

О Т З Ы В

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, выполненную в Отделении нейтронных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Диссертационная работа Сжогиной А.А. посвящена физике новых каркасных углеродных наночастиц, содержащих внутри атом железа в высокоспиновом состоянии, – эндофуллеренов и их производных, представляющих значительный фундаментальный интерес и обладающих огромным потенциалом применений (молекулярные магнетики и магнитные полимерные материалы, контрастные агенты в магнитно-резонансной томографии и др.). Открытие фуллеренов как новой формы углерода (1985, Нобелевская премия 1996) стимулировало развитие целого ряда физических направлений по изучению структуры, электронных и магнитных свойств не только собственно фуллеренов, но и их производных, в том числе уникальных эндоэдральных комплексов фуллеренов. Такого рода объекты до последнего времени оставались малодоступными для физических исследований ввиду трудностей получения даже в лабораторных количествах. Эндофуллеренов с 3d-металлами это касается более других эндоэдральных металлосодержащих производных фуллеренов.

В этой связи представленная к защите диссертация является значимым достижением. В работе с помощью ряда физических методов – EXAFS, АСМ, ЯМР, малоуглового нейтронного и синхротронного рассеяния впервые изучен эндоэдральный железосодержащий фуллерен $\text{Fe}@C_{60}$ и его производная с модифицированной гидроксильными группами поверхностью – фуллеренол $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, а также биосовместимые комплексы $\text{Fe}@C_{60}$ с поливинилпирролидоном (ПВП) и декстрином.

Актуальность и практическая значимость диссертации Сжогиной А.А. определяются тем, что автор выполнила многоплановые исследования строения и физических свойств новых эндоэдральных железо-углеродных нано-объектов. До последнего времени в научной литературе встречались лишь сообщения об обнаружении таких объектов в «следовых количествах».

Для достижения поставленной цели автор диссертации решила ряд задач. Ей был проведен поиск прототипов эндоэдральных структур и выбраны молекулы фталоцианинов железа для превращения в углеродные матрицы, инкапсулирующие атомы железа. Тем самым было задано нужное направление процессу конденсации железо-углеродной плазмы. Автор доказала образование эндоэдральных структур и детально выяснила их строение. Полученные Сжогиной А.А. результаты и разработки можно

распространить на весь ряд 3d-элементов, что актуально для развития физики углеродных и металло-углеродных кластеров – новых материалов для электроники и ключевых компонентов новых биомедицинских препаратов. С учетом этого несомненную значимость представляют результаты изучения гидродинамики водорастворимых производных – фуллеренолов и комплексов Fe@C₆₀ с биосовместимыми полимерами.

В названии диссертации сделан акцент на магнитно-релаксационные свойства железосодержащих эндофуллеренов в связи с их необычной структурой. Её анализ – одна из наиболее актуальных задач физики фуллеренов фундаментальной значимости, которую автор успешно решила.

Отсюда вытекает **научная новизна** работы Сжогоиной А.А. Впервые показано, что железо, взаимодействуя с углеродом в определенных условиях, создает структуру Fe@C₆₀. В ней атом железа находится в высокоспиновом состоянии (валентность +3) и образует эндоэдральный комплекс, причем включенный атом смещен к внутренней поверхности углеродного каркаса, а не находится в центре углеродного каркаса, как бывает в случае эндофуллеренов с более крупными атомами, чем Fe. В результате парамагнитные наночастицы Fe@C₆₀ обладают высокой полярностью. Это сказывается на поведении производных – фуллеренолов в водных растворах, в которых автором обнаружены надмолекулярные структуры, возникающие в результате взаимодействий гидроксильированных поверхностей Fe@C₆₀. Анализ механизмов локального упорядочения эндофуллеренолов с 3d-металлом выполнен впервые и имеет фундаментальную ценность для физики растворов углеродных кластеров.

