

ОТЗЫВ

на диссертацию **Тихонова Николая Ивановича** «Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлсодержащих нанокompозитов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по двум специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Нанотехнология представляет междисциплинарную область фундаментальной и прикладной науки и техники, которая интенсивно развивается в последние годы. Повышенный интерес к наноразмерным частицам обусловлен их уникальными физическими, химическими и биохимическими свойствами по сравнению с макроматериалами. Наноматериалы уже нашли широкое применение в электронике, оптике, медицине, в производстве лекарственных средств, эффективных катализаторов, магнитных пленок и т.д. Особое значение в медицинском аспекте имеют магнитные металлсодержащие органические нанокompозиты. Очевидно, что проблема синтеза новых наноматериалов требует все более фундаментальных знаний о механизме формирования наноструктур, их строения и влиянии природы матрицы на процесс формирования и самоорганизации. В этой связи, диссертационная работа Тихонова Н.И., направленная на исследование роли органических матриц в формировании магнитных наночастиц и их структурной организации, является **актуальной**.

Для реализации поставленной цели автором решались следующие основные задачи:

1. Исследование строения серебросодержащих комплексов на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, используемого в качестве прекурсора нанокompозитов;
2. Исследование механизма термического формирования серебросодержащих нанокompозитов на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола;
3. Исследование окислительно-восстановительного процесса формирования металлсодержащих нанокompозитов на основе природных полимеров (гуминовые вещества и полисахариды);
4. Исследование строения парамагнитных частиц, образующихся в процессе формирования нанокompозитов;
5. Исследование роли органических матриц в формировании парамагнитных металлсодержащих нанокompозитов.

В качестве объектов исследования выбраны перспективные для практического использования нанокompозиты на основе благородных металлов (серебро, золото) и «металла жизни» - железа и широкодоступных синтетических (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, а также природных полимеров - полисахаридов и гуминовых веществ.

Формирование нанокompозитов представляет собой сложный многостадийный процесс, который сопровождается образованием и трансформацией пара- и ферромагнитных частиц. Метод ЭПР, выбранный автором

в качестве основного метода исследования, в сочетании с другими физическими и физико-химическими методами анализа (ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N ; ИК-, УФ-вид-спектроскопия; МАЛДИ-масс-спектрометрия; синхронный термический анализ; электронная микроскопия) позволил автору получить новые знания в области органической и физической химии о формировании наночастиц в полимерной матрице. Полученные различными методами данные хорошо согласуются между собой, что подчеркивает их **достоверность**.

Основные результаты, представляющие **научную новизну** исследований, заключаются в следующем:

1. Впервые осуществлен ЭПР-мониторинг процесса формирования наноразмерных частиц благородных металлов (серебро, золото) и оксидов железа в практически значимых органических матрицах (синтетических (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, природных полисахаридов (арабиногалактан, к-каррагинан, галактоманнан) и гуминовых веществ, выделенных из бурых углей, сланцев и пелоидов). Показано, что органические полимеры выступают не только в качестве эффективных стабилизирующих матриц, но и участвуют в синтезе как восстанавливающие агенты ионов металла;
2. Показано, что синтез композита происходит в несколько этапов – с многоступенчатым восстановлением ионов металла с переходом из парамагнитного состояния через промежуточное диамагнитное до парамагнитного нуль-валентного состояния Me^0 , и сопровождается частичным окислением органической матрицы и возникновением в ее структуре радикальных фрагментов;
3. На основании полученных экспериментальных данных предложена наиболее вероятная модель строения кластеров серебра Ag_n в природных бионанокompозитах на основе веществ гуминового ряда.

Практическая значимость результатов работы заключается в следующем:

1. Продемонстрирована эффективность ЭПР-спектроскопии в качестве чувствительного и высокоселективного метода непрерывного контроля процесса формирования магнитных наночастиц в биосовместимых полимерных матрицах;
2. Показана возможность использования высокотемпературной обработки ферроарабиногалактана как способа получения новых субстанций в процессе направленной карбонизации органической матрицы в наноматериалах.

