

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25 июня 2019 г. № 6

О присуждении **Тихонову Николаю Ивановичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлосодержащих нанокомпозитов» по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия принята к защите 23 апреля 2019 г., протокол № 4 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Тихонов Николай Иванович, 1992 года рождения, в 2015 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», физико-технический институт.

С 13 сентября 2015 г. по 31 августа 2019 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, дополнительно сдан кандидатский экзамен по физической химии (02.00.04).

Диссертация выполнена в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Хуцишвили Спартак Спиридонович, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория структурных исследований, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Сараев Виталий Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, профессор;
2. Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра органической химии, профессор,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск в своем положительном заключении, подписанным Фединым Матвеем Владимировичем, главным научным сотрудником лаборатории магнитного резонанса, заместителем директора по научной работе, доктором физико-математических наук, профессором РАН, указала, что рецензируемая работа посвящена одной из

актуальных и интересных проблем современной науки – разработке методов получения и исследования металлосодержащих нанокompозитов, обладающих требуемыми магнитными свойствами, для применения в различных областях нанотехнологий. Значимость обусловлена тем, что развиты и успешно применены подходы магнитного резонанса (ЭПР, ЯМР) с привлечением вспомогательных методов, которые в комплексе позволяют эффективно изучать структурные свойства и процессы формирования органических нанокompозитов с благородными и переходными металлами.

Замечания и вопросы по диссертации касаются литературного обзора, моделирования линий ЭПР Дайсоновской формы, расчетного спектра ЭПР нитроксильного фрагмента, отсутствия описания температурного оборудования для ЭПР экспериментов.

Диссертационная работа соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней" (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013), 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.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, все по теме диссертации; 3 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях (1 статья в журнале «Journal of Molecular Structure», 8 стр.; 1 статья в журнале «Magnetic Resonance in Solids», 6 стр.; 1 статья в журнале «Functional Materials Letters», 6 стр.), 1 статья принята к печати (в журнале «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry», 8 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в планировании, выполнении и анализе экспериментов, участии в интерпретации спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены изучению формирования серебросодержащих нанокompозитов на основе полимеров 1-винил-1,2,4-триазола; исследованию магнитных свойств и антиоксидантной активности золото- и серебросодержащих нанокompозитов на основе гуминовых веществ; исследованию процесса деструкции железосодержащих композитов на основе арабиногалактана.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tikhonov N.I., Khutsishvili S.S., Larina L.I., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Vashchenko A.V., Vakul'skaya T.I. Silver polymer complexes as precursors of nanocomposites based on polymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Journal of Molecular Structure. – 2019. – V. 1180. – P. 272–279.

2. Tikhonov N.I., Khutsishvili S.S., Lesnichaya M.V., Dolmaa G., Vakul'skaya T.I., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G. Paramagnetic properties and antioxidant activity of metal-containing bionanocomposites based on humic substances // Magnetic Resonance in Solids. – 2016. – V. 18. – № 1. – P. 1–6.

3. Khutsishvili S.S., Tikhonov N.I., Lesnichaya M.V., Dolmaa G., Vakul'skaya T.I., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G. Paramagnetic bioactive silver- and gold-containing nanocomposites based on humic substances // Functional Materials Letters. – 2017. – V. 10. – № 2. – P. 1–6.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.ф.-м.н., проф. Иваньшина В.А. (Казанский государственный энергетический университет); к.ф.-м.н. Гафурова М.Р. (Казанский (Приволжский) федеральный университет); к.ф.-м.н. Федоровой А.В. (Институт проблем химической физики РАН); д.х.н., проф. Истоминой Н.В. (Ангарский государственный технический университет); к.х.н. Петрушенко И.К. (Иркутский национальный исследовательский технический университет); к.ф.-м.н. Максимова Н.Г. (Институт химии и химической технологии СО РАН); к.ф.-м.н. Бабановой О.А. (Институт физики металлов УО РАН).

