимёвий жараёнларни тадқиқ қилиш асосида қуйидаги хулосалар қилинди:

1. Янги стирил бўёқларнинг (26 та) сувда ва бинар эритувчиларида сув-этанол, сув-ДМФ ва сув-диоксанда электрон ютилиш ва флуоресценция спектрлари ўрганилди. Танланган бўёқ молекулаларининг эритувчи молекулалари билан, эриган модда молекулаларининг эритувчи иштрокида ва иштрокисиз, ўзаро таъсир жараёнлари ўрганилди. Мономер шаклидаги молекулалар учун қуйидагилар ҳисобланди: экстинкция коэффициенти (ϵ), осциллятор кучи (f_e), ўйғонган ҳолат яшаш вақти (τ), флуоресценциянинг квант чиқиши (B), соф электрон ўтиш частотаси (ν_{0-0}) ва Стокс силжиш катталиги (SS).

2. Сувли эритмаларда **1, 3, 4, 6-13, 15-17** ва **22**-бўёқлар концентрациянинг ошиши билан люминесценция бермайдиган агрегатлар ҳосил қилишлари ўрнатилди ва сувли эритмадан сув-этанол, сув-ДМФ, бинар эритувчиларга ўтганда ўрганилган моддаларнинг ютилиш ва флуоресценция спектрларида батохром ёки гипсохром силжишлари кузатилди, бу ходисалар бўёқ молекулаларининг сольват қобилини ўзгариши билан тушунтирилди. Сувли эритмадан сув-диоксан эритмасига ўтганда **5, 14, 18-21** ва **23-25**-бўёқлари люминесценция бермайдиган Н-агрегатлар ҳосил қилишлари ўрганилди.

3. Квант-химёвий усуллар билан янги стирил бўёқларнинг атомларида зарядларнинг тақсимланиши ва молекулаларининг дипол моментлари ҳамда электрон ўтишлар табиати ўрнатилди. **1, 3, 4, 6-13, 15-17, 22**-бўёқлар димерлар ҳосил қилишга ва **5, 14, 18-21, 23-25**-бўёқлар агрегатлар ҳосил қилишга мойилликлари аниқланди.

4. **1-26**-бўёқларининг сув-ДМФ ва сув-диоксан эритмаларини ёруғлик билан нурлантирганда электрон спектрларининг шакли доимий қолиб, ютилиш ва флуоресценция бериш қобилияти камаяди. Шу шароитда сув ва сув-этанол эритмаларида янги ютилиш тасмаси $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм кузатилади ва тасманинг интенсивлиги экспозиция вақтининг ошиши билан ортиб боради. Бу ходиса бўёқ молекулаларининг протонизациялашган шаклининг ҳосил бўлиши билан тушунтирилди.

5. **9, 10, 19, 31, 32**-бўёқларнинг доимий концентрацияларида қорамол

қон зардобы микдорининг ошиши бўёқ молекулаларининг мономерларига тегишли бўлган тасманинг қисқа тўлқин узунлиги томонидан, **2, 3** ва **5-бўёқларда** эса катта тўлқин узунлиги томонидан янги тасма пайдо бўлишига олиб келиши аниқланди.

6, 3, 16 ва **20-бўёқларнинг** эритмаларида ДНК микдорининг оша бориши билан электрон спектрларининг интенсивлиги камайиб, ютилиш тасмасининг катта тўлқин узунлиги томонидан янги ютилиш тасмаси кузатилди. Флуоресценция спектрининг 15 нм батохром силжиши ва нурланиш интенсивлигининг 3 мартагача ошиши кузатилди. **1, 4, 6-8, 10-15, 17, 21-30, 33-37-бўёқларнинг** сувли эритмаларига қорамол қон зардобы ва ДНК кўшганда ютилиш ва флуоресценция спектрлар доимий қолади, батохром ёки гипсохром силжишлар кузатилади. Бу ҳолларда флуоресценция спектрларининг интенсивликлари 2–225 мартагача ошади.

8. Мономер шаклдаги бўёқ молекулаларининг қорамол қон зардобы ва ДНК билан боғланиш ҳосил қилган ҳоллари учун асосий спектрал-люминесцент ва биофизик параметрлар: боғланиш доимийси (K) ва боғланиш жойи (N) аниқланди. Бўёқ молекулалари ДНК билан таъсири нуклеин кислоталарининг бороздкаси билан боғланиш натижасида вужудга келиши ўрнатилди. Бу ерда боғланган бўёқ молекулалари ДНК жуфтлари орасида жойлашади. Қорамол қон зардобы ва ДНК билан бўёқ молекулалари орасидаги электростатик тортиш билан бирга гидрофоб таъсир ҳам муҳим роль ўйнайди.

9. Пахта ёғи таркибидаги госсиполни аниқлайдиган янги тезкор оптик усул ишлаб чиқилди: яратилган рангсиз эритма-индикатор ранги госсиполнинг концентрациясига қараб оч пуштидан тўқ қизилгача ўзгаради.

10. Пахта ёғи таркибидаги госсипол микдорини ўлчайдиган мўжазгина оддий курилма яратилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.FM/Т.34.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ,
ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КУРТАЛИЕВ ЭЛЬДАР НУРИЕВИЧ

**ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ**

01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ (DSc) ДИССЕРТАЦИИ
ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ НАУКАМ**

ТАШКЕНТ – 2017

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017.2.DSc/FM49.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.fti-kengash.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net.uz).

Научный консультант: **Низомов Негмат Низомович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Нематов Шерзод Каландарович**
доктор физико-математических наук

Азаматов Закиржан Тохирович
доктор физико-математических наук

Семенов Денис Иванович
доктор физико-математических наук

Ведущая организация: **Национальный университет Узбекистана**

Защита состоится «_____» _____ 2017 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 при Физико-техническом институте, Институте ионно-плазменных и лазерных технологий и Самаркандском государственном университете по адресу: 100084, г.Ташкент, ул. Бодомзор йули, 26. Тел./Факс: (+99871) 235-42-91, e-mail: lutp@uzsci.net.

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Физико-технического института за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ по адресу: 100084, г.Ташкент, ул. Бодомзор йули, 26. Тел./Факс: (+99871) 235-30-41.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2017 г.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2017 г.)

С.Л. Лутпуллаев

Председатель Научного совета по присуждению
ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

А.В. Каримов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению
ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

С.А.Бахрамов

Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире в интенсивно развивающемся направлении фотоники исследования по физическим и химическим свойствам органических материалов являются одним из перспективных. В этом аспекте взаимодействие молекул органических красителей в растворах, пленках и полимерных матрицах, фотофизические и фотохимические свойства органических красителей, а также изучение механизмов их взаимодействия с растворителями и биологическими объектами, развитие спектроскопических и люминесцентных методов является одним из актуальных направлений.

В годы независимости учеными нашей страны особое внимание обращено на исследования спектроскопических проявлений агрегации молекул, закономерностям образования агрегатов состоящих из молекул одного и того же и различных веществ в растворах, полимерных матрицах и пленках, в частности, получение новой информации о строении образующихся межмолекулярных комплексов в воде и растворителях различной природы, установлению связи люминесцентной способности агрегированных молекул с их структурой достигнуты существенные успехи.

На основе Стратегии действий дальнейшего развития Республики Узбекистан поиск новых спектроскопических и люминесцентных методов изучения фотофизических и фотохимических свойств органических красителей позволит разработать устройства нового назначения, что является определенным вкладом для локализации устройств используемых в медицине и биологических объектах.

В настоящее время в мире синтез новых органических красителей с заданными спектрально-флуоресцентными характеристиками позволяет повысить чувствительность флуорофора к малейшим изменениям свойств окружения. В этом аспекте целевые научные исследования, в том числе, реализация приведенных ниже направлений: изучение влияния концентрации, природы растворителя и светового облучения на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства стироловых красителей; изучение процессов агрегации молекул стироловых красителей непосредственно между собой и с участием молекул растворителя; определение распределения зарядов на атомах, дипольных моментов с помощью квантово-химического расчета и выяснение природы электронных переходов для стироловых красителей; изучение процессов образования комплексов межмолекулярного взаимодействия новых стироловых красителей и родственных им соединений с молекулами бычьего сывороточного альбумина и ДНК; разработка рекомендаций по применению изученных соединений в качестве флуоресцентных зондов и меток в медицине и биологии; разработка нового оптического экспресс-метода и приборов для количественного измерения госсипола в составе хлопкового масла в определенной степени указывают на перспективность темы данной диссертации.

Настоящая диссертация в определенной степени соответствует задачам, указанных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-№1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011–2015 годах» от 15 декабря 2010 года и №-ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также другим нормативно-правовым документам, принятым в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации¹. В области фотоники по фундаментальным и прикладным исследованиям ведущими научными центрами и университетами, в том числе, институте флуоресценции (Балтимор, США) Регенбургском университете (Германия), а также в Софийском университете (Болгария), Московском, Киевском и Белорусском государственных университетах проводятся исследования по физике и спектроскопии межмолекулярного взаимодействия органических красителей в растворах, пленках и полимерных матрицах, а также по взаимодействию органических красителей с нуклеиновыми кислотами.

В мире по изучению фотофизических и фотохимических свойств органических красителей различных классов решены ряд научных задач, в том числе, в Принстонском университете (США), Государственном оптическом институте (Россия) и учёными Московского государственного университета (Россия) разработана флуоресцентная методология, выполнен ряд исследований по изучению взаимодействия различных классов органических красителей с ионами редкоземельных элементов, образованию комплексов, обладающих новыми фотофизическими и фотохимическими характеристиками, фирмой IBM (США) ведутся интенсивные работы по разработке рентгеновских лазеров на основе органических красителей, в Самаркандском государственном университете (Узбекистан) ведутся исследования по изучению межмолекулярных взаимодействий органических красителей в растворах, пленках и полимерных матрицах.

В настоящее время во многих странах мира в перспективных направлениях, в частности, в медицине, биологии, нанотехнологиях, молекулярной электронике и фотонике проводятся научно-исследовательские работы по физико-химическим и оптическим свойствам

¹ Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе: Tatikolov A.S. Polimethine dyes as spectral-fluorescent probes for biomacromolecules. J.Photochem Photobiol C: Photochemistry reviews. 2012. V.13, #1. – pp.55-90; Deligeorgiev T. et al. Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years. Coloration Technology. 2010 V.126, № 2. pp. 55–80; Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. – Киев: Наукова думка, 2005 – 296 с.; Низомов Н. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках. – Самарканд: Зарафшон, 1997. и из других литературных источников.

органических красителей, обладающих большим потенциалом их использования.

Степень изученности проблемы. В настоящее время ведущими учеными мира проведены исследования по фотофизическим и фотохимическим характеристикам различных классов органических красителей с наночастицами металлов и биологически активными веществами в растворах, пленках и полимерных матрицах, в том числе, американским ученым К.Геддесом из Института флуоресценции исследовано взаимодействие флуорофоров с наночастицами металлов. Установлено, что образование комплекса флуорофоров–металл увеличивает интенсивность флуоресценции и фотостабильность раствора. Немецким ученым О.Вольфбайсом из Регенсбургского университета разработаны сверхчувствительные химические сенсоры и датчики на основе органических красителей и их комплексов с биомакромолекулами.

Украинскими учеными А.А.Ищенко, Н.А.Давиденко и Н.Г.Кувшинским из Института органической химии Национальной академии наук Украины обобщены общие закономерности, связывающие спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей с их строением и природой среды, в том числе и полимерной матрицы. Рассмотрено влияние длины полиметиновой цепи, строения гетероостатков, природы заместителей, структурной жесткости, электронной асимметрии, взаимодействия хромофоров, строения ионных пар и их агрегатов на их свойства. Проанализированы электронные процессы в зависимости от химического строения красителей в неупорядоченных органических твердых телах.

Учеными Института биохимической физики (Россия) А.С.Татиколовым и Софийского университета (Болгария) Т.Делигеоргиевым ведутся исследования по не ковалентным взаимодействиям органических красителей с нуклеиновыми кислотами и белками, а также их прикладному применению в медицине и биологии в качестве биомаркеров в оптических носителях информации, в качестве сенсориализаторов в солнечных элементах.

Учеными из Узбекистана, в частности Н.Низомовым на основе спектроскопического проявления агрегированных молекул проведена их классификация; изложены основные закономерности образования люминесцирующих агрегатов, состоящих из молекул одного и различных веществ в растворах, полимерных матрицах и пленках; рассмотрена связь люминесцентной способности агрегированных молекул с их структурой и составом.

