



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертацию Тихонова Николая Ивановича
*«РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ФОРМИРОВАНИИ
ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ»*,
представленную на соискание учёной степени
кандидата химических наук
по специальностям
02.00.03 – Органическая химия,
02.00.04 – Физическая химия

Рецензируемая работа посвящена одной из актуальных и интересных проблем современной науки – разработке методов получения и исследования металлсодержащих наноконпозитов, обладающих требуемыми магнитными свойствами, для применения в различных областях нанотехнологий. В частности, автор исследует наноконпозиты, содержащие наночастицы серебра, золота, железа в полимерных органических матрицах, с целью потенциальных применений в медицине. В связи с этим, проведенные в данной диссертационной работе исследования являются **актуальными**.

Новыми важными результатами, полученными в диссертации Н.И. Тихонова, являются:

- Установлена роль полимерных матриц на основе синтетических сополимеров, природных полисахаридов и гуминовых веществ в формировании и стабилизации включенных наночастиц серебра, золота и железа.
- Развита и применен подход *in situ* ЭПР мониторинга формирования наноконпозитов в водном растворе и твердой фазе с наночастицами металлов разной природы.
- Получены структурные данные в серии органических матриц на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с ионами и нанофазой серебра.
- Установлено и изучено образование молекулярных кластеров серебра в природных бионаноконпозитах на основе веществ гуминового ряда.
- Показана возможность использования высокотемпературной обработки ферроарабиногалактана для получения новых магнитоактивных наноматериалов.

Все указанные результаты являются новыми и опубликованы автором диссертации впервые. Таким образом, **научная новизна** исследований, полученных результатов и выводов, сформулированных в диссертации, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.

Значимость диссертационной работы Н.И. Тихонова обусловлена тем, что развиты и успешно применены подходы магнитного резонанса (ЭПР, ЯМР) с привлечением вспомогательных методов (оптической спектроскопии и др.), которые в комплексе позволяют эффективно изучать структурные свойства и процессы формирования органических нанокомпозитов с благородными и переходными металлами. Кроме того, в работе проведены систематические исследования серии различных нанокомпозитов на основе практически значимых органических высокомолекулярных соединений с инкорпорированными наночастицами металлов.

Работа хорошо **апробирована**, ее результаты докладывались на ряде всероссийских и международных конференций и опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Результаты диссертации получены с использованием современного научного оборудования. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Во **Введении** автор обосновывает актуальность темы и формулирует цели работы, с последующим кратким описанием структуры и содержания диссертации.

Глава I диссертации содержит краткий литературный обзор работ, касающихся общего состояния исследований в современной нанохимии, методов синтеза и исследования металлсодержащих композиционных наноматериалов. Отдельно рассмотрено применение методов Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР) и Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) к исследованию структуры наноразмерных материалов.

В **Главе II** диссертации обсуждаются результаты исследования формирования металлсодержащих нанокомпозитов на основе органических синтетических и природных полимеров.

В **первом разделе Главы II** приведены исследования серебросодержащих нанокомпозитов на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ). Наблюдаемые спектры ЭПР комплексов серебра отнесены к редким d^9 квадратно-плоским комплексам $Ag(II)$. Показаны вклады электронов проводимости катионов серебра и ионов $Ag(II)$, локализованных в клубках органической матрицы. Также изучено формирование серебросодержащих нанокомпозитов на основе ПВТ и динамика их образования в окислительно-восстановительных процессах, установлены характерные

зависимости парамагнитных характеристик композитов. Методом ЯМР показано, что последовательное увеличение доли серебра сопровождается уменьшением количества незакомплексованных звеньев полимерной цепи ПВТ.

Во **втором разделе Главы II** обсуждаются исследования золото- и серебросодержащих бионаноккомпозитов на основе веществ гуминового ряда. В частности, в спектрах ЭПР серебросодержащих наноккомпозитов наблюдается мультиплетный сигнал с g-фактором 2.038, отнесенный к кластерам серебра. Автор предполагает, что восстановленные атомарные частицы нульвалентного серебра стабилизируются в органической матрице, образуя кластеры, часть из которых, претерпевая первичную агломерацию, прекращает свой дальнейший рост. Кроме того, проведен ЭПР мониторинг термического разложения исходных гуминовых веществ и наноккомпозитов на их основе непосредственно в датчике ЭПР спектрометра. В частности, установлено, что до 100 °С парамагнитные характеристики данного типа наноккомпозитов остаются практически неизменными.