В отзывах отмечается, что исследование соискателя представляет собой междисциплинарную работу, в которой рассмотрены процессы синтеза нанокompозитов с применением мощного и современного инструмента изучения магнитных свойств веществ – метода ЭПР, что в совокупности говорит о значимом научном вкладе настоящего исследования в фундаментальную и прикладную науку.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся антиоксидантной активности гуминовых веществ в зависимости от спиновой концентрации, константы сверхтонкой структуры для кластеров серебра, подробностей низкотемпературных экспериментов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической и физической химии, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области магнитного резонанса, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- определены роль органических матриц в процессе синтеза нанокompозитов, участия их функциональных групп в качестве восстанавливающих агентов ионов металлов и стабилизации формирующихся наночастиц и вклада матрицы в общий магнетизм органических металлосодержащих композитов;
- проведены систематические исследования парамагнитных свойств нанокompозитов на основе широкого ряда практически значимых органических матриц ((co)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, полисахаридов (арабиногалактан, к-каррагинан, галактоманнан) и гуминовых веществ), содержащих серебряные, золотые и железооксидные наноразмерные частицы;
- установлены характер и динамика формирования нанокompозитов в водном растворе и твердой фазе с наночастицами металлов разной природы, а также изменения их магнетизма непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра;
- проведены структурные исследования определения центров координации в органических матрицах на основе (co)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола с ионами и нанофазой серебра методом ЯМР;
- исследованы особенности образования и устойчивости молекулярных кластеров серебра Ag_n в природных бионанокompозитах на основе веществ гуминового ряда с высокой степенью окисленности O/C, содержащих как

сопряженные конденсированные фрагменты, так и кислородсодержащие структуры, выступающие восстановителями ионов металлов и их стабилизирующими центрами;

– установлена зависимость формирования железооксидных частиц как по размерам, так и по химическому составу от количества введенного металла в процессе синтеза нанокompозитов арабиногалактана.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- выявлена зависимость формирования и стабильности наночастиц в зависимости от структурных особенностей и насыщенности органической матрицы функциональными группами;
- показано, что синтез композита происходит в несколько этапов – с многоступенчатым восстановлением ионов металла до нуль-валентного состояния Me^0 , что сопровождается частичным окислением органической матрицы и возникновением в ее структуре радикальных фрагментов и активным ростом сформировавшейся наночастицы металла на последнем этапе;
- по результатам высокотемпературной обработки нанокompозитов определено, что молекулярные кластеры располагаются во внешнем слое гуминового вещества, содержащем множество, в том числе кислородсодержащих, функциональных групп, и сохраняются в структуре вещества длительное время;
- исследование динамики деструкции нанокompозитов в процессе линейного подъема температуры показало отчетливые изменения парамагнитных характеристик, обусловленные необратимой трансформацией частиц магнетита в устойчивый наноразмерный гематит.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- рассмотренные органические полимеры выступают не только в качестве эффективных стабилизирующих матриц, но и участвуют в синтезе как восстанавливающие агенты ионов металлов, что может приводить к большей структурной сложности композиционного материала;
- показано, что применение методов магнитного резонанса (ЯМР, ЭПР) позволяет установить место стабилизации и локализации магнитных наночастиц в сложных органических матрицах и распространить апробированные методики на аналогичные металлосодержащие наносистемы;
- показана возможность использования высокотемпературной обработки ферроарабиногалактана как способа получения новых субстанций в процессе направленной карбонизации органической матрицы в наноматериалах;
- использование полученных результатов исследования позволит получить богатую информацию о формировании и способах стабилизации сверхмалых наночастиц металла в сложных органических макромолекулярных объектах, а также развивать способы получения, прогнозирование свойств наноматериалов, контролировать их изменения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;
- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований в области комплексного экспериментально-теоретического изучения новых наноразмерных материалов на основе синтетических и природных органических полимерных матриц и наночастиц благородных и переходных металлов;
- для исследования синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ЭПР и ЯМР-спектроскопии, рентгенодифракционный анализ, ИК-спектроскопия, которые позволяют доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном планировании, выполнении и анализе теоретических расчетов и экспериментов, участии в интерпретации спектральных и расчетных данных, в написании публикаций.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Тихонова Н. И. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по исследованию строения, магнитных свойств новых наноразмерных материалов на основе синтетических и природных органических матриц и наночастиц благородных и переходных металлов и роли органических матриц в формировании наночастиц и их структурной организации методом ЭПР, что вносит значительный научный вклад в развитие органической и физической химии. Диссертация 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 заседании 25 июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Тихонову Н. И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 3 доктора наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, участвовавших в заседании, из 31 человек, входящих в состав совета при разовой защите, проголосовали: за – 22, против – 1, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета
академик

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.



Трофимов Борис Александрович

Арбузова Светлана Николаевна

27.06.2019