Из литературного обзора видно, что имеющиеся сведения о стироловых красителях носят крайне разрозненный характер. Недостаточно информации, посвященной: систематическому изучению зависимости спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств стироловых красителей и родственных им соединений от их структурных особенностей, природы заместителей и красителя. Имеется мало работ, посвященных влиянию природы растворителя, светового облучения; процессов межмолекулярных

взаимодействий, в частности, агрегации молекул-мономеров и молекул-мономеров ковалентно связанных между собой – гомодимеров; взаимодействию молекул красителей между собой с/без участия молекул растворителя, а также с биологическими макромолекулами, которые на сегодня являются актуальными и имеют научно-практическое значение.

Связь темы диссертации с научными исследованиями высшего учебного заведения, в которой выполнена диссертационная работа. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета по темам: «Разработка безопасных фотохимических двухфотонно-возбуждаемых флуоресцентных зондов для обнаружения и создания изображения биологических объектов» (грант U3104u, УНТЦ, 2005–2008); программы «EcoNet» «Ингибирование экспрессии фактора роста IGF-1 и его рецептора модифицированными флуоресцентными нуклеиновыми кислотами» (Франция, 2008); Государственной научно-технической программы Республики Узбекистан: ФА–А6–Т156 «Разработка метода экспресс-анализа содержания госсипола и его производных в хлопковом масле» (2009–2011); ФА–А4–Т120 «Разработка портативного прибора для экспресс-анализа содержания госсипола и его производных в хлопковом масле, жмыхе и шротах» (2012–2014); А–4–4 «Разработка новых флуоресцентных зондов на основе натуральных пищевых красителей и витаминов для медицины и биологии» (2015–2017).

Цель исследования изучение механизмов формирования спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств новых стироловых красителей² и родственных им соединений при взаимодействии с растворителями различной природы и биологическими объектами.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи исследования:**

изучить влияние концентрации, природы растворителя и светового облучения на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства новых стироловых красителей;

изучить процессы агрегации молекул стироловых красителей непосредственно между собой и с участием молекул растворителя;

определить распределение зарядов на атомах, дипольных моментов с помощью квантово-химического расчета и выяснить природу электронных переходов для стироловых красителей;

изучить процессы межмолекулярного взаимодействия и образование комплексов, новых стироловых красителей и родственных им соединений с бычьим сывороточным альбумином и ДНК;

разработать рекомендации по применению изученных соединений в качестве флуоресцентных зондов и меток в медицине и биологии;

разработать новый оптический экспресс-метод и портативный прибор для количественного измерения госсипола в составе хлопкового масла.

² Исследуемые в диссертационной работе соединения были синтезированы в Институте молекулярной биологии и генетики НАН Украины и любезно предоставлены д.х.н. С.Н.Ярмолоком, которому автор выражает глубокую благодарность.

Объектом исследования явились 26 новых стирлиловых красителей и 11 известных родственных им соединений³, бычий сывороточный альбумин и ДНК, родамин С, родамин S, госсипол.

Предметом исследования являются закономерности связи спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств с особенностями электронного строения стирлиловых красителей и природа их электронно-возбужденного состояния; процессы межмолекулярных взаимодействий, происходящих в растворах изученных соединений.

Методы исследования. В диссертации применялись методы адсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, квантово-химическое моделирование.

Научная новизна исследования заключается в следующих результатах:

изучено влияние структуры, природы заместителей и растворителя, концентрации красителя и светового облучения на спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики новых 26 стирлиловых красителей.

определены основные спектрально-люминесцентные характеристики и биофизические параметры для мономерных молекул изученных красителей при связывании с бычьим сывороточным альбумином и ДНК;

установлены спектроскопические проявления процессов межмолекулярных взаимодействий, происходящие в растворах молекул-мономеров и гомодимеров изученных соединений, между собой с/без участия молекул растворителя, а также с молекулами бычьего сывороточного альбумина и ДНК;

на основе экспериментальных данных и квантово-химических расчетов установлено: распределение зарядов на атомах, дипольные моменты и природа электронных переходов молекул стирлиловых красителей, а также корреляция спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств с строением стирлиловых красителей и природой электронных переходов;

разработаны и предложены рекомендации по применению стирлиловых красителей в качестве флуоресцентных зондов в медицине и биологии;

разработан новый оптический экспресс метод определения госсипола в составе хлопкового масла, заключающийся в изменении цвета бесцветного раствора-индикатора от светло-розового до ярко-красного в зависимости от концентрации госсипола в хлопковом масле;

разработан портативный прибор, позволяющий измерить количество госсипола в хлопковом масле.

Практические результаты исследований заключаются в разработке нового оптического метода и создании портативного прибора, позволяющего количественно измерить наличие госсипола в составе хлопкового масла.

³ Для удобства изложения в тексте диссертации и автореферата названия изученных стирлиловых красителей приведены арабскими цифрами: 1–Sbo; 2–Dbo-10; 3–Tol-6; 4–Sil; 5–Dil-10; 6–S-3; 7–Sbt; 8–S-5; 9–S-6; 10–S-12; 11–S-20; 12–S-34; 13–S-36; 14–S-38; 15–D-165; 16–D-166; 17–D-174; 18–Dbt-5; 19–Dbt-10; 20–D-179; 21–D-180; 22–D-181; 23–D-182; 24–D-183; 25–S-37; 26–S-39; 27–F; 28–S-33; 29–Dst-5; 30–Dst-10; 31–Tol-3; 32–S-13; 33–D-184; 34–S-44; 35–S-49; 36–Cyan 40; 37–TO.

Достоверность результатов исследований подтверждается совпадением полученных экспериментальных результатов с теоретическими данными, применением современных подходов и методов в процессе исследования, внутренним единством, использованием современных измерительных аппаратур, а также надежным неоднократным методом обработки результатов измерений.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в углублении знаний о фотофизических и фотохимических процессах происходящих в растворах органических красителей.

Практическая ценность работы заключается в том, что изученные красители и родственные им соединения могут быть использованы в качестве флуоресцентных зондов в медицине и биологии, а также для целенаправленного синтеза новых органических красителей с заданными спектрально-флуоресцентными характеристиками.

Внедрение результатов исследований. На основе результатов изучения механизмов формирования спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств стироловых красителей и родственных им соединений:

по определению содержания свободного госсипола в хлопковом масле получен патент Республики Узбекистан на изобретение («Способ определения количественного содержания свободного госсипола в хлопковом масле» UZ IAP 04694 от 30.11.2010 г.). Использование предложенного способа и портативного прибора позволило упростить процесс определения госсипола и сократить время регистрации на порядок;

новые органические люминофоры с заданными спектрально-люминесцентными характеристиками и фотохимическими свойствами использованы в Институте молекулярной биологии и генетики Национальной академии наук Украины в качестве флуоресцентных метчиков и зондов для детекции белков и нуклеиновых кислот (справка № 109/293-04 от 24 марта 2016 года). Применение полученных результатов позволило создать новые метчики и зонды, обладающие на два порядка большим значением квантового выхода и фотостабильностью;

новые органические люминофоры, обладающие спектрами поглощения и флуоресценции в красной и ближней инфракрасной области, использованы в медико-биологических исследованиях и клинической диагностике в Государственном научном учреждении «Научно-технологический концерн «Институт монокристаллов». (справка № 118/003-05 Национальной академии наук Украины от от 2 мая 2016 года). Применение полученных результатов позволило создать новые метчики и зонды, имеющие в два раза большее значение коэффициента экстинкции.

Апробация работы. Результаты данного исследования были доложены и апробированы на 14 международных и 6 республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 42 научные работы, из них 1 патент на изобретение, 21 статья в журналах

рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемой литературы, списка опубликованных работ и двух приложений. Работа содержит 200 страниц машинописного текста, 43 рисунка и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объект, предмет и методы исследования, изложена научная новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность результатов, приведены краткие сведения о внедрении результатов, апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе **«Межмолекулярные взаимодействия в растворах органических красителей и их спектроскопическое проявление»** приводится краткий литературный обзор по спектроскопическому исследованию процессов межмолекулярных взаимодействий, происходящих в растворах стироловых красителей и родственных им соединений, образованию агрегатов между молекулами органических красителей, изучению взаимодействия органических красителей с биологическими объектами и изучению влияния светового облучения на спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики растворов органических красителей. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе **«Техника и методика эксперимента»** описаны экспериментальные установки, использованные в работе. Кратко описана методика квантово-химических расчетов. Обосновывается выбор объектов исследования, приводятся структурные формулы и названия изученных красителей (рис.1), некоторые параметры использованных растворителей. Изложена методика приготовления растворов, обработки экспериментальных результатов, расчета спектрально-люминесцентных характеристик и параметров связывания красителей с биообъектами.

В третьей главе **«Спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики стироловых красителей и родственных им соединений в растворах»** диссертации приведены результаты исследования по влиянию концентрации раствора, природы растворителя и светового облучения на спектрально-люминесцентные характеристики стироловых красителей.

Впервые изучено влияние концентрации на спектрально-люминесцентные характеристики стироловых красителей **1-26** в воде. Экспериментальные результаты указывают на то, что в воде в интервале концентраций 10^{-6} - 10^{-5} М форма спектров поглощения и флуоресценции у всех изученных красителей остается постоянной и молекулы красителей **1-26** находятся в мономерной форме.

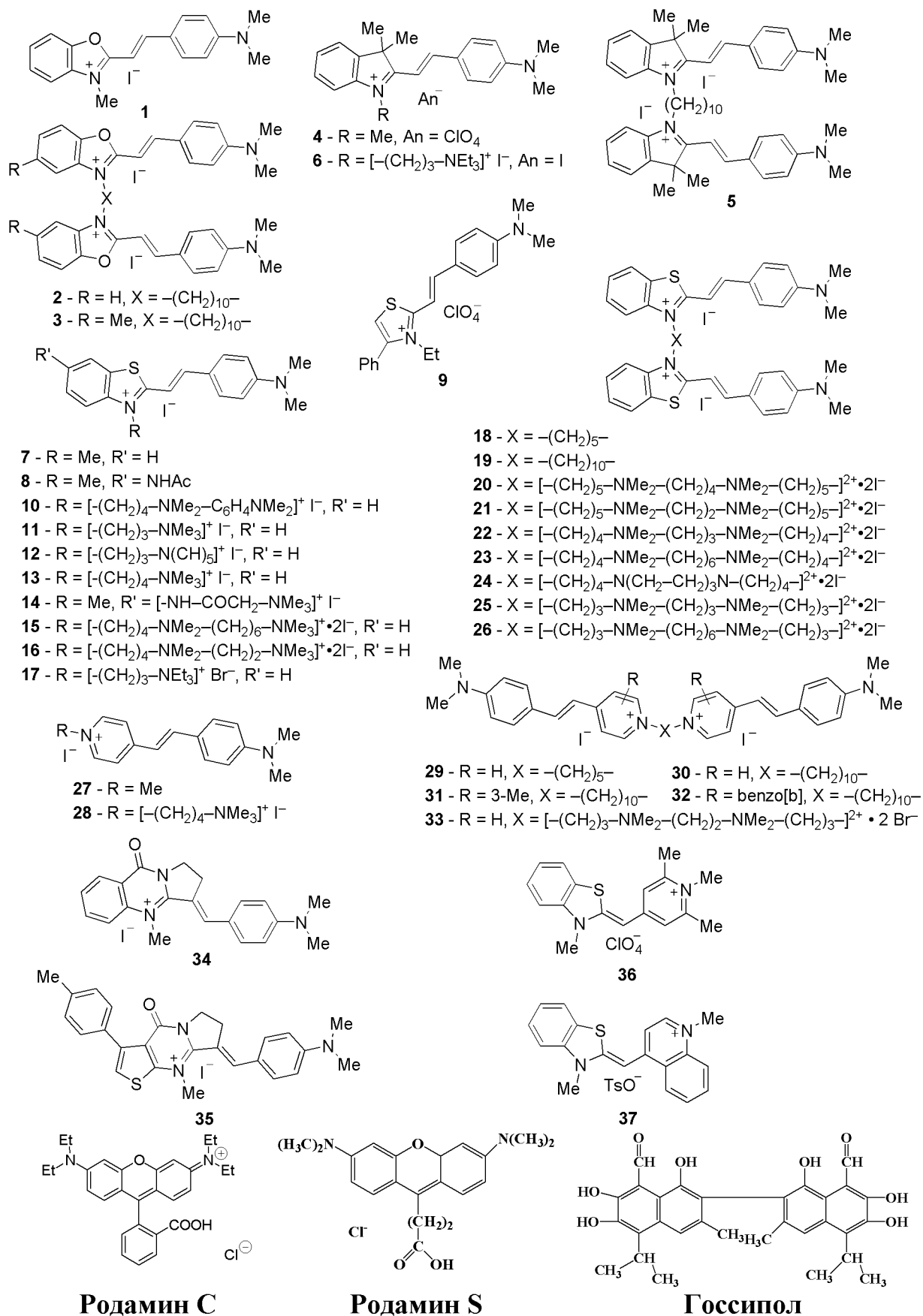


Рис.1. Структурные формулы изученных соединений

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных красителей водных растворов в отсутствии и в присутствии бычьего сывороточного альбумина (БСА) и ДНК⁴

