

ОТЗЫВ

официального оппонента ВАЦАДЗЕ Сергея Зурабовича
на диссертацию ТИХОНОВА Николая Ивановича

"Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлсодержащих нанокompозитов", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Представленная работа исследованию взаимодействия и взаимного влияния металлических или металл-оксидных наночастиц и содержащих органические фрагменты полимеров. Автор поставил основной целью изучение процессов формирования таких нанообъектов в окружении редокс- и химически активных молекул.

Актуальность исследования диктуется широким распространением нанокompозитов в современном материаловедении. Если добавить сюда магнитные свойства металлсодержащей компоненты нанокompозита и возможность варьировать природу органической матрицы, то перед исследователем открываются огромные возможности дизайна новых материалов. Но при этом следует понимать, что пока многие детали и полное понимание особенностей формирования таких объектов остаются весьма малоизученными. И здесь на помощь в изучении наномангнетиков приходит методов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, очень активно и профессионально используемые автором данной диссертации.

Рецензируемая работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук V.44. «Фундаментальные основы химии» в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по проекту V.44.1.2. «Исследование особенностей строения и физико-химических свойств новых целевых гетероатомных и элементарноорганических соединений на молекулярном и супрамолекулярном уровнях методами спектроскопии и квантовой химии» и госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (госконтракт No 13.7232.2017/8.9) при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант No МК-7149.2016.3 «Гуминовые вещества как матрицы металлсодержащих наномангнетиков с антиоксидантными свойствами»).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 121 странице. Она имеет традиционную композицию и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка цитируемой литературы (271 источник). По теме диссертации опубликованы 4 статей в журналах, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science, и рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 10 докладов на конференциях различного уровня. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о хорошей оценке химическим сообществом

работ автора.

Литературный обзор полностью отражает тему диссертации и посвящен рассмотрению современных методов синтеза нанокompозитов на основе органических полимеров и методам изучения их физико-химических свойств, в первую очередь, методами магнитного резонанса. В результате тщательного анализа литературы автор делает правильный и ожидаемый вывод о том, что изучение формирования наносистем, состоящих из наноразмерных неорганических частиц, распределенных в органической матрице, представляет собой сложный многостадийный процесс; и изучение формирования таких систем, установление механизмов образования наночастиц внутри матрицы, характеристика полученных объектов и попытки объяснить их необычные свойства – всё это вместе заслуживает быть темой диссертационного исследования.

Цель работы автором сформулирована так: “Развитие и дополнение представлений о строении и магнитных свойствах новых наноразмерных материалов на основе синтетических и природных органических полимерных матриц и наночастиц благородных и переходных металлов, а также исследование роли органических матриц в формировании наночастиц и их структурной организации методом спектроскопии ЭПР”. При такой формулировке *задачи* работы вычленить достаточно сложно (см. раздел отзыва с замечаниями).

Вторая глава диссертационной работы содержит описание и анализ **основных результатов**, полученных автором. Автором последовательно изучены процессы образования серебряных наночастиц в матрице поливинилтриазола; в этой части работы весьма полезным дополнением к данным спектроскопии ЭПР выглядят результаты применения спектроскопии ЯМР на ядрах ^{15}N и электронной спектроскопии поглощения. Далее исследованы бионанокompозиты на основе золота и серебра в гуминовых матрицах и в матрицах на основе природных полисахаридов. Завершается обсуждение собственных результатов данными по получению и исследованию комплексов железа с арабиногалактаном.

Научная новизна и практическая значимость работы могут быть кратко оценены следующим образом. Автором диссертации показана эффективность спектроскопических магниторезонансных методов для изучения процессов формирования органических нанокompозитов с благородными и переходными металлами непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Примененный Тихоновым Н.И. подход позволил осуществлять контроль за образованием нанофазы, размерами и формой наночастиц, а также регулировать свойства формирующихся магнитных материалов. Определены характер и динамика формирования металлсодержащих нанокompозитов в водном растворе и твердой фазе для наночастиц металла разной природы. Исследованы особенности образования и устойчивости молекулярных кластеров металла в природных бионанокompозитах на основе гуминовых веществ.

Экспериментальная часть диссертации содержит описание синтетических экспериментов; методики экспериментов и регистрации спектров ЭПР; данные по регистрации спектров ЯМР; данные о проведенных квантово-химических расчетах.

Личный вклад автора диссертации: соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал теоретические расчеты и эксперименты, участвовал в интерпретации спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертации.

Работа лишена принципиальных недостатков; тем не менее, по работе могут быть сделаны некоторые замечания и заданы вопросы, которые могут стать основой для полезной дискуссии:

- *постановка задачи, цель работы*: формулировка цели как «развитие и дополнение» чего-либо не является общепринятой; при той формулировке, которую использовал автор, непонятны задачи работы;
- *обзор литературы*: поразило полное отсутствие схем и рисунков!
- *научная новизна*: вправе ли автор работы писать «впервые», если в обзоре литературы сам ссылается на известные данные по применению спектроскопии ЭПР (ссылка [8])?
- *обсуждение результатов*: оппонент не уверен в необходимости расчета химсдвигов ядер ^{15}N для определения места координации металла – из общих соображений, кроме азота в положении 4, ничего и предложить невозможно;
- *обсуждение результатов, стр. 50, стр. 72*: автор говорит о результатах, полученных с помощью рентгенодифракционного анализа, однако, данных, как и на каком приборе проводились измерения, нет;
- *вывод 1*: можно было предполагать до проведения настоящего исследования, что органическая матрица сможет выступить в роли восстановителя?
- *автореферат, стр. 5*: в конце раздела о структуре диссертации написано, что в Главе 3 описаны «методики квантово-химических расчетов», однако, в экспериментальной части этому описанию – причем, стандартными формулировками – уделено 6 строк; вопрос – в чем особенность именно *методик*?
- *автореферат, стр. 7*: что означает «фотоиндуцированное восстановление»?
- *редакторские и стилистические*: вместо «счетного числа атомов» я бы сказал «считанного»; «уникальные свойства в нанометровом размере»; масс-спектрометрия не относится к спектроскопическим методам анализа; «сверхмалых наночастиц».
- *рекомендации*: крайне полезным методом изучения материалов, вполне применимым и к нанокompозитам, является спектроскопия ИК/КР.

Вышеперечисленные замечания не касаются основной сути работы, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем результатов. Диссертация Тихонова Н.И. соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки) в областях исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений и паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки) в областях исследований: 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация "Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлсодержащих нанокмозитов" представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности выводов соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года), а ее автор, Тихонов Николай Иванович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор по специальности 02.00.03 – органическая химия,
профессор кафедры органической химии
Химического факультета МГУ, профессор РАН
Вацадзе Сергей Зурабович

Подпись Вацадзе С.З. удостоверяю:
и.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
член-корреспондент РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: szv@org.chem.msu.ru



05 июня 2019 г.