

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ФТИ им А.Ф. Иоффе
доктор физ.-мат. наук С.В. Лебедев



«25» сентября 2017

Отзыв

ведущей организации на диссертацию Марины Вадимовны Суясовой «Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов в водных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

До настоящего времени основной теорией, применяемой для описания стабильных растворов наноструктур, является теория, развитая Дерягиным-Ландау-Вербеком и Овербеком в начале сороковых годов прошлого века, так называемая теория DLVO. Развитие теории, описывающей свойства растворов новых типов углеродных наноструктур - фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмазов, графенов, - необходимых для многообразных применений, потребовало проведение соответствующих исследований.

В качестве объектов исследований в диссертационной работе выбраны фуллеренолы – водорастворимая модификация фуллеренов. Именно получение и исследование свойств стабильных водных растворов фуллеренов является необходимым этапом для применения фуллеренов в медицине, при этом основными вопросами являются кинетика растворения, механизмы взаимодействия и самоорганизации фуллеренов в жидкой фазе.

В диссертационной работе М.В. Суясовой рассматриваются результаты комплексных исследований синтеза водорастворимых фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов редкоземельных элементов, получаемых путем присоединения гидроксильных групп к углеродным каркасам. При этом выполнен анализ структурирования их водных растворов при вариации состава и концентрации молекул, рН-фактора и температуры среды; неоднородности распределения гидроксильных групп на поверхности фуллеренолов; действию электрических и магнитных дипольных сил между фуллеренолами; влиянию ионной силы раствора на степень ионизации фуллеренолов. При этом для анализа

используются тонкие современные методы анализа, включая малоугловое нейтронное рассеяние, масс-спектроскопия, хроматография, атомно-силовая микроскопия.

Большое внимание в диссертации уделено механизмам самоорганизации и устойчивости форм упорядочения металлоуглеродных эндоэдральных комплексов с 4f-элементами их водорастворимых производных в растворах. Впервые исследованы надмолекулярные структуры комплексов в зависимости от атомного номера, размера и электронных свойств инкапсулируемого атома в условиях изменения концентрации, pH среды и температуры в сравнении с явлениями упорядочения пустых фуллеренолов в аналогичных условиях.

Сказанное определяет актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и 13 приложений. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержащего 3 таблицы, 95 рисунков, список использованных источников и приложения.

Содержание диссертационной работы отражено в 21 публикации, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК и многочисленных тезисах в трудах конференций.

Структура диссертации традиционна. Во введении приведена общая характеристика работы, в первой главе дан очень подробный обзор литературы, во второй главе дано описание использованных материалов и методов исследования, в третьей главе приведены результаты исследования поведения гидроксипроизводных фуллеренов C_{60} и C_{70} в водных растворах, в четвертой главе описано явление самоорганизации производных эндофуллеренов гадолиния в водных растворах при вариации состава, температуры, pH среды и, наконец, в пятой главе рассмотрены процессы агрегирования и самоорганизации эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов в растворах, в заключении представлены выводы работы.

Список литературы включает 246 источника, в 13 приложениях приведены параметры аппроксимации экспериментальных данных, схема дифрактометра и основные характеристики приборов.

Из наиболее значимых **новых научных результатов**, полученных в диссертационной работе, следует отметить следующие:

- 1) Впервые проведен сравнительный анализ упорядочения водных растворов

фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ на основе данных синхротронного и нейтронного рассеяния, динамического рассеяния света, найдены неизвестные ранее параметры надмолекулярных структур (размеры, числа агрегации) в зависимости от химического строения молекул, их содержания в растворах.

2) Спектры корреляций позволили восстановить развернутую картину, демонстрирующую общий характер и особенности самоорганизации в ансамблях фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ в водных средах. Показано, что молекулы фуллеренолов локально упорядочены, в первую очередь, в пределах ближайшей координационной сферы и образуют малые группы, которые, в свою очередь, создают цепные, разветвленные и глобулярные агрегаты на масштабах в десятки раз выше диаметра фуллеренола.