Краситель	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{погл.}}$, (нм)	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}}$, (нм)	ϵ , ($\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$)	f	τ , (нс)	ν_{0-0} (см^{-1})	SS (см^{-1})
1	488	556	37400	0,77	5,0	18870	2506
1+БСА	488	553	33900	0,72	5,4	18900	2408
2	467	570	9700	0,12	0,3	19490	3869
2+БСА	512	552	5400	0,10	0,5	18520	3160
3	466	553	25800	0,40	8,8	19270	3376
3+БСА	505	560	11100	0,23	8,0	17540	1944
3+ДНК	464	566	16500	0,25	5,6	18940	3883
4	535	596	21300	0,45	0,1	17100	1910
4+БСА	535	600	20000	0,41	0,2	17180	2024
5	512	600	6000	0,08	0,5	17580	2865
5+БСА	566	600	11250	0,30	0,1	17000	1032
6	561	600	58100	0,81	6,3	17210	1160
6+БСА	564	598	55300	1,0	4,7	17180	1008
7	511	596	23500	0,27	0,1	17480	2790
7+БСА	512	598	19200	0,33	0,2	17500	2808
7+ДНК	511	597	17400	0,36	0,2	17490	2819
8	513	589	47700	0,90	4,7	17820	2515
8+БСА	508	582	40800	0,84	4,8	17850	2502
9	469	584	6100	0,15	0,2	18350	4198
9+БСА	461	572	9600	0,40	0,04	18870	4209
9+ДНК	468	582	6200	0,16	0,2	18390	4185
10	529	598	9000	0,15	0,3	17450	2181
10+БСА	528	594	9500	0,18	0,24	17640	2104
11	531	600	48400	0,80	4,6	17730	2165
11+БСА	533	591	51800	0,97	3,4	17820	1841
12	533	599	50500	0,87	5,3	17360	2067
12+БСА	533	595	50500	0,95	4,8	17390	1955
13	522	597	38600	0,69	6,5	17540	2406
13+БСА	522	593	35100	0,77	5,9	17600	2293
14	523	598	32400	0,62	7,2	17510	2398
14+БСА	509	591	27900	0,65	6,4	17640	2725
15	523	604	49300	0,95	4,6	17330	2564
5+БСА	520	602	41800	0,99	4,4	17290	2619
16	524	598	51900	0,93	4,6	17530	2361
16+БСА	519	593	47600	0,98	3,8	17590	2404
16+ДНК	551	607	45500	0,96	4,2	17610	1674
17	527	598	59000	0,94	3,7	17470	2252
17+БСА	531	602	49200	0,99	3,1	17710	2221
18	502	596	12300	0,23	0,2	17450	3141

⁴ Спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики красителей 27-37 были изучены в работе Рахимова Ш.И. «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства гомодимеров стирильных красителей и родственных соединений в растворах». Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Самарканд: СамГУ, 2012. – 109 с. Однако в ней не изучалось взаимодействие красителей с бычьим сывороточным альбумином и ДНК. Для сравнения и обобщения происходящих процессов межмолекулярных взаимодействий с биомакромолекулами, в табл. 1 приводятся спектрально-люминесцентные характеристики и этих красителей.

Продолжение таблицы 1

18+БСА	505	586	41200	0,55	0,1	17480	2737
18+ДНК	493	599	22100	0,41	0,2	17420	3589
19	489	588	3900	0,06	0,6	18830	3443
19+БСА	494	591	21600	0,19	1,7	17540	3322
20	491	596	76000	0,12	3,3	17420	3837
20+БСА	495	590	58500	0,15	2,6	17480	3252
20+ДНК	508	608	57100	0,17	2,4	17210	3237
21	495	597	30000	0,33	0,1	17760	3451
21+БСА	498	594	20400	0,36	0,1	19050	3245
22	495	598	70000	0,92	4,3	17750	3479
22+БСА	496	600	24000	0,42	8,8	17730	3494
23	490	597	27500	0,21	0,1	17660	3657
23+БСА	498	594	19800	0,29	0,1	17890	3245
24	518	594	4200	0,10	0,4	17510	2582
24+БСА	488	589	7300	0,27	0,1	17790	3514
25	503	600	49000	0,73	5,6	17540	3214
25+БСА	507	599	72900	0,97	2,7	17480	3029
26	497	598	43900	0,06	6,6	17760	3398
26+БСА	501	600	38500	0,08	5,1	17450	3293
27	448	604	29000	0,85	3,8	19190	5765
27+БСА	446	598	35200	0,93	2,9	20140	5700
27+ДНК	452	605	31400	0,90	3,1	19280	5594
28	461	615	29400	0,78	4,7	18420	5431
28+БСА	460	567	36300	0,96	2,3	18900	4100
28+ДНК	481	608	28200	0,92	4,1	18100	4342
29	460	613	8000	0,20	0,2	18180	5425
29+БСА	457	581	9000	0,33	0,1	18420	4670
29+ДНК	480	602	8800	0,94	3,6	18540	4222
30	460	610	31500	0,62	5,5	18170	5345
30+БСА	470	582	33400	0,74	5,7	18360	4094
30+ДНК	482	594	3400	0,83	5,9	18070	3955
31	462	607	2000	0,10	0,5	18760	5170
31+БСА	471	579	7000	0,30	0,2	18310	3960
31+ДНК	475	600	8400	0,22	0,1	17950	4385
32	534	572	2200	0,05	0,8	17600	1244
32+БСА	545	640/680	6100	0,22	0,3	16050	2723/3642
32+ДНК	542	640/687	2500	0,15	0,5	16180	2825/3894
33	475	621	46200	0,92	2,9	17700	4949
33+БСА	475	593	51900	0,94	2,1	17990	4190
33+ДНК	479	620	41000	0,95	3,0	17510	4747
34	490	579	10300	0,19	0,2	18800	3262
34+БСА	489	578	15400	0,28	0,1	18810	3148
35	487	574	15300	0,25	1,5	18800	3196
35+БСА	488	576	22000	0,36	0,1	18780	3130
36	435	-	58600	0,95	3,3	-	-
36+БСА	435	476	51400	0,87	2,7	21830	1980
36+ДНК	442	480	47000	0,92	3,0	21600	1791
37	502	545	59000	0,99	4,2	18870	1571
37+БСА	508	533/636	45000	0,90	3,7	19000	923
37+ДНК	510	535/635	51700	0,85	3,4	18970	916

Для них, были рассчитаны основные спектрально-люминесцентные характеристики: коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), время жизни возбужденного состояния (τ), квантовый выход флуоресценции (B), частота 0-0 перехода (ν_{0-0}) и величина стоксового сдвига (SS) (табл. 1). Квантовый выход водных растворов изученных красителей очень низкий и составляет примерно $0,01 \div 0,02\%$.

Установлено, что по мере увеличения концентрации у красителей **2**, **5**, **6**, **9**, **10**, **19**, **23** и **24** форма и интенсивность спектров поглощения остается постоянной, для красителей **3**, **4**, **18**, **20**, **21**, **25**, **26** в спектрах поглощения происходит падение интенсивности поглощения. У красителей **1**, **7**, **8**, **11–17**, и **22** в воде, начиная с концентрации 10^{-4} М, наблюдается новая полоса, расположенная со стороны коротких длин волн (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что по мере увеличения концентрации красителя **22**, в спектре поглощения происходит небольшое падение интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}}=495$ нм, относящейся к мономерной форме красителя **22** и появлению полосы с $\lambda_{\text{макс}}=473$ нм (рис. 2а, кривая 3).

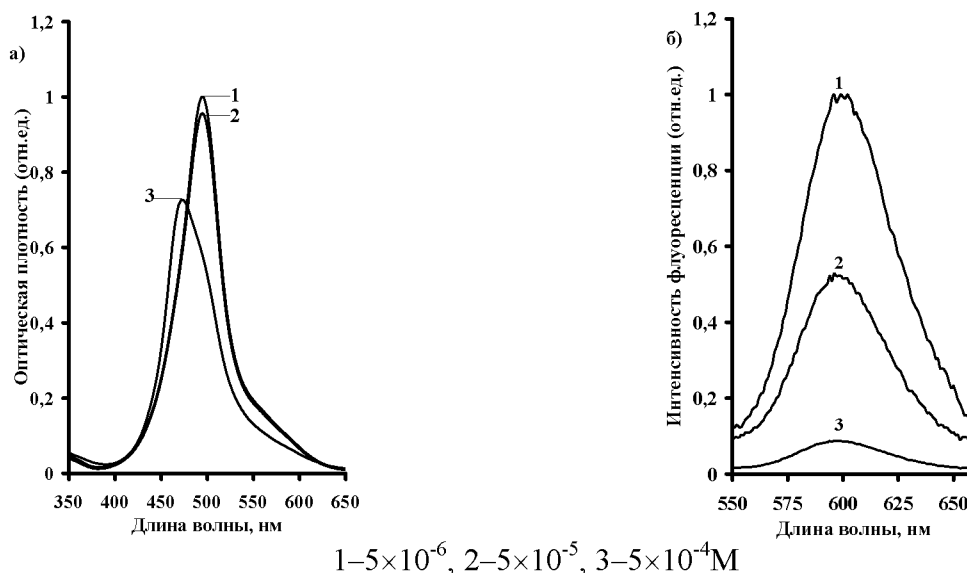


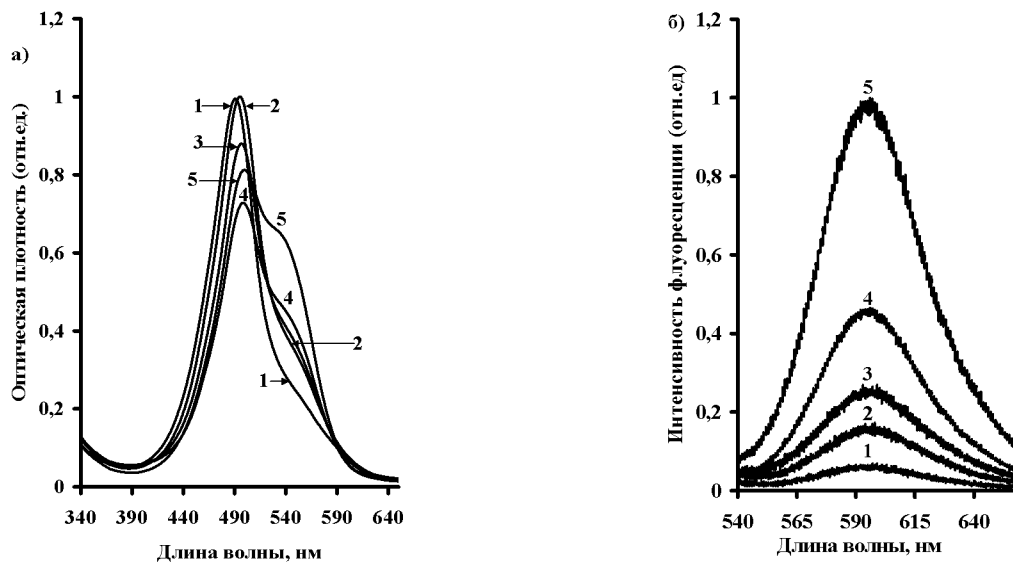
Рис. 2. Концентрационная зависимость спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 22 в воде

При этом в спектрах флуоресценции по мере увеличения концентрации для перечисленных выше красителей происходит концентрационное тушение люминесценции. Наблюдаемые спектральные изменения в электронных спектрах водных растворов изученных красителей объясняются образованием не люминесцирующих димеров молекул красителей при помощи молекул растворителя за счет образования водородной связи.