Наряду с отмеченной выше новизной и фундаментальной значимостью раздел работы, посвященный полимерным производным Fe@C₆₀ и изучению их радиационной их стойкости в сравнении с характеристиками фуллеренолов, служит доказательством перспективности этих объектов для применений в качестве изотопных препаратов. Полученные результаты следует оценить как в высокой степени важные, характеризующие поведение указанных объектов в водных средах в зависимости от рН среды и температуры, степень их устойчивости к действию тепловых и быстрых нейтронов, гамма- и рентгеновского излучения.

Диссертационная работа, изложенная на 144 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (130 наименований), содержит 73 рисунка и 10 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации для физики конденсированного состояния и применений, сформулированы цели, задачи, положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 является литературным обзором и обобщает достижения в области физики экзо- и эндоэдральных фуллеренов с переходными металлами (в т. ч. с атомами железа), механизмы образования

эндофуллеренов в связи с теоретическими и экспериментальными работами по анализу координации атомов металлов внутри фуллеренов.

Глава 2 содержит описание электродугового способа получения $\text{Fe}@C_{60}$ с помощью нового макропрекурсора – *тиролизата фталоцианина железа*. В ней рассматривается превращение $\text{Fe}@C_{60}$ в фуллеренол $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, специфика образования комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ с биосовместимыми полимерами, физические методы изучения этих объектов, впервые полученных автором в НИЦ КИ – ПИЯФ (патент РФ № 2558121, приоритет от заяв. 04.04.2014. Опубл. 27.07.2015. Бюл. № 21).

Следует отметить, что для изучения новых объектов автор выбрал наиболее точные рентгеновские спектральные методы. Принципиально важные результаты по определению положения атома железа в молекулах $\text{Fe}@C_{60}$ и $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ получены с помощью EXAFS и порошковой рентгеновской дифракции. Для анализа спинового и валентного состояния атома железа в эндофуллерене использована эмиссионная рентгеновская спектроскопия, ИК-спектроскопия - для идентификации присоединения гидроксильных групп к каркасу эндофуллерена и подтверждения комплексообразования между $\text{Fe}@C_{60}$ и полимерами. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения изучено поведение производных $\text{Fe}@C_{60}$ в водных средах при вариации концентрации растворов, pH и температуры. Магнитно-релаксационные свойства объектов анализировались автором методом протонного ЯМР с оценкой их влияния на времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов воды.

Экспериментальные результаты получены на современных установках в Гатчине, Гамбурге, Дубне, Москве, Петербурге и Петергофе, что говорит о профессионализме А.А. Сжогойной, как сложившегося физика, сумевшего детально разобраться в тонкостях методик эксперимента и обработки данных.

Глава 3 - наиболее важная часть диссертации. В ней обсуждаются полученные данные о структуре и магнитно-релаксационных свойствах эндофуллеренов $\text{Fe}@C_{60}$ и их водорастворимых производных $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, дается обоснование наиболее значимым выводам диссертации. Приводятся убедительные данные EXAFS и рентгеновской дифракции, свидетельствующие о смещённом к внутренней поверхности каркаса положении атома железа внутри полости C_{60} для $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$. По рентгеновским эмиссионным спектрам был определён заряд +3 внедренного атома железа, и сделан вывод о его высокоспиновом состоянии. Это важно в связи с тестированием магнитно-релаксационных свойств $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ методом протонного ЯМР. Установлено (Таблица 2, с. 82), что наилучшими агентами для МР-томографии будут не фуллеренолы, а полимерные комплексы $\text{Fe}@C_{60}$. Агрегация комплексов в растворе усиливает эффект контрастирования за счет концентрации ионов железа, ускоряющих спин-спиновую релаксацию (параметр T_2) протонов окружающих молекул воды.