Диссертация изложена на 121 странице текста, содержит 5 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, трех глав, выводов, списка используемых сокращений и списка литературы, насчитывающего 271 наименование.

Глава 1 посвящена обзору современных методов синтеза нанокompозитов на основе органических полимеров и изучению их физико-химических свойств, в частности методами магнитного резонанса. Обзор охватывает большое число

источников, написан профессионально, представляет самостоятельный научный интерес и может быть опубликован в научном журнале.

В Главе 2 представлены результаты выполненных автором исследований и их обсуждение. Материал изложен в наглядной, доступной для восприятия форме (рисунки, таблицы, схемы, графики) и сгруппирован по следующим основным разделам:

1. Серебросодержащие нанокompозиты на основе (co)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола;
2. Золото- и серебросодержащие бионанокompозиты на основе веществ гуминового ряда;
3. Золото- и железосодержащие нанокompозиты на основе галактозосодержащих полисахаридов.

В Главе 3 описаны методики синтеза объектов исследования и техника проведения ЭПР- и ЯМР-экспериментов, а также методики квантово-химических расчетов.

Результаты выполненных диссертационных исследований обобщены в 5-и выводах. Защищаемые научные положения базируются на значительном объеме экспериментальных данных и являются в большей части **обоснованными и аргументированными**.

Основные результаты диссертационных исследований **достаточно полно отражены в 3-х статьях**, опубликованных в международных и российских журналах из списка ВАК и доложены на многочисленных всероссийских и международных конференциях.

Содержание автореферата **полностью отражает основные положения диссертации**.

Отмечая сравнительно высокую научную и практическую значимость диссертационных исследований, следует указать на ряд недостатков этой работы:

1. Автор обнаружил интересный факт самопроизвольного превращения устойчивого иона Ag^+ в менее устойчивое состояние Ag^{2+} в комплексах с полимерным азотсодержащим лигандом (стр. 31), но не объяснил природу этого феномена.
2. Процесс термолиза ПВТ и серебросодержащего полимерного комплекса ПВТ сопровождается образованием свободных радикалов полимерной матрицы, ЭПР-параметры которых практически совпадают с параметрами для наночастиц серебра (стр. 44). Возникает вопрос, какие из парамагнитных частиц дают наибольший вклад в ЭПР-сигнал в сформированном нанокompозите: наночастицы серебра, или свободные радикалы, концентрация которых может резко возрасти вследствие каталитического действия ионов серебра?
3. Недостаточно корректными являются попытки автора разделить практически одинаковые по параметрам сигналы ЭПР от наночастиц серебра и от свободных радикалов исходной матрицы – гуминового вещества (стр. 49).

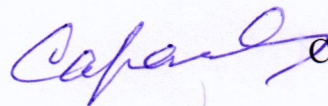
4. Вызывает сомнение интерпретация мультиплетного сигнала ЭПР от серебросодержащего нанокompозита на основе гуминовых веществ (стр. 57). Предлагаемая автором структура в виде 9-ти ядерного кластера серебра противоречит наблюдаемой константе СТВ и распределению интенсивностей в спектре ЭПР.
5. Хотелось бы, чтобы в заключении автор провел сравнительную оценку влияния природы различных матриц на формирование магнитных наноструктур.

По оформлению диссертации и автореферата замечаний нет.

Отмеченные недостатки, конечно, снижают общую оценку работы, но не ставят под сомнение основные защищаемые положения. Диссертационная работа, выполненная на стыке двух специальностей, является научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые знания о формировании наноразмерных магнитных частиц благородных металлов (серебро, золото) и оксидов железа в практически значимых органических матрицах, имеющие существенное значение для развития междисциплинарной области фундаментальной и прикладной науки и техники – нанотехнологии.

Диссертационная работа Тихонова Н.И. отвечает критериям Положения ВАК о присуждении ученых степеней (п. 9), и соискатель, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по двум специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

03.08.19

 Сараев В.В.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Сараев Виталий Васильевич
Ученая степень: д.х.н. по специальности 02.00.04 – физическая химия
Ученое звание: профессор
Должность: профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов
Адрес: 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1
Организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ИГУ»)
Сайт: <https://isu.ru>