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных красителей зависят не только от их структуры и концентрации, но и от природы используемого растворителя. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры поглощения и флуоресценции красителя **20** при добавлении в водный раствор различных количеств этанола. Из рис. 3а видно, что при переходе от водного раствора к водно–этанольному максимум спектра поглощения красителя **20** bathochромно смещается (рис. 3, кривая 2).

Дальнейшее увеличение количества этанола приводит к усилению этого явления, интенсивность поглощения при этом спадает примерно на 10%. При соотношении 50%воды+50%этанола появляется и развивается новая полоса с максимумом $\lambda_{\text{макс}}=541\text{нм}$ (рис. 3а, кривая 4), которая становится более ярко выраженной при соотношении 2%воды+98%этанола (рис. 3а, кривая 5).

При этом форма спектра флуоресценции остается постоянной, а интенсивность свечения увеличивается в 15 раз. Аналогичная картина наблюдается в бинарной смеси вода–этанол и вода–диметилформамид (ДМФ) и для

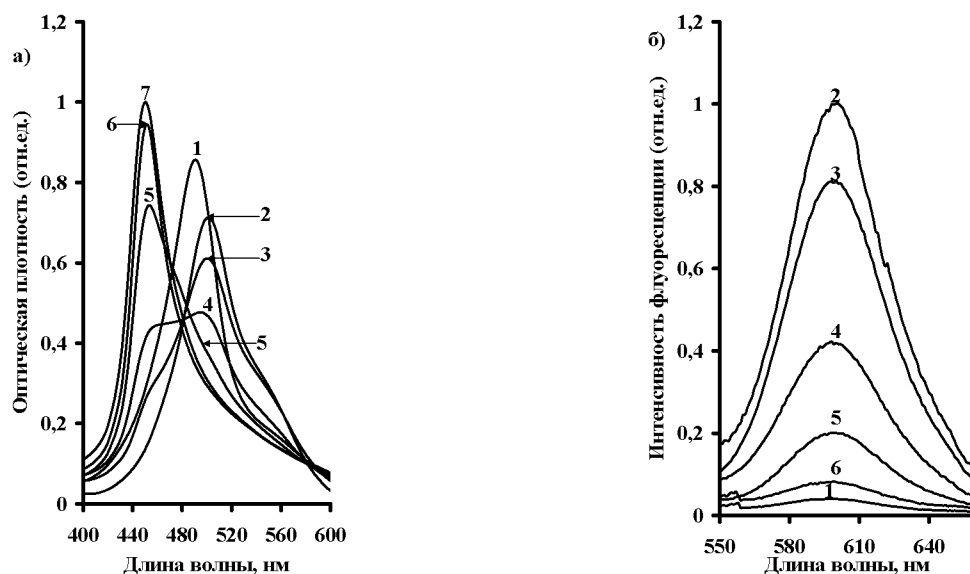


1–водный раствор, 2–30%, 3–40%, 4–50%, 5–98% этанола
Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 20 ($c=3,8 \times 10^{-6}\text{М}$) по мере добавления этанола

других изученных красителей. Такое изменение спектров поглощения и флуоресценции объясняется сольватохромией – изменением сольватных оболочек окружающих молекулы красителей, которое обусловлено универсальными и специфическими взаимодействиями молекул красителей с молекулами растворителя. В спектрах поглощения и флуоресценции при переходе от водных растворов к растворам бинарного растворителя вода–диоксан у красителей **21–26** наблюдается другая картина. В качестве примера на рис. 4 приведены спектры поглощения и флуоресценции водного раствора красителя **23** ($c=7,2 \times 10^{-6}\text{М}$) по мере добавления диоксана. Содержание объемной доли диоксана вплоть до 90% не приводит к существенным изменениям в спектрах поглощения. Начиная с бинарной смеси 9%воды+91%диоксана наблюдается bathochromное смещение на 11нм. Дальнейшее увеличение содержания диоксана (8%воды+92%диоксана) приводит к появлению коротковолновой полосы с $\lambda_{\text{макс}}=457\text{нм}$, одновременно наблюдается падение интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}}=502\text{нм}$ (рис. 4, кривая 4) относительно к полосе мономерных молекул.

При объемной доле диоксана в 93% полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=502\text{нм}$ исчезает и наблюдается коротковолновая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=453\text{нм}$. Увеличение количества диоксана приводит к уменьшению интенсивности полосы

флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}}=592\text{нм}$. Аналогичная картина при переходе от водного к водно-диоксановым растворам происходит и для красителей **22**, **24** и **25**. Наблюдаемые явления в спектрах поглощения и флуоресценции можно объяснить тем, что при малой доли диоксана в растворе наблюдаются процессы сольватации, которые приводят к батахромным сдвигам спектров поглощения и увеличению интенсивности свечения флуоресценции, как в описанном случае с бинарными смесями вода–этанол и вода–ДМФ.



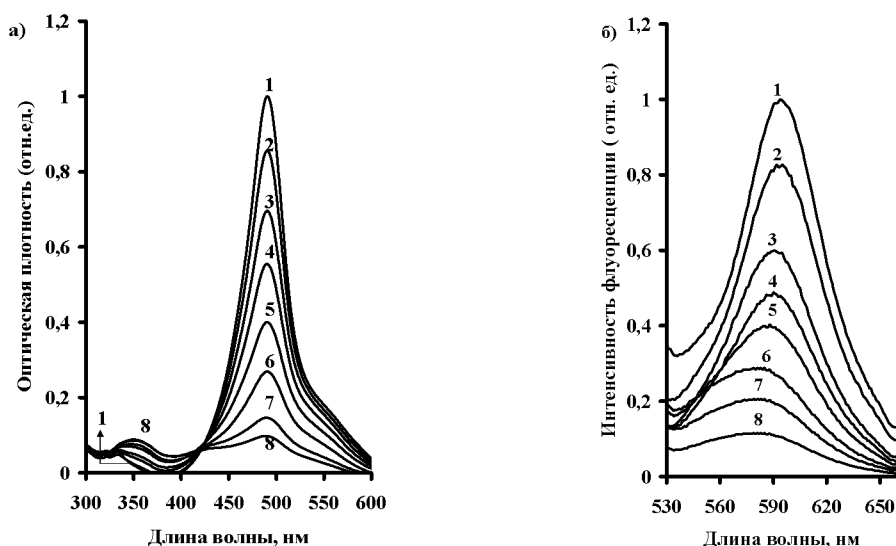
1–водный раствор, 2–90%, 3–91%, 4–92%, 5–93%, 6–95%, 7–98% диоксана

Рис.4. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 23 ($c=7,2 \times 10^{-6}\text{M}$) по мере добавления диоксана

Сольватация приводит к образованию ионных агрегатов по схеме: $\text{K}^+\text{A}^- \dots \text{K}^+\text{A}^- \dots \text{K}^+\text{A}^-$ разделенных растворителем. В этом случае катион фактически окружен молекулами растворителя и заметно отделен от аниона. Дальнейшее увеличение количества диоксана в растворе приводит к тому, что образовавшиеся ионные агрегаты объединяются в нелюминесцирующий Н-агрегат. Наблюдаемые спектральные изменения при агрегации стироловых красителей объяснены на основании экситонной теории А.С.Давыдова. Проведенный квантово-химический расчет молекулярного строения изученных стироловых красителей показывает, что красители **1**, **3**, **4**, **6-13**, **15-17** и **22** имеют склонность к образованию димеров. В то время как красители **5**, **14**, **18-21** и **23-25** практически не проявляют способности к образованию димеров, а склоны к образованию агрегатов.

Изучение фотостабильности растворов выбранных красителей показало, что по мере светового облучения растворов бинарных смесей: вода–ДМФ и вода–диоксан наблюдается уменьшение интенсивности основной полосы поглощения и свечения флуоресценции. При этом заметных изменений в форме спектров не происходит, т.е. происходит процесс обесцвечивания растворов красителей. В спектрах поглощения водных растворов и бинарной смеси вода–этанол по мере облучения интенсивность длинноволновой полосы поглощения уменьшается, а со стороны коротких длин волн

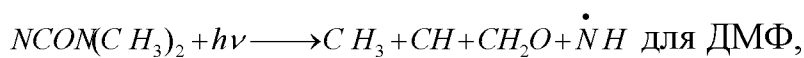
появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм, интенсивность которой возрастает с увеличением времени экспозиции растворов (рис. 5). При этом форма спектров флуоресценции остается постоянной, происходит уменьшение интенсивности свечения и гипсохромное смещение примерно на $7\div 12$ нм. Аналогичные явления происходят в спектрах поглощения и флуоресценции для красителей 18–21, 24–26 при световом облучении их водных растворов и бинарной смеси вода+этанол.



1–0, 2–120, 3–300, 4–600, 5–1020, 6–1740, 7–2460, 8–3000 секунд

Рис. 5. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя 23 в воде ($c=7,2 \times 10^{-6}$ М) по мере светового облучения

Время экспозиции необходимое для обесцвечивания растворов зависит от структуры красителя и природы растворителя (таблица 2). Природу процесса фотообесцвечивания изученных растворов, можно объяснить тем, что сначала под действием кванта света происходит фоторазложение молекул растворителя. Фотолит использованных растворителей происходит по следующей схеме:



Следует принимать во внимание, что сам диоксан является неустойчивым соединением и может легко образовывать перекиси, которые являются сильными окислителями:



что подтверждает ускоренная кинетика и темновое обесцвечивание (ТО) водно-диоксановых растворов изученных красителей по сравнению с другими растворами бинарных растворителей (табл. 2).

Таблица 2

Время светового облучения необходимое для фотообесцвечивания растворов изученных красителей ($c=10^{-5}$ М) (в секундах)

Краситель	вода	2%вода+ 98% этанол	2%вода+ 98% ДМФ	2%вода+ 98% диоксана
1	3600	2400	900	ТО
2	8700	5400	2700	ТО
3	3000	ТО	1300	ТО
4	9000	16200	4500	3900
5	7200	15300	4200	ТО
6	5400	3600	ТО	ТО
7	1800	5400	4200	ТО
8	5700	стабильный	11400	8100
9	6000	стабильный	стабильный	3000
10	8700	10800	11400	11400
11	7200	10200	6600	10200
12	3000	4800	4700	ТО
13	4200	8400	4200	4500
14	8700	12600	12600	9000
15	3500	6200	2300	5800
16	3000	6600	1800	6420
17	3800	6900	5400	7600
18	4800	22800	22800	4200
19	1500	7200	4800	ТО
20	4200	6300	1200	4500
21	13200	11400	3900	13800
22	5400	12600	4200	9600
23	3000	19200	7200	7600
24	3900	11400	4500	7200
25	6900	7200	3600	ТО
26	6600	6600	3300	ТО

Далее образовавшиеся радикалы взаимодействует с активной частью молекул красителя, при этом цепь сопряжения молекул красителя нарушается, что и приводит к деструкции красителя и обесцвечиванию раствора. Из приведенной схемы для фотолиза видно, что в случае воды и этанола образуется гидроокси-группа и свободный атом водорода, которые могут взаимодействовать с диметиламиной группой красителей. Поэтому можно предположить, что полоса с $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм, относится к протонированной форме красителей. Для проверки этого предположения были проведено титрование водных растворов изученных соединений соляной кислотой (HCl) (рис. 6). Добавление HCl приводит к тому, что интенсивность полосы поглощения красителя 7 с максимумом $\lambda_{\text{макс}}=511$ нм постепенно падает и в коротковолновой области появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=355$ нм. Увеличение количества HCl приводит к усилению наблюдаемого явления.

Изобестическая точка с $\lambda_{\text{макс}}=403$ нм в спектре поглощения свидетельствует о равновесии этих форм. В спектрах флуоресценции при добавлении HCl наблюдается падение интенсивности свечения. Это

свидетельствует о том, что протонированная форма не обладает люминесцентной способностью. Аналогичная картина в спектрах поглощения и флуоресценции происходит для красителей **3** и **20**. Предложенный механизм процесса фоторазложения изученных красителей в органических растворителях подтверждает следующий экспериментальный факт: отсутствие процесса фотодеструкции изученных красителей при их растворении в органических растворителях и появление этого явления при растворении этих же красителей в предварительно облученном растворителе.