Глава 4 посвящена изучению состояния молекул фуллеренолов и комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП и декстрином в водных растворах. Хорошо известно, что фуллерен C_{60} гидрофобен, а образование им комплексов с переносом заряда с биосовместимыми полимерами компактизует полимерные молекулы. Подобного эффекта можно было ожидать и от эндофуллеренов, что автор показала несколькими методами, включая вискозиметрию. Кроме того, удалось установить, что инкапсулированный заряженный атом железа придает полимерным производным новые свойства: они образуют стабильные, компактные ассоциаты фрактального типа. За счет этого фазовое разделение в растворах комплексов происходит при существенно более высоких концентрациях, чем требуется для медицинских целей.

Размеры ассоциатов и фрактальная структура комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ с декстрином слабо зависят от температуры, т.е. растворы не требуют введения дополнительных стабилизирующих соединений.

Комплексы $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП, напротив, демонстрируют температурно- и рН-зависимое поведение ассоциатов. Такие сведения важны для правильного хранения и применения растворов в медицинской практике. Чтобы подготовить образцы контрастных агентов из полимерных комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ для испытаний, можно выбрать молекулярную массу полимеров-носителей, задав тем самым нужный размер частиц. Предварительная работа для этого А.А. Сжогойной уже сделана.

Глава 5 подводит итоги изучения радиационной стойкости эндофуллеренолов железа и комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП и декстрином. Большая часть данных получена впервые. Интересным результатом является обнаружение перехода инкапсулированного атома железа за счет приобретенной при облучении энергии отдачи его ядром в пустые соседние фуллерены C_{60} , присутствующие в образцах наряду с эндоэдральными аналогами. Судя по объему главы, исследованиям стабильности производных эндофуллерена C_{60} под действием нейтронов, рентгеновского и гамма-излучения Сжогина А.А. уделила большое внимание и время. Практически важным в данном разделе работы является вывод о том, что фуллеренолы устойчивее к воздействию нейтронов, чем полимерные производные $\text{Fe}@C_{60}$.

К автору диссертации имеется всего несколько вопросов и замечаний.

1.

Со времени открытия C_{60} и C_{70} Крото, Кёрлом и Смолли метод масс-спектрометрии считается традиционным и наиболее подходящим для детектирования присутствия фуллеренов в фуллереновой саже, эндо- и экзOMETаллофуллеренов, полученных электродуговым испарением графита, а также для анализа состава образцов производных фуллеренов различного типа. Нельзя сказать, что автор диссертации не

охарактеризовала состав полученных ею образцов $\text{Fe}@C_{60}$ и $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, но, с точки зрения уже сложившегося в физико-химии фуллеренов подхода к анализу производных C_{60} , масс-спектральных данных о составе исследованных в работе образцов явно не хватает. Особенно это касается подтверждения высокого выхода эндофуллерена $\text{Fe}@C_{60}$ и подтверждения однородности состава, т.е. подтверждения присутствия только одного атома железа во внутренней полости фуллерена в образцах $\text{Fe}@C_{60}$ / $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, а также оценки числа присоединенных ОН-групп для последних. По какой причине не были получены масс-спектры объектов исследования?

2.

В начале работы на стр. 5 упомянуто, что гидроксирование поверхности эндофуллерена $\text{Fe}@C_{60}$ дает от 30 до 50 присоединений ОН-групп, хотя далее в работе говорится только о фуллеренолах $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, для которых было определено среднее число ОН-групп $n=30\pm 2$. Приведенное на стр. 5 соотношение ($n=30\div 50$) можно считать опечаткой? Или это относится к другим образцам фуллеренолов C_{60} и C_{70} , о которых речь идет только в Главе 5?

3.