Третий раздел Главы II посвящен исследованиям золото- и железосодержащих наноккомпозитов на основе галактозосодержащих полисахаридов. Метод ЭПР, опять же, использован для мониторинга и эффективного контроля синтеза наноккомпозитов, осуществляемого непосредственно в датчике спектрометра. Полученные золотосодержащие наноккомпозиты с различными полисахаридными матрицами имеют достаточно интенсивные сигналы ЭПР, представляющие собой широкие асимметричные линии, спектроскопические характеристики которых зависят от количества введенного металла, среднего размера наночастиц, и в меньшей мере от природы органической матрицы.

В **Главе III** кратко описаны экспериментальные методы и условия проведенных экспериментов, даны детали методики квантовохимических расчетов.

Таким образом, в диссертационной работе Н.И. Тихонова развиты и применены подходы к исследованию строения и магнитных свойств новых наноразмерных материалов на основе синтетических и природных органических полимерных матриц и наночастиц благородных и переходных металлов. Решение этой задачи является важным и актуальным вкладом в областях органической и физической химии.

К недостаткам работы следует отнести следующее:

1. В литературном обзоре было бы крайне уместно упомянуть работы Виктора Чечика (Университет Йорка) по исследованию наночастиц золота методами стационарного и импульсного ЭПР [Anal. Chem. 2008, 80, 95 и др.].

2. В литературном обзоре не приводится обсуждение принципиальных особенностей ЭПР спектроскопии проводящих наночастиц, природы и проявлений Дайсоновской формы линии. Первое упоминание об этой форме линии возникает только при обсуждении результатов на стр. 33, и параметры A/V не объясняются.
3. Неясно, почему автор не провел моделирование линий ЭПР Дайсоновской формы. Это могло бы дать дополнительную информацию о характеристиках наночастиц.
4. На рис.2.2.10 приведен расчетный спектр ЭПР нитроксильного фрагмента, но нигде не приведены параметры расчета этого спектра, который выглядит необычно.
5. В экспериментальной части отсутствует описание температурного оборудования для ЭПР экспериментов как при повышенной температуре (до 400 С), так и при криогенных температурах.
6. Имеется небольшое количество опечаток и несогласованных словосочетаний. Также есть несколько неудачных формулировок:
 - «число окисления» (стр.19) следовало бы заменить на «степень окисления»;
 - «сдвиг g-фактора в сильное поле» (стр.42) - на «уменьшение значения g-фактора» либо «сдвиг сигнала в сильное поле», поскольку g-фактор не измеряется в единицах поля.

Отметим, что данные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют значимости полученных в диссертационной работе результатов.

Диссертация оформлена на современном уровне и достаточно хорошо вычитана, так что погрешности в написании практически отсутствуют. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 1 статья принята в печать; также опубликовано 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Резюмируя все в целом, заключаем, что диссертационная работа Н.И. Тихонова «Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлосодержащих нанокomпозитов» соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней" (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 с изменениями от 21.04.2016 №335), предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Тихонов Николай Иванович, *заслуживает* присуждения ему

искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв составлен г.н.с. Лаборатории магнитного резонанса доктором физико-математических наук, заместителем директора по научной работе Фединым Матвеем Владимировичем. Отзыв заслушан и одобрен на расширенном семинаре Лаборатории магнитного резонанса Международного томографического центра СО РАН 03 июня 2019 г., протокол № 1 от 03 июня 2019 г.

Г.н.с. Лаборатории магнитного резонанса,
Заместитель директора по научной работе
Международного томографического центра СО РАН,
доктор физико-математических наук, профессор РАН
раб. тел.: +7(383) 330-12-76,
E-mail: mfedin@tomo.nsc.ru



Федин Матвей Владимирович

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090,
г. Новосибирск, Институтская 3а, E-mail : itc@tomo.nsc.ru

Подпись Феина М.В. заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН,
в.н.с., д.х.н. Романенко Галина Владиславовна