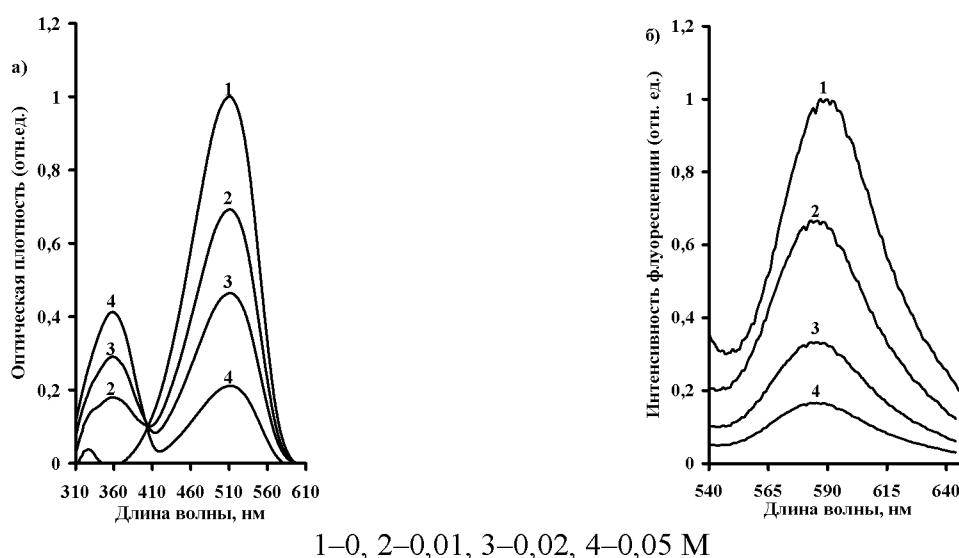


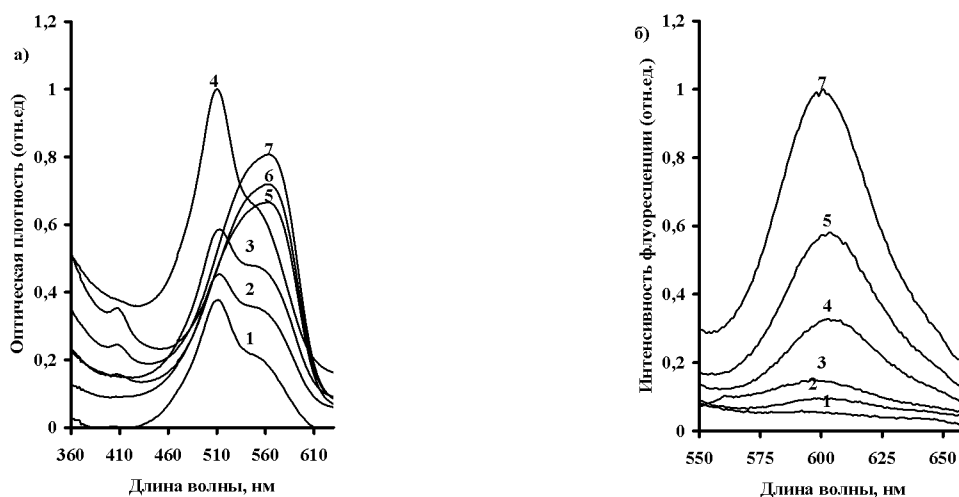
Рис. 6. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя **7** в воде ($c=10^{-5}$ М) по мере добавления HCl

В четвертой главе «Спектроскопическое изучение взаимодействия стироловых красителей с биологическими макромолекулами» приведены результаты спектроскопического исследования взаимодействия стироловых красителей с бычьим сывороточным альбумином и ДНК.

Для красителей **9**, **18**, **19**, **31**, **32** постепенное увеличение количества бычьего сывороточного альбумина в растворе при постоянной концентрации красителя приводит к появлению новой полосы со стороны коротких длин волн с $\lambda_{\text{макс}}=410$ нм.

В этих же условиях для красителей **5**, наряду с полосой поглощения мономеров с $\lambda_{\text{макс}}=512$ нм, появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=566$ нм (рис. 7а). Форма и положение полос в спектрах флуоресценции красителя **5** заметно не меняется, но интенсивность полосы мономеров возрастает на порядок (рис. 7б). Аналогичные явления наблюдаются в спектрах поглощения и флуоресценции красителей **2** и **3**.

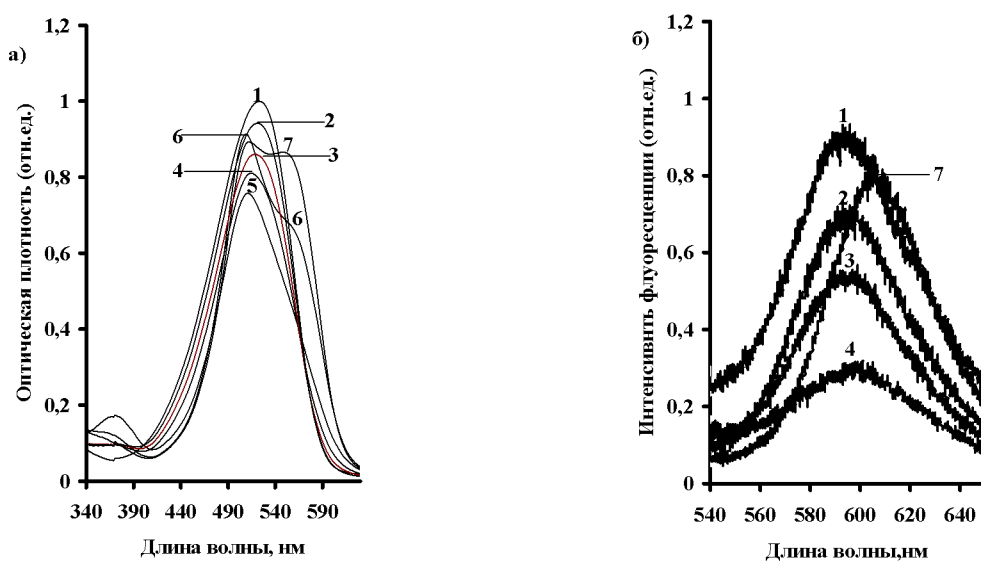
При взаимодействии стироловых красителей с ДНК наблюдаются схожие явления, как и в случае с бычьим сывороточным альбумином. Наиболее интересные явления происходят для красителей **3**, **16** и **20** (рис. 8).



1–0, 2– 5×10^{-7} , 3– 10^{-6} , 4– $2,2 \times 10^{-6}$, 5– 5×10^{-6} , 6– 10^{-5} 7– $2,2 \times 10^{-5}$ М

Рис. 7. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водных растворов красителя 5 ($c=10^{-5}$ М) при добавлении бычьего сывороточного альбумина

Из рис.8 видно, что с увеличением концентрации ДНК в водном растворе красителя 16 интенсивность полосы поглощения и флуоресценции уменьшается до концентрации 8×10^{-6} М. Начиная с концентрации $1,6 \times 10^{-5}$ М, в спектре поглощения наблюдается новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=552$ нм. При этом в спектре флуоресценции происходит bathochromное смещение на 15 нм и рост интенсивности свечения в 3 раза.



1–0, 2– 1×10^{-6} , 3– 2×10^{-6} , 4– 4×10^{-6} , 5– 8×10^{-6} , 6– $1,6 \times 10^{-5}$ 7– $3,2 \times 10^{-5}$ М

Рис. 8. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водных растворов красителя 16 ($c=5,6 \times 10^{-6}$ М) при добавлении ДНК

Для красителей 1, 4, 6–8, 10–15, 17, 21–30, 33–37 форма спектров поглощения и флуоресценции водных растворов красителей в присутствии бычьего сывороточного альбумина и ДНК остается постоянной, наблюдаются bathochromные и гипсохромные сдвиги. При этом интенсивность флуоресценции резко возрастает от 2 до 225 раз (табл. 3 и 4). Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции являются следствием

взаимодействия молекул стироловых красителей с бычьим сывороточным альбумином и ДНК.

Количественной мерой взаимодействия молекул красителей с биомакромолекулами служат параметры связывания: константа связывания (K) и число мест связывания (N) (табл. 3 и 4). Большие значения константы связывания у красителей **2–4**, **6–8**, **10**, **11**, **13–34**, **36** и **37** можно объяснить тем что, при взаимодействии красителя с белком определяющими факторами являются структура молекул красителя и особенность расположения связывающих центров бычьего сывороточного альбумина. Известно, что отрицательно заряженные группы первого и второго доменов бычьего сывороточного альбумина находятся внутри глобулы, тогда как положительно заряженные на поверхности глобулы.

Связывание красителей с бычьим сывороточным альбумином может происходить как за счет гидрофобного, так и путем электростатического взаимодействия. Активные группы бычьего сывороточного альбумина, окруженные гидрофобными областями, формируют участки связывания, способные к взаимодействию с молекулами красителя. Включение в структуру молекул красителей **6**, **10**, **11**, **13**, **15–17**, **28**, различных эффекторных групп увеличивает отрицательный заряд триметиламиной части красителя, что усиливает притяжение молекул красителя с положительно заряженными участками бычьего сывороточного альбумина. Кроме того, в структуре **2**, **3**, **8**, **14**, **34** и **35** также имеются отрицательно заряженные атомы кислорода, способствующие более сильному взаимодействию красителя с бычьим сывороточным альбумином. Малое значение константы связывания красителя **5**, **9** и **12** можно объяснить структурными особенностями красителя. Введение толуидина в структуру красителя **9**, пиридиiniumной группы у красителя **12** и метильных групп у красителя **5** препятствует взаимодействию с бычьим сывороточным альбумином. Поэтому можно предположить, что связывание с бычьим сывороточным альбумином происходит за счет сил электростатического притяжения между отрицательно заряженными атомами кислорода, атомами азота в триметиламиной группах и положительно заряженными глобулами на поверхности бычьего сывороточного альбумина.

В отличие от молекул бычьего сывороточного альбумина, где связывание с молекулой красителя происходит на поверхности белка, которая заряжена положительно, молекула ДНК может связываться с молекулой красителя по одному из трех путей: интеркаляционное связывание, связывание с бороздками нуклеиновых кислот и скопления молекул красителя на поверхности нуклеиновых кислот. Как видно из таблицы 4 наибольшим значением константы связывания обладают красители **27**, **28–33** и **36**, **37**, а наименьшими значениями красители **3**, **16** и **20**. Красители **27**, **28**, **36** и **37** имеет плоскую гетероциклическую структуру, благодаря которой интеркалируют между плоскостями оснований ДНК, изменяют их локальную структуру, в результате происходит раскручивание и изменение её гибкости. Кроме процесса интеркалирования молекулы красителя способны к внешнему присоединению к ДНК с образованием стопочных структур, стабилизируемых гидрофобным взаимодействием, что

Таблица 3

**Параметры связывания изученных красителей
с бычьим сывороточным альбумином (БСА)**

Краси- Тель	Концентрация, М		K, М ⁻¹	N	I _{БСА} /I _{вода}
	Красителя	БСА			
1	2,5×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	3,8×10 ³	15,0	1,30
2	2,5×10 ⁻⁵	4,4×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁴	0,11	20,6
3	1,0×10 ⁻⁵	4,1×10 ⁻⁵	6,0×10 ⁵	0,40	11,9
4	2,5×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁵	5,45	5,20
5	2,0×10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻⁵	8,2×10 ²	55,0	44,7
6	1,0×10 ⁻⁵	6,5×10 ⁻⁵	7,6×10 ⁵	0,30	6,20
7	2,5×10 ⁻⁵	4,6×10 ⁻⁶	4,8×10 ⁵	6,00	3,5
8	1,0×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	3,5×10 ⁵	0,50	1,1
9	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	5,8×10 ²	14,0	2,1
10	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	8,0×10 ⁵	1,50	4,1
11	5,0×10 ⁻⁶	1,2×10 ⁻⁵	8,6×10 ⁴	0,58	3,6
12	1,0×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	1,1×10 ³	4,70	2,5
13	1,0×10 ⁻⁵	3,2×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁴	0,60	4,2
14	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	2,4×10 ⁵	3,80	3,1
15	1,0×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁻⁶	3,9×10 ⁴	1,30	1,4
16	5,0×10 ⁻⁶	2,4×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁴	0,70	4,6
17	1,0×10 ⁻⁵	5,1×10 ⁻⁶	7,6×10 ⁵	2,70	2,3
18	2,0×10 ⁻⁵	4,5×10 ⁻⁵	2,0×10 ⁴	0,90	54,0
19	2,0×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	4,0×10 ⁵	0,60	55,0
20	1,0×10 ⁻⁵	2,6×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁵	0,10	5,1
21	2,5×10 ⁻⁵	4,4×10 ⁻⁵	5,7×10 ⁴	1,40	9,2
22	2,2×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	7,7×10 ⁴	1,30	11,3
23	1,5×10 ⁻⁵	3,8×10 ⁻⁵	8,4×10 ⁴	1,40	13,7
24	2,2×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁴	1,10	3,1
25	1,0×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻⁵	1,5×10 ⁴	1,70	6,4
26	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁴	3,70	6,3
27	5,0×10 ⁻⁶	4,8×10 ⁻⁵	4,0×10 ⁵	0,02	6,6
28	1,0×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁵	9,5×10 ⁵	1,50	14,0
29	2,0×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵	1,7×10 ⁴	0,89	12,0
30	1,0×10 ⁻⁵	1,6×10 ⁻⁶	1,1×10 ⁶	4,30	21,6
31	5,0×10 ⁻⁵	4,2×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁵	1,10	27,3
32	5,0×10 ⁻⁵	3,3×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁵	1,70	18,6
33	1,0×10 ⁻⁵	3,3×10 ⁻⁵	1,4×10 ⁵	0,61	25,8
34	2,0×10 ⁻⁵	3,8×10 ⁻⁵	5,6×10 ⁵	0,91	2,7
35	1,0×10 ⁻⁵	3,0×10 ⁻⁵	3,9×10 ⁴	0,60	3,0
36	5,0×10 ⁻⁵	5,0×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁵	0,40	2,6
37	2,0×10 ⁻⁵	6,2×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁵	2,60	3,9
535/635	2,0×10 ⁻⁵	6,2×10 ⁻⁶	5,8×10 ⁵	0,20	10,2