На стр. 63 при описании метода вискозиметрии утверждается, что если константа Хаггинса $k' < 0.5$, то макромолекулы набухают, им выгоднее взаимодействовать с растворителем, чем друг с другом, а при $k' = 0.5$ взаимодействие полимер-полимер и полимер-растворитель одинаково. При этом дается ссылка [99] на кандидатскую диссертацию Кульвелеса Ю.В. (Санкт-Петербург, 2009), посвященную изучению полимерных комплексов порфирина. Это утверждение верно не для всех полимеров, а тем более не для полимерных комплексов, в которых конформация полимерных цепей изменяется в сравнении со свободной макромолекулой. Константа Хаггинса k' зависит не только термодинамического качества системы полимер-растворитель, но также от архитектуры макромолекул и их формы в растворе, от молекулярной массы, от равновесной жесткости цепи для линейных полимеров, в чем можно убедиться, обратившись к любой монографии по гидродинамическим свойствам полимеров. Лучшим критерием оценки изменения термодинамического качества системы полимер-растворитель является контроль величины второго вириального коэффициента.

4.

Автор диссертации указала пределы растворимости объектов исследования только в воде, но при этом в процедурах выделения, комплексообразования и некоторых экспериментах были использованы и другие растворители – *o*-ксилол, диметилформамид, водно-солевые буферные системы, пределы растворимости в которых не указаны в работе. При этом автор довольно часто упоминает о существовании таких пределов, как например, для фуллеренов и фуллеренолов C_{70} в

последней Главе 5, стр.116. На стр. 40 сказано, что растворимость полученного эндофуллеренола составила 46 мг/мл, но не сказано в каком растворителе.

5.

В работе не определен однозначно тип связывания $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП и декстрином. На стр.9 в третьем положении, выносимом на защиту, сказано, что комплексы формируются за счет донорно-акцепторного взаимодействия. А на стр. 74 утверждается, что по имеющимся данным ИК-спектроскопии для ПВП и декстрина тип связывания отличается, в случае ПВП образуются новые химические связи, а в случае декстрина – это только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. В чем может быть причина такого отличия? Не противоречит ли это тому факту, что декстрин (продукт деструкции крахмала) в комплексе может «удерживать» существенно большее количество эндофуллеренов с железом, чем ПВП, вступающий в химическую связь с эндофуллереном?

6.

Еще одно замечание относительно цитируемой литературы: не совсем корректно, на мой взгляд, давать ссылку только на обзорную работу [101] на стр. 68 при указании на то, что фуллерен C_{60} – сильный акцептор. О химических и физических свойствах фуллеренов за ~ 30 лет со времени их открытия написано немало хороших монографий, ссылка на одну из них тоже была бы уместна в этом случае.

7.

Замечены следующие опечатки: стр. 9, 2-е положение, выносимое на защиту, – пропущено «в» «в кислой среде», там же на стр.9 в положении 3 в конце будет правильнее сказать не «в комплексах», а «в растворах комплексов»; на стр. 15 – опечатка в слове «экзоэдральными», на стр. 34 – опечатка в слове «железосодержащих».

Высказанные замечания не носят принципиального характера, они не умаляют научной и практической значимости диссертации.

Диссертационная работа прошла требуемую апробацию. Её результаты и выводы докладывались автором на 10 российских и международных конференциях; по материалам диссертации опубликовано 6 статей, из которых 5 в журналах перечня ВАК, имеется один патент РФ, поданы 2 заявки на изобретение. Автореферат объёмом 23 страницы достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа А.А. Сжогоиной производит очень хорошее цельное впечатление как законченное и выполненное в соответствии с поставленными задачами исследование. Работа имеет несомненное фундаментальное и практическое значение, обладает научной новизной, содержит много оригинальных, практически важных результатов, подтвержденных дополняющими друг друга экспериментальными методами.

Объём, научный уровень, актуальность, достоверность и качество полученных результатов работы А.А. Сжогоиной соответствуют требованиям

ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней» (п.9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842.

Автор диссертации Сжогина А.А. заслуживает присвоения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Евламбиева Наталья Петровна
кандидат физико-математических наук
доцент кафедры молекулярной биофизики
и физики полимеров физического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет» (СПбГУ)
Адрес: 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, д.3
Тел: (812) 428-43-65, e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Личную подпись заверяю

начальник отдела кадров №3

Н.И.



28.09.2017

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей