Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Сжогиной Алины Александровны «СТРУКТУРА И МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ЖЕЛЕЗА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автором выбрана **актуальная** область физики углеродных структур – эндометаллофуллерены (ЭМФ) и их производные. Данная тематика активно развивается в современной мировой науке. Фундаментальный и прикладной интерес к этим объектам с уникальным строением и особыми физико-химическими свойствами обусловлен большим потенциалом их применений в биомедицинских технологиях. Представленная работа принадлежит приоритетным направлениям, её результаты обладают **новизной** и представляют **научную и практическую ценность**.

Автором ставилась цель – изучить молекулярную и надмолекулярную структуры новых, впервые синтезированных, фуллеренолов с железом, связи их взаимодействий и самоорганизации в растворах с магнитно-релаксационными свойствами в условиях вариации различных факторов. Поставленные автором задачи были решены с помощью современных физических и ядерно-физических методов, а также гидродинамических методов анализа поведения углеродных кластеров в растворах. Важно, что полученные фундаментальные результаты работы являются существенным вкладом в понимание основ синтеза и поведения изучаемых систем, и, по существу, открывают возможности в получении новых эндоэдральных структур с заданными физико-химическими свойствами, востребованными для научно-технических и биомедицинских применений. Автор полностью достиг заявленной цели - изучил строение железоуглеродных кластеров, механизмы взаимодействия водорастворимых производных в водных системах, их магнитно-релаксационные характеристики и радиационную стойкость.

Объем решенных задач свидетельствует о масштабности работы, её содержание полностью раскрывает научное и практическое значение проведенных автором исследований, новизну и актуальность результатов, что отражено в положениях, выносимых на защиту. Впервые получив водорастворимые производные эндометаллофуллеренов железа, автор определил их структуру и магнитно-релаксационные свойства, решил ключевой вопрос об эндоэдральном положения атома железа в углеродном кейдже, а затем исследовал упорядочение водорастворимых

производных эндофуллеренов в водных растворах. Следует подчеркнуть, что в исследованиях главный акцент сделан на развернутый анализ данных рассеяния не только в обратном, но и в прямом пространстве путем построения модельных функций рассеяния вместе с моделированием спектров молекулярных корреляций, что в совокупности дает надежные результаты решения обратной задачи рассеяния. Очевиден преобладающий личный вклад автора в постановке задач, выборе методов и проведении экспериментов, приготовлении образцов эндометаллофуллеренов железа и их водорастворимых производных, анализе данных и обобщении материала, представлении результатов в публикациях и докладах.

Работа изложена на 144 страницах и хорошо иллюстрирована (73 рис.), включает введение, пять глав, заключение, список цитирования (130 ссылок). Опубликовано 6 статей, 10 тезисов российских и международных конференций, два препринта НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, патент РФ и две заявки на изобретение, что является достаточным для квалификационной работы на соискание ученой степени кандидата наук. Безусловным достижением следует считать разработку нового направления физики и химии эндоэдральных структур на базе группы из 17 переходных элементов, что имеет огромный потенциал научно-технических и биомедицинских применений.

Введение раскрывает проблематику физики фуллеренов, связи между структурой и свойствами известных эндоэдральных структур, возможные направления решения задач в этой области, что и предопределило выбор темы, цели и задач исследований. Их главные аспекты сформулированы в положениях, выносимых на защиту. Оригинальность, новизна, научная и практическая значимость работы подтверждена публикациями и апробацией.

В первой главе обсуждаются механизмы образования углеродных и металлоуглеродных структур, особенности их строения и физико-химические свойства. Рассматриваются основные виды железоуглеродных кластеров: экзоэдральные и эндоэдральные соединения переходных металлов с фуллеренами, нанотрубки с интеркалированными атомами металлов, наночастицы переходных металлов, «луковичные структуры». Систематизируя данные, автор уделяет особое внимание работам, в которых изучается координация атома переходного металла с углеродной оболочкой.

Вторая глава посвящена методам определения положения атома железа в молекуле $Fe@C_{60}(OH)_{30}$, анализу его спинового и валентного состояния. Автор обсуждает методики определения наличия гидроксильных групп в $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ и характерных химических связей в комплексах эндофуллеренов железа $Fe@C_{60}$ с биомедицинскими

полимерами. Рассматриваются методы исследования поведения производных эндоэдральных железоуглеродных кластеров в водных растворах и определения их магнитно-релаксационных свойств.

Третья глава обобщает данные по структуре полученных эндоэдральных углеродных объектов, определению положения атома железа относительно углеродного кейджа. Сравнительные данные рентгеновской дифракции на порошках $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{60}(OH)_{30}$ позволили восстановить спектр корреляций $\gamma(R)$ в сферическом представлении как функцию радиуса корреляций R. Из спектра корреляций были найдены радиусы корреляций, позволяющиеся определить положение железа в фуллереновом кейдже. В последующих опытах эндоэдральная позиция атомов железа в молекулах $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ подтверждена методом EXAFS. На основании полученных результатов и сравнении с литературными данными автор обосновано относит синтезированные железо-углеродные структуры к эндофуллеренолам $Fe@C_{60}(OH)_{30}$, в которых атом железа находится в окружении атомов углерода и смещен от центра кейджа к одному из 6-членных циклов. Спектры рентгеновской эмиссионной спектроскопии для $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ и сравнение их с данными для известных соединений, содержащих железо, позволили сделать заключение, что железо в $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ находится в высокоспиновом состоянии (конфигурация $3d\uparrow^5$) и имеет степень окисления +3. Для практических применений важны найденные магнитно-релаксационные характеристики водорастворимых производных эндофуллеренов с железом методом ЯМР. Эти результаты показали возможности использования новых соединений в качестве эффективных контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии.