Таблица 4

Параметры связывания изученных красителей с ДНК

Краситель	Концентрация, М		K, М ⁻¹	N	$\frac{I_{ДНК}}{I_{вода}}$
	Красителя	ДНК			
3	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^2$	3,90	5,4
7	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^3$	13,8	6,9
9	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^4$	0,56	1,0
16	$5,0 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^3$	4,60	1,0
18	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^3$	2,90	6,4
20	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^3$	26,3	2,5
27	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^4$	0,40	9,5
28	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^5$	0,62	13,4
29	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^4$	0,73	112
30	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^5$	1,30	5,7
31	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^4$	0,38	225
32	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^5$	0,30	20
33	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^4$	1,87	1,0
36	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^6$	0,62	28,7
37	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^5$	0,04	3,3
535/635	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^5$	0,03	2,1

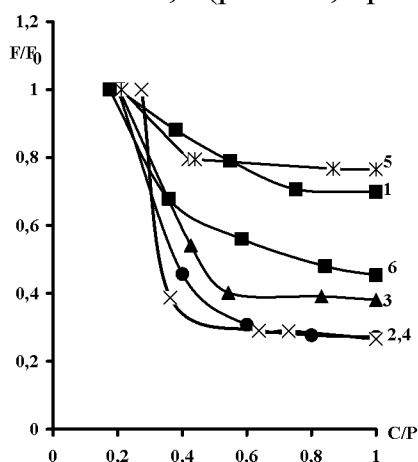
приводит к увеличению интенсивности флуоресценции.

Связывание молекул красителей **27**, **28**, **36** и **37** с внешней частью двойной спирали ДНК происходит за счет электростатического взаимодействия, так как молекулы красителей находятся в катионной форме, а молекула ДНК по своей природе является полианионом.

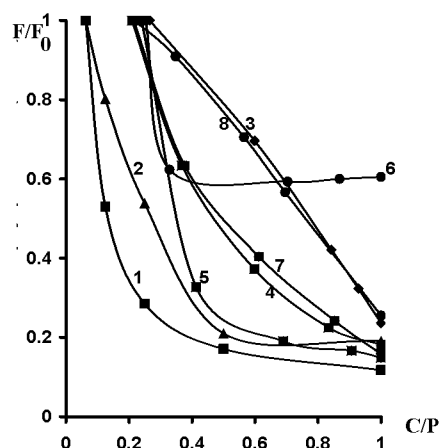
Малое значение константы связывания для красителей **3**, **16**, **18** и **20** можно объяснить по третьему типу, при котором происходит скопление молекул красителя на поверхности нуклеиновых кислот, что может приводить к образованию не люминесцирующих агрегатов и соответственно приводит к уменьшению флуоресценции. Усиление интенсивности флуоресценции объясняется наличием полиметиленовой цепи в структуре красителей, в следствии чего гетероциклы находятся на достаточном расстоянии друг от друга. Это в свою очередь приводит к поворотам хромофоров, что вызывает нарушение компланарности и возникновению цис-транс-изомеризации. Менее жесткая связь между хромофорами красителей, связанных длинной полиметиленовой цепью дают возможность при взаимодействии с молекулами бычьего сывороточного альбумина и ДНК связываться с ними.

Для успешного применения красителей в качестве зонда необходимо, чтобы они при связывании с белком не повреждали его структуру. Отсюда вытекает важность оптимального выбора концентрации красителя и белка. С этой целью была изучена зависимость интенсивности флуоресценции от отношения концентрации красителя к концентрации бычьего сывороточного

альбумина. В качестве примера на рис. 9 приведена зависимость интенсивности флуоресценции (F/F_0) от отношения концентрации красителя к концентрации бычьего сывороточного альбумина (C/P). При связывании с бычьим сывороточным альбумином интенсивность флуоресценции (F/F_0) красителей **7, 10, 13, 15** и **16** увеличивается в 3,5; 4,1; 4,2; 1,4 и 4,6 раза соответственно при равенстве соотношения концентрация красителя/концентрация белка (C/P) 1:5 (рис. 9, кривые 1–3, 5,6), а для красителя **14** в 3,1 раза при равенстве соотношения 1:2,5 (рис. 9, кривая 4). При связывании с ДНК красители **31** и **32** усиливают интенсивность флуоресценции (F/F_0) в 5 и 20 раз соответственно при равенстве соотношения 1:5 (рис. 10, кривые 1, 2), а для красителей **3, 7, 16, 20, 27** и **28**, при равенстве соотношения 1:2,5 (рис. 10, кривые 3–8) примерно на один порядок.



1–7, 2–10, 3–13, 4–14, 5–15, 6–16
Рис. 9. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции от отношения концентрации красителя к концентрации бычьего сывороточного альбумина в воде



1–31, 2–32, 3–7, 4–27, 5–16, 6–3, 7–28, 8–20
Рис. 10. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции от отношения концентрации красителя к концентрации ДНК в воде

Дальнейшее увеличение количества красителя приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции. Следует отметить, что для красителей **7** и **20** наблюдается линейная зависимость уменьшения интенсивности свечения от отношения концентрации красителя к концентрации ДНК. Такую картину можно объяснить статическим тушением флуоресценции, которое связано с образованием не флуоресцирующих комплексов в основном состоянии между молекулами красителя, бычьим сывороточным альбумином и ДНК или молекул красителей непосредственно между собой при помощи молекул растворителя с увеличением концентрации красителя.

Большая концентрация красителя способствует увеличению степени комплексообразования молекул красителей, а это, в свою очередь, приводит к снижению связывающей способности бычьего сывороточного альбумина и ДНК, что и наблюдается в эксперименте.

В образование молекулярных агрегатов, а также во взаимодействие красителя с белками и ДНК существенный вклад вносят электростатические

силы. Представленная зависимость константы связывания от дипольного момента для молекул красителя **7** и его производных красителей **8–17** (рис. 11) показывает, что существует корреляция между константой связывания красителей с бычьим сывороточным альбумином и их молекулярным строением, в частности, с его электростатическим полем.

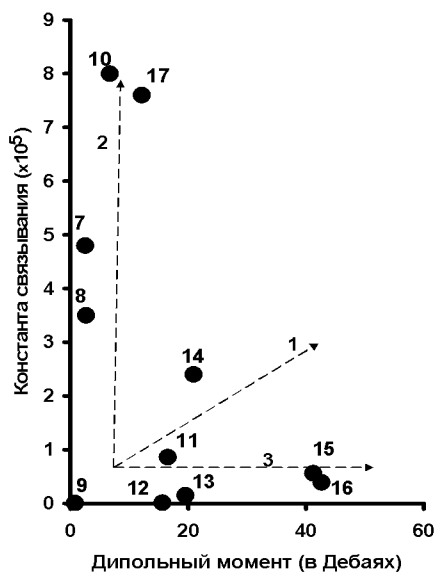


Рис. 11. Зависимость константы связывания с бычьим сывороточным альбумином от дипольного момента молекул красителей

Рост дипольного момента в ряду красителей **9**, **11** и **14** (стрелка 1) и рост константы связывания в ряду **9**, **8**, **7**, **17** и **10** (стрелка 2) свидетельствует о том, что для связи между молекулами красителей с бычьим сывороточным альбумином помимо сил электростатического притяжения, существенное значение имеют гидрофобные взаимодействия. Увеличение интенсивности флуоресценции и гипсохромный сдвиг спектров флуоресценции предполагает, что в результате связывания с белком флуорофор попадает в гидрофобное окружение. Для красителей **9**, **11** и **14** усиление связывания с белком коррелирует с ростом заряда и дипольного момента основного состояния. Для красителей **9**, **11** и **14** усиление связывания с белком коррелирует с ростом заряда и дипольного момента основного состояния. Увеличение связывания с белком красителей **7** и **8** больше зависит от гидрофобных взаимодействий, тогда как для красителя **10** и **17** наблюдается зависимость от суммарного заряда молекулы. Уменьшение цепи триметиламинной группы в красителе **16** ведет к более жесткой конформации и усилению флуоресценции более чем в 3 раза по сравнению с **15**. Стрелка 3 показывает, что в ряду красителей **16**, **19**, **20**, **22** и **23** наблюдается увеличение электростатического поля молекул красителей, при этом значения константы связывания красителей **19**, **20**, **22** и **23** близки друг другу. Аналогичная зависимость константы связывания от дипольного момента наблюдается и для красителей **1–6**, **18–33**.

В пятой главе «Оптические методы определения госсипола» описаны условия, при которых наблюдаются процессы образования разнородных агрегатов между молекулами родаминовых красителей и

госсиполом. На основе данных по спектрам поглощения и флуоресценции и рентгеноструктурного анализа разработан визуальный экспресс способ определения госсипола в хлопковом масле в количестве более 0,01%. Для качественного определения свободного госсипола к анализируемому образцу хлопкового масла добавляется равный объем родаминового красителя находящегося в бесцветной форме, далее – раствор-индикатор. Если госсипол отсутствует, то окрашивание раствора-индикатора не происходит. Если госсипол имеется, то в результате его взаимодействия с раствором-индикатором происходит окрашивание раствора-индикатора от светло-розового до ярко-красного цвета, в зависимости от концентрации госсипола. Логическим продолжением этих работ стало создание прибора позволяющего количественно измерить концентрацию госсипола. Количественный способ включает подготовку эталонных образцов с различной концентрацией госсипола в них, помещение анализируемого образца в кювету, размещенную между источником излучения и фотоприемником, сравнения их цветов с окрашенным слоем анализируемого образца и определение концентрации госсипола. Эталонные образцы тестируют в электронном устройстве с памятью и отображением величины фототока, возникающего на фотоприемнике, на цифровом индикаторе, а величину концентрации в исследуемом образце определяют путем сравнения данных на цифровом индикаторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований фотофизических и фотохимических процессов в растворах стироловых красителей и родственных им соединений сделаны следующие выводы:

1. Изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции 26 новых стироловых красителей в воде и в бинарной смеси воды с этанолом, ДМФ и диоксаном. Исследованы процессы взаимодействия молекул выбранных красителей с молекулами растворителя, молекул красителя непосредственно между собой и с участием молекул растворителя. Для молекул, находящихся в мономерном состоянии, рассчитаны: коэффициент экстинкции (ϵ), сила осциллятора (f_e), время жизни возбужденного состояния (τ), квантовый выход флуоресценции (B), частота чисто электронного перехода (ν_{0-0}) и величина стоксового сдвига (SS).

2. Обнаружено, что в водных растворах с увеличением концентрации, красители **1, 3, 4, 6–13, 15–17 и 22** образуют нелюминесцирующие агрегаты, а при переходе от водных к растворам с бинарными растворителями – вода–этанол, вода–ДМФ наблюдается батахромное или гипсохромное смещение электронных спектров, которое объясняется изменением сольватной оболочки молекул красителей. Установлено, что при переходе от водного к водно-диоксановому раствору красители **5, 14, 18–21 и 23–25** образуют не люминесцирующие Н-агрегаты.