Четвертая глава посвящена изучению поведения новых водорастворимых соединений $Fe@C_{60}(OH)_{30}$, комплексов $Fe@C_{60}$ с декстрином и поливинилпирролидоном (ПВП) в водных растворах. Автором были выполнены серии экспериментальных исследований указанных объектов МУРН и МУРР при вариации концентрации, pH среды и температуры. Развернутый анализ данных рассеяния в обратном и прямом пространствах, моделирование экспериментальных спектров молекулярных корреляций, позволило получить надежные результаты. С помощью рассеяния нейтронов показано, что эндофуллеренолы железа в нейтральных и кислых водных растворах образуют фрактальные кластеры радиусами ~ 10-20 нм. Анализ молекулярных корреляций по данным рассеяния синхротронного излучения показал, что надмолекулярные образования эндофуллеренолов с фрактальными свойствами имеют трехуровневую организацию. Малые группы масштаба одной (нескольких) молекул собраны в агрегаты на порядок

крупнее молекул и составляют третичные структуры, стабильные в условиях вариации концентрации фуллеренолов и температуры раствора.

В водных растворах комплексов железосодержащих эндофуллеренов с полимерами (ПВП, декстрином) в экспериментах рассеяния нейтронов найдены закономерности формирования молекулярного порядка, качественно подобные упорядочению эндофуллеренолов.

Эти результаты важны не только в фундаментальном аспекте решения проблем самоорганизации, механизмов гидратации, условий устойчивости бинарных и более сложных систем, но и в перспективе биомедицинских применений (МРТ, тераностика).

В **пятой главе** автор приводит оригинальные результаты изучения радиационной стойкости эндоэдральных фуллеренов, определения доли ЭМФ, не разрушенных быстрыми нейтронами в результате взаимодействия с инкапсулированным атомом с учетом поправки на радиационную стойкость пустых углеродных кейджей C_{60}, C_{70} и их гидроксилированных производных.

Результаты и выводы обобщают перечисленные фундаментальные и прикладные достижения. Проведенные исследования расширяют существующие представления о строения эндофуллеренов железа и поведение их водорастворимых производных в водных растворах.

Отдавая должное качеству и значимости работы, следует отметить, что, как и всякое обширное исследование, она не свободна от замечаний, которые, преимущественно, связаны с представлением материала.

1. Нет разделов, обобщающих результаты по главам, которые были бы полезны для общего восприятия всей работы при чтении.

2. Не обозначена конкретная мотивация в выборе систем исследований: в работе крайне мало информации, для каких именно целей они создавались и где непосредственно будут использованы.

3. В некоторых местах опущены подробности по принципиальным моментам обработки экспериментальных данных; автор ограничился ссылками на оригинальные работы, что затрудняет чтение диссертации. В частности, в работе нет информации, как получали корреляционную функцию в методах малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР) – важнейшую характеристику, использовавшуюся в проведенном структурном анализе.

4. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и малоугловое рассеяние синхротронного излучения (МУРР) представлены как два отдельных метода с подробными вводными разделами. По моему мнению, нет принципиальных различий в подходах, на которых основаны данные методы, обладающие лишь разной чувствительностью используемого вида излучения. В то же время, методические различия в реализации двух методов в исследованиях систем определенного типа (в данном случае растворы эндофуллеренов и и производных), что представляет интерес для экспериментаторов, никак не обозначены.

5. В некоторых местах используется не совсем подходящий для диссертационной работы учебный, или научно-популярный, стиль изложения материала. Это, в частности, касается излишне детального и иллюстрированного описания основ методов исследований, а также встречающиеся фразы типа «отпечатки пальцев молекул», или «пионерские работы» в отношении своих работ.

6. Рисунки 28, 29 по существу повторяют рисунки 20, 21.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации Сжогиной Алины Александровны «Структура и магнитно-релаксационные свойства эндоэдральных фуллеренов железа и их производных в водных растворах».

В диссертационной работе решен комплекс задач фундаментального и прикладного характера, что важно для развития научных основ получения и идентификации, водорастворимых производных эндофуллеренов как перспективных материалов для биомедицинских применений.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, надежно обоснованы и достоверны. Её содержание хорошо структурировано и логично изложено. Результаты полностью опубликованы в отечественных рецензируемых журналах и прошли апробацию.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация соответствует заявленной теме по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, по которой представлена к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, представленная к защите диссертация Сжогиной Алины Александровны удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, и полностью соответствует Положению о присуждении ученых

степеней» (п. 9-14), утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Сжогина Алина Александровна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:
начальник сектора нейтронной оптики
Научно-экспериментального отдела
нейтронных исследований конденсированных сред
Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований
(ОИЯИ, ЛНФ им. И.М. Франка),
доктор физико-математических наук Михаил Васильевич Авдеев

Объединенный институт ядерных исследований
Почтовый адрес: 141980, Московская обл., г. Дубна,
ул. Жолио-Кюри, д. 6
e-mail: avd@nf.jinr.ru

Подпись М.В.Авдеева заверяю.

Уч. секретарь ЛНФ ОИЯИ Д.Худоба