3. Квантово-химическим методом определены распределение заряда на

атомах и дипольные моменты молекул новых стироловых красителей и выяснена природа электронных переходов. Установлено, что красители **1, 3, 4, 6–13, 15–17 и 22** имеют склонность к образованию димеров, а красители **5, 14, 18–21 и 23–25** к образованию агрегатов.

4. Обнаружено, что по мере светового облучения растворов красителей **1–26** в бинарных смесях вода–ДМФ и вода–диоксан наблюдается падение поглотительной и флуоресцентной способности без изменения формы спектров. В этих же условиях для водных растворов и бинарной смеси вода–этанол наблюдается новая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм. Наблюдаемые явления объясняются образованием протонированной формы красителей.

5. Обнаружено, что для красителей **9, 10, 19, 31, 32** увеличение количества бычьего сывороточного альбумина в растворе при постоянной концентрации красителя приводит к появлению новой полосы со стороны коротких длин волн, а для красителя **2, 3 и 5** со стороны длинных волн по отношению к мономерной полосе.

6. Установлено, что с увеличением концентрации ДНК в спектре поглощения и флуоресценции красителей **3, 16 и 20** наблюдается новая полоса с длинноволновой стороны по отношению к мономерной полосе. При этом интенсивность свечения спектра флуоресценции увеличивается в 3 раза. Для красителей **1, 4, 6–8, 10–15, 17, 21–30, 33–37** форма электронных спектров в присутствии бычьего сывороточного альбумина и ДНК остается постоянной, наблюдаются bathochromные и гипсоchromные сдвиги. При этом интенсивность флуоресценции возрастает от 2 до 225 раз.

7. Для мономерных молекул красителей при связывании с бычьим сывороточным альбумином и ДНК были определены основные спектрально-люминесцентные характеристики и биофизические параметры: константа связывания (K) и число мест связывания (N).

8. Показано, что взаимодействие красителей с ДНК происходит за счет связывания с бороздками нуклеиновых кислот, посредством интеркаляции красителей в пары оснований ДНК. Установлено, что помимо сил электростатического притяжения между молекулами изученных красителей с бычьим сывороточным альбумином и ДНК, существенное значение имеют гидрофобные взаимодействия.

9. Разработан новый оптический экспресс метод определения госсипола в составе хлопкового масла, заключающийся в изменении цвета бесцветного раствора-индикатора от светло-розового до ярко-красного в зависимости от концентрации госсипола.

10. Создан портативный прибор, позволяющий количественно измерить наличие госсипола в хлопковом масле.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 AT PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE,
INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES,
SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

KURTALIEV ELDAR NURIEVICH

**PHOTONICS MOLECULES STYRYL DYES
AND THEIR RELATED COMPOUNDS**

01.04.05 – Optics

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc)
ON PHYSICAL-MATHEMATICAL SCIENCES**

TASHKENT– 2017

The subject of the doctoral dissertation is registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with the number B2017.2.DSc/FM49

Dissertation has been performed at Samarkand State University.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the web-site of the Scientific Council (www.fti-kengash.uz) and on Information-educational portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz).

Scientific consultant: **Nizomov Negmat Nizomovich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Official opponents: **Nematov Sherzod Kalandarovich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Azamatov Zakirjan Tokhirovich
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Semenov Denis Ivanovich
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Leading organization: **National University of Uzbekistan**

The defense will take place on «_____» _____ 2017 at _____ at the meeting of the Scientific Council number DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 at the Physical-Technical Institute, Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Samarkand State University (Address: 2b, Bodomzor yuli str., 100084, Tashkent. Phone/Fax: (+99871) 235-42-91, e-mail: lutp@uzsci.net).

The doctoral dissertation is can be looked through in the Information-Resource Center of the Physical-Technical Institute (is registration №_____). Address: 2b, Bodomzor yuli str., 100084, Tashkent. Phone: (+99871) 235-42-91.

The abstract of the dissertation is distributed on «_____» _____ 2017
(mailing report №_____ dated on «_____» _____ 2017)

S.L. Lutpullayev
Chairman of the Scientific Council
on Award of Scientific Degrees,
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

A.V. Karimov
Scientific Secretary of the Scientific
Council on Award of Scientific Degrees,
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

S.A. Bakhramov
Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific Council on Award of Scientific Degrees,
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

INTRODUCTION (Abstract of DSc thesis)

Topicality and relevance of the subject of dissertation. Organic dyes are widely used in lasers, analytical chemistry, medicine, biology, and other fields of science and technology. Furthermore, these compounds are good model systems for studying a number of photophysical, photochemical, photobiological, and other processes.

For the effective application of organic dyes in solving scientific and applied problems, it is necessary to have information about relating the spectral-luminescent, photophysical and photochemical properties of organic dyes to their structural features. Therefore, the determination of such relationships, which depend on the concentration, the nature of the solvent, the light effect, as well as the processes of intermolecular interactions of organic dye molecules, both with and without the participation of solvent molecules, and with biological macromolecules, indicate the relevance of the topic of the dissertation.

Conformity of the research to the priority directions of science and technology development of the Republic of Uzbekistan. The dissertation research has been carried out in accordance with the priority areas of science and technology of the Republic of Uzbekistan within the framework II. "Physics, astronomy, power engineering and engineering industry".

Review of international scientific researches on theme of the dissertation. Scientific research addressing physics and spectroscopy of molecular interactions of organic dyes in solutions, films, and polymer matrices is carried out in the world's top research centers, institutes and universities of leading countries, including Fluorescence Institute (Baltimore, USA), University of Regensburg (Germany), the University of Sofia (Bulgaria), Moscow, Kiev, and the Belarusian State Universities.

Degree of study of the problem. At present, research has been carried out on photophysical and photochemical characteristics for various classes of organic dyes with metal nanoparticles and biologically active substances in solutions, films and polymer matrices. However, as it can be seen from the literature review, the available information on styryl dyes is extremely fragmented. Information devoted to the systematic study of the dependence of spectral-luminescent and photochemical properties of styryl dyes and related compounds on their structural features, the nature of substituents and the dye is insufficient. There are few works devoted to the influence of the nature of the solvent, light exposure; processes of intermolecular interactions, in particular, the aggregation of monomer molecules and monomer molecules covalently linked to each other - homodimers; interaction of dye molecules with/without the participation of solvent molecules, as well as with biological macromolecules, which are relevant and have scientific and practical importance nowadays.

Connection of the topic of dissertation with the scientific works of scientific research organizations where the dissertation was carried out.

The dissertation work was performed within the plan research at Samarkand State University on the following topics: «Development of safe photochemical two-photon excited fluorescence probes for the detection and imaging of biological objects» (grant U3104u, STCU, 2005-2008 yy.); program «EcoNet» (France) «IGF-1 expression Inhibition of growth factor and its receptor modified by fluorescent nucleic acids» (2008 y); State scientific and technical program of the Republic of Uzbekistan: FA-A6-T156 «Development of a method of express-analysis of the content of gossypol and its derivatives in cottonseed oil» (2009-2011 yy.); FA-A4-T120 «Development of a portable device for rapid analysis of the content of gossypol and its derivatives in cottonseed oil, cake and meal» (2012-2014 yy.); A-4-4 «Development of new fluorescent probes based on natural dyes and vitamins for medicine and biology» (2015-2017 yy.).

The purpose of the research: study of the formation mechanisms of spectral-luminescent and photochemical properties of novel styryl dyes and related compounds interacting with solvents of different nature and biological objects. In accordance with the goal, the following **tasks of the research** were formulated:

study the effect of the concentration of solvent and its nature, as well as of light irradiation on the luminescent and photochemical properties of novel styryl dyes;

explore the aggregation of molecules of styryl dyes with each other directly and with the participation of solvent molecules;

determine the distribution of charges on the atoms and the dipole moments using quantum-chemical calculations and explain the nature of electronic transitions for styryl dyes;

study the processes of intermolecular interaction and complex formation of novel styryl dyes and related compounds with bovine serum albumin and DNA;

develop recommendations for the application of studied compounds as fluorescent probes and labels in medicine and biology;

develop new rapid optical method and portable apparatus for the quantitative measurement of gossypol content in composition of cottonseed oil.

The objects of the research – 26 novel styryl dyes and 11 known congeners, DNA and bovine serum albumin, rhodamine B, rhodamine S, gossypol.

The subject of the research are the regularity relating spectral-luminescent and photochemical properties to the peculiarities of the electronic structure of styryl dyes and the nature of their electronically excited states; processes of intermolecular interactions that occur in the solutions of the studied compounds.

The methods of the research. Methods of absorption and fluorescence spectroscopy, X-ray analysis, quantum-chemical modeling.

The scientific novelty of the research consists of the following results:

The effect of the structure, substituents and nature of the solvent, the concentration of the dye and light irradiation on the spectral-luminescent and photochemical characteristics of the new 26 styryl dyes was studied.

For the monomeric molecules of the studied dyes upon binding to bovine serum albumin and DNA, the main spectral-luminescent characteristics and biophysical parameters were determined;

The spectroscopic manifestations of the processes of intermolecular interactions occurring in solutions of monomer molecules and homodimers, with/without the participation of solvent molecules, as well as with molecules of bovine serum albumin and DNA, are established and explained;

On the basis of experimental data and quantum chemical calculations, the distribution of charges on atoms, dipole moments and the nature of electronic transitions of styryl dye molecules, correlation of spectral-luminescence and photochemical properties with the structure of styryl dyes and the nature of electronic transitions was determined;

Developed and proposed recommendations for the use of styryl dyes as fluorescent probes in medicine and biology;

New rapid method of optical determination of gossypol content in composition of cottonseed oil, comprising colorless indicator solution changing its color to pale pink to brightly red depending on the concentration of gossypol in cottonseed oil, was developed;

Portable device that allows one to estimate the amount of gossypol in cottonseed oil was developed.

The practical results of the research consist of the development of a novel optical method and of a portable device that provides the quantification of the gossypol content in cottonseed oil composition.

Reliability of the obtained results of research is supported by the coincidence of the experimental results with theoretical data, the application of modern approaches and methods in the research process, intrinsic integrity, the use of modern measuring equipment, as well as a reliable method of treatment of repeated measurements.

Scientific and practical values of the research results.

The scientific significance of the results of the research is a deeper knowledge about the photophysical and photochemical processes occurring in solutions of organic dyes.

The practical value of the work lies in the fact that studied dyes and related compounds can be used as fluorescent probes in biology and medicine, as well as for targeted synthesis of new organic dyes with desired spectral-fluorescent properties.

Application of the research results. On the basis of the results of studying the mechanisms of the formation of spectral-luminescent and photochemical properties of styryl dyes and related compounds:

To determine the content of free gossypol in cottonseed oil, the patent of the Republic of Uzbekistan for invention ("Method for determining the quantitative content of free gossypol in cottonseed oil" UZ IAP 04694 dated 30.11.2010) was obtained. The use of the proposed method and portable device made it possible to simplify the process of determining gossypol and to shorten the registration time by an order of magnitude;

New organic phosphors with specified spectral-luminescent characteristics and photochemical properties were used in the Institute of Molecular Biology and Genetics of the National Academy of Sciences of Ukraine as fluorescent taps and

probes for the detection of proteins and nucleic acids (Reference No.109/293-04 of March 24, 2016 y.). The application of the obtained results made it possible to create new taps and probes that have a two-fold greater value of the quantum yield and photostability;

New organic phosphors possessing absorption and fluorescence spectra in the red and near infrared regions have been used in biomedical research and clinical diagnostics at the State Scientific Institution "Scientific and Technological Concern" Institute of Single Crystals ". (Reference No.118/003-05 of the National Academy of Sciences of Ukraine dated May 2, 2016 y.). Application of the results obtained made it possible to create labels and probes having twice the value of the extinction coefficient.

Approbation of the research results. The main results of research were presented at 14 international and 6 republican scientific conferences.

Publication of the results. 42 scientific papers have been published on the thesis topics, 21 from them have been published in the journals suggested by Highest Attestation Commission of Republic of Uzbekistan for the publication of main scientific results of DSc thesis, 1 invention patent has been obtained.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists of the introduction, five chapters, conclusion and bibliography. The work contains 200 pages of typewritten text, 43 figures and 11 tables.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1. Патент РУз №IAP04694. Способ определения количественного содержания свободного госсипола в хлопковом масле / Курталиев. Э.Н., Талипов С.А., Мардонов Р.Г., Низамов Ш.Н., Низомов Н., Тиялков З.Г., Ибрагимов Б.Т. // Расмий ахборотнома. –2013. –№5.

2. Низомов Н., Курталиев Э.Н., Низамов Ш.Н., Рахимов Ш.И. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики стирильных красителей // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2009. –№1. –С.50-53. [01.00.00; № 7].

3. Низамов Ш.Н., Баракаева М.Н., Курталиев Э.Н., Татарец А.Л., Паценкер Л.Д. Влияние строения скварайновых красителей на их агрегирование в водных растворах // Журнал прикладной спектроскопии. – Минск, 2009. –Т.76, –№4. –С.493-498. [№ 11. Springer; IF=0,510].

4. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Nizamov Sh.N., Khodjayev G. Spectral-luminescent study of the interaction of some styrylcyanine dyes with bovine serum albumin and DNA in aqueous solution // Journal of Molecular Structure. – Amsterdam (Netherlands), 2009. –vol.936. –pp.199-205. [№11.Researchgate; IF=1,780].

5. Курталиев Э.Н. Спектрально-люминесцентное изучение взаимодействия красителя F и его производных с сывороточным альбумином // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2010. –№1. –С.45-49. [01.00.00; № 7].

6. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Rahimov Sh.I. The spectral-luminescent and photochemical characteristics of several styrylcyanine dyes in solution // Journal of Molecular Liquids. –Amsterdam (Netherlands), 2011. –vol.158. –pp.43-49. [№11, Researchgate; IF=2,740].

7. Kurtaliev E.N. Spectral-luminescent and photochemical characteristics of homodimers of the styrylcyanine dye Sbt in solutions // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. –Amsterdam (Netherlands), 2011. – vol.81. –pp.449–457. [№11. Researchgate; IF=2,653].

8. Kurtaliev E.N. Spectroscopic study of the interaction of styrylcyanine dyes Sbo, Sil and their derivatives with bovine serum albumin // Journal of Fluorescence. –Berlin (Germany), 2011. –vol. 21. –№ 4. –pp.1713-1719. [№ 11. Spriger; IF=1,601].

9. Кодиров М.К., Онищенко В.А., Курталиев Э.Н. Спектральные характеристики водных растворов колларгола // Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2012. –Т.14. –№1. –С.57-61. [01.00.00; № 5].

10. Kurtaliev E.N. Spectroscopic study of interaction of styrylcyanine dye Sbt and its derivatives with bovine serum albumin // Journal of Luminescence. – Amsterdam (Netherlands), 2012. –vol.132. –pp.2281–2287. [№ 11. Researchgate; IF=2,693].

11. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Rahimov Sh.I. Fluorescent aggregates Cyan 40 and Thiazole Orange dyes in solution // Journal of Molecular Structure. – Amsterdam (Netherlands), 2012. –vol.1029. –pp.142–148. [№ 11. Researchgate; IF=1,780].

12. Курталиев Э.Н., Изотова Л.Ю., Низомов Н., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Молекулярное и кристаллическое строение Бис-S-родамин тетрахлорат цинка (II) // Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2013. – №1. –С.24-26[02.00.00; № 2].

13. Низомов Н., Низамов Ш.Н., Курталиев Э.Н. Агрегация молекул некоторых скварайновых красителей и её спектроскопическое проявление // СамДУ илимий тадқиқотлар ахборотномаси. – Самарканд, 2013. –№1, –С.69-75. [01.00.00; № 2].

14. Kurtaliev E.N., Nizomov N., Khodjaev G. The relationship between the structure and the binding to bovine serum albumin of some styrylcyanine dyes // Photonics and Optoelectronics. – Terre Haute (USA) 2014. –vol.3, –№1. –pp.15-25. [№ 11. Researchgate; IF=0,543].

15. Астанов С., Шарипов М.З., Файзуллаев А.Р., Курталиев Э.Н., Низомов Н. Термодеструкция рибофлавина в различных агрегатных состояниях // Журнал прикладной спектроскопии. – Минск, 2014. –Т.81, –№1. –С.40-45. [№ 11. Springer; IF=0,510].

16. Astanov S., Sharipov M.Z., Fayzullaev A.R., Kurtaliev E.N., N.Nizomov. Spectroscopic study of photo and thermal destruction of riboflavin // Journal of Molecular Structure. Amsterdam (Netherlands), 2014. –vol.1071. –pp.133-138. [№ 11. Researchgate; IF=1,780].

17. Низомов Н., Баракаева М.Н., Ташкенбаева Г.Н., Абдукадыров А., Низамов А.Н., Курталиев Э.Н. Спектроскопическое исследование процессов комплексообразования родаминовых и оксазиновых красителей с ионами редкоземельных элементов в растворах // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2014. –№2, –С.126-133. [01.00.00; № 5].

18. Астанов С., Шарипов М.З., Файзуллаев А.Р., Низомов Н., Курталиев Э.Н., Джамалова А.А. Спектроскопическое исследование взаимодействия рибофлавина с бычьим сывороточным альбумином // СамДУ илимий тадқиқотлар ахборотномаси. –Самарканд, 2014. –№5, –С.71-75. [01.00.00; № 2].

19. Астанов С., Шарипов М.З., Турдиев М.Р., Низомов Н., Курталиев Э.Н., Джамалова А.А. Спектрально-оптические характеристики антоциан-содержащего пищевого красителя // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2015. –№3. –С.54-57. [01.00.00; № 7].

20. Курталиев Э.Н., Хонкелдиева М.Т., Талипов С.А., Низомов Н., Ибрагимов Б.Т. Рентгеноструктурное исследование хлорида родамина В дисольвата с хлороформом. Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2015. –№4. –С. 261-264. [01.00.00; № 5].

21. Астанов С., Турдиев М.Р., Шарипов М.З., Курталиев Э.Н., Низомов Н. Влияние кислотности среды на фотодеструкцию рибофлавина // Известия ВУЗов. Физика. –Томск, 2015. Т.58, –№11.–С. 100-105. [№ 11. Spriger; IF=0,667].

22. Астанов С., Шарипов М.З., Низомов Н., Курталиев Э.Н., Турдиев М.Р., Рахматова М.Р. Спектроскопическое исследование комплексообразования кверцетина и красителя из чешуи лука с ионами металлов // Узбекский физический журнал. –Ташкент. 2016. №4, с.276-281 [01.00.00; № 5].

II бўлим (II часть, part II)

23. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Ismailov Z.F., Osmanov S.A., Nizamov Sh., Rahimov Sh.I., Khodjayev G., Yashchuk V.N. Study of dependence between structure and affinity of styryl dyes to protein // 18th school-seminar «Spectroscopy of molecules and crystals». –2007. Sept. 20-27. Beregove, Ukraine, –P.208.

24. Низомов Н., Курталиев Э.Н., Низамов Ш.Н., Паценкер Л.Д., Обухова Е.Н. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики новых родаминовых красителей // Республиканская конференция «Оптические методы в современной физике». –2008. Май 7-8. Ташкент, –С.41-42.

25. Nizomov N.N., Kurtaliev E.N., Barakaeva M., Rahimov Sh.I., Yashchuk V.N., Khodjaev G., Khakimova D.P. Influence of styryl dyes on blood erythrocytes // International Conference of SPIE, Optics +Photonics. 2008. Aug. 10-14. San Diego USA, –Vol.7049. –PP.1-4.

26. Курталиев Э.Н. Образование ассоциатов в растворах родаминовых красителей и их спектроскопическое проявление // Республика ёш олимлар илмий-амалий анжумани «Табий фанларнинг долзарб муаммолари». – Самарканд, 2008. Сент. 14-15. –С.56-58.

27. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Barakaeva M., Nizamov Sh.N., Khodjayev G., Khakimova D.P., Yashchuk V.M. Spectral-luminescent study of styryl dyes with DNA interactions // 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics. Perth (Australia), –2008. Nov. 24-28. –PS1-12.

28. Курталиев Э.Н. Спектрально-люминесцентное изучение взаимодействия тиозолового оранжевого и Суан 40 с биологическими макромолекулами // Республика ёш олимлар ва иктидорли талабаларнинг илмий-амалий анжумани «Физика фанининг бугунги ривожда истеъдодли ёшларнинг урни» материаллари. –2009. Апр. 17-18. Ташкент, –С.148-150.

29. Низомов Н., Курталиев Э.Н., Рахимов Ш.И. Влияние природы растворителя на фотостабильность гомодимеров стироловых красителей // Республиканская конференция «Современная физика и ее перспективы». – 2009. Нояб.12-13. Ташкент, –С.52-54.

30. Курталиев Э.Н., Низамов Ш.Н. Спектроскопическое проявление взаимодействия стирилцианиновых красителей с биологическими макромолекулами // Научно-техническая конференция молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах».–2009. Нояб. 17-20. Харьков, –С.37-38.

31. Nizomov N.N., Kurtaliev E.N., Rahimov Sh.I., Khodjaev G., Khakimova D.P. The spectroscopic manifestation of the interaction some cyanine dyes with BSA and DNA // International Conference of SPIE, Photonics West BIOS. –2010. Jan.23-28. –San Diego, USA,–Vol. 7571.–PP.16-21

32. Курталиев Э.Н. Спектроскопическое проявление взаимодействия красителя Sbo и его производных с бычьим сывороточным альбумином. // «Замонавий физиканинг долзарб муаммолари» иктидорли талабалар ва ёш олимлар мактаб-семинари. –2010. Май 28-29. Самарканд, –С.151-155.

33. Курталиев Э.Н., Рахимов Ш.И., Низомов Н. Спектрально-люминесцентное изучение взаимодействия некоторых стирлиловых красителей с бычьим сывороточным альбумином // Международная научно-практическая конференция «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». –2011. Фев. 28. Минск, –С.55-56.

34. Курталиев Э.Н. Спектроскопическое проявление взаимодействия красителя Sil и его производных с бычьим сывороточным альбумином // Международная научно-технической конференция «Актуальные вопросы биологической физики и химии». –2011. Апр.26-30. Севастополь, –С.135-137.

35. Kurtaliev E.N. Spectral-luminescent characteristics styrylcyanine dye Sbt and homodimers solutions // International Conference on Electrodynamics of complex Materials for Advanced Technologies. PLASMETA'11. –2011. Sept. 21-26. Samarkand, –P.57

36. Курталиев Э.Н. Взаимодействие стирилцианинового красителя Sbt и его производных с бычьим сывороточным альбумином // Научно-техническая конференция молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах». –2011. Нояб. 14-18. Харьков, –С.87-88.

37. Kurtaliev E.N., Nizomov N. Photostability styrylcyanine dye Sbt and its homodimer in solutions // III International Symposium «Molecular photonics». – 2012. Jun 24-29. St. Petersburg, –P.107.

38. Курталиев Э.Н., Низомов Н., Тияев М. Стирилцианиновые красители как флуоресцентные зонды // IV-й Съезд биофизиков России «Физика - медицине и экологии». –2012. Авг. 20-26. Нижний Новгород, –С.138.

39. Низомов Н., Курталиев Э.Н., Рахимов Ш.И., Тияев М. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики красителя Sbo и его производных // Республика илмий-амалий конференцияси «Замонавий физиканинг долзарб муаммолари». –2012. Нояб 30. Бухара, –С. 24-26.

40. Курталиев Э.Н. Спектрально-люминесцентные характеристики стирилцианового красителя Sil и его производных в растворах // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы физики, химии и биологии». –2012. Нояб. 28-30. Севастополь, –С.27-30.

41. Курталиев Э.Н., Тияков З.Г., Низомов Н., Ибрагимов Б.Т., Талипов С.А. Комплексообразование в растворах родаминовых красителей с госсиполом и его производными // Международная научная конференция «Актуальные проблемы развития биоорганической химии». –2013. Нояб. 15-16. Ташкент, – С.128-129.

42. Низомов Н.Н., Ибрагимов Б.Т., Низомов Ш.Н., Курталиев Э.Н., Джамалова А.А. Спектроскопическое исследование разнородных агрегатов родаминовых красителей с госсиполом // V-Международная конференция «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». –2016. Сент.22–24. Самарканд. –С.53.

Автореферат «Тил ва адабиёт таълими» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди (09.08.2017 йил).

Босишга рухсат этилди: 19.09.2017 йил
Бичими 60x45 ¹/₈, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи 4,2. Адади: 100. Буюртма: № 223.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.