3) Для структур, синтезированных с атомами гадолиния, их водорастворимых производных - фуллеренолов доказано эндоэдральное строение. Установлено несимметричное расположение атома гадолиния, определены расстояния между ним и ближайшими углеродными атомами в трех координационных сферах, найдены соответствующие числа координации.

4) Эндофуллерены гадолиния, а также высшие фуллерены C_{84} охарактеризованы методами хроматографии и масс-спектрометрии и впервые исследованы методом малоуглового нейтронного рассеяния в органическом растворителе. Установлено, что эндометаллофуллерены образуют молекулярный раствор, в котором за счет взаимодействий фуллеренов образуются молекулярные пары.

5) Для ряда редкоземельных элементов (атомные числа $Z = 59-69$, от празеодима до тулия) получены эндофуллерены, впервые синтезированы и охарактеризованы их гидроксипроизводные. Впервые показано, каким образом иерархия структурных уровней придает фрактальный характер упорядочению эндофуллеренолов.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов подтверждается следующим:

1. По содержанию, объему и новизне результатов работа представляет собой заметный вклад в научную базу для внедрений ЭМФ в биомедицину и фармацевтику, технологии полимерных, мембранных, адсорбционных материалов.
2. Результаты по надмолекулярной организации фуллеренолов в водных средах имеют непосредственное значение для разработок диагностических и терапевтических

препаратов с гарантией использования без рисков необратимой агрегации (седиментации), потери функциональных свойств (годности).

Следует отметить практическую значимость результатов, определяемую возможностью использования эндофуллеренолов гадолия для магнитно-резонансной томографии, поскольку это позволит на порядок увеличить контрастирующую способность при одновременном снижении рисков интоксикации (передозировки) в медицинской диагностике. Отметим также, что металлофуллеренолы представляют практический интерес для создания новых эффективных препаратов для фотодинамической и нейтрон-захватной терапии.

Многообразие проведенных исследований, использование современных методов и сопоставление ряда результатов с известными литературными данными подтверждают достоверность полученных результатов.

Диссертация не лишена ряда недостатков:

1. Из формулировки первого положения, выносимого на защиту, не ясно, каким образом фуллеренолы с типичным радиусом 1 нм могут образовывать агрегаты с радиусом корреляции в 1 нм.
2. В задаче исследования указан синтез эндофуллеренов. Хотя это важный этап исследования, он не содержит ничего принципиально нового. Эндофуллерены были синтезированы хорошо известным электродуговым методом.
3. В качестве объектов исследования выбраны молекулы $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$, однако не ясна однозначность определения числа (ОН) групп.
4. Не ясно, каким образом с помощью динамического рассеяния света можно определить размеры частиц, которые отличаются на три порядка (рис. 55). Известно, что рассеяние пропорционально шестой степени радиуса, так что большие частицы должны давать подавляющий вклад в рассеяние. На этом фоне рассеяние от малых частиц не должно быть видимым.
5. В главе 4 не приведено достаточно экспериментальных данных, подтверждающих введение атомов Gd внутрь фуллереновой оболочки.
6. Данные AFM, приведенные на рисунках 85-86, вызывают удивление. Каким образом агрегаты сжимаются так, что их латеральные размеры (30 нм) на порядок больше чем их высота (2 нм)? Возможно ли, что это особенности сканирующей иглы, которая из-за конечного размера не может дать хорошее латеральное разрешение.

7. Не приведено объяснения, как атомы, внутри эндоэдрального фуллерена, влияют на агрегацию фуллеренов. Выдвинутое предположение о влиянии ионного радиуса не представляется правдоподобным. При изменении атомного номера Z от 62 до 69 ионный радиус меняется на 5%, при этом число молекул в агрегате меняется на 3-4 раза.

Кроме того, к сожалению, оформление диссертационной работы и автореферата не лишено недостатков. Так, текст диссертации изобилует жаргонными терминами и «кальками» с английского языка, часть графиков содержит подписи на английском языке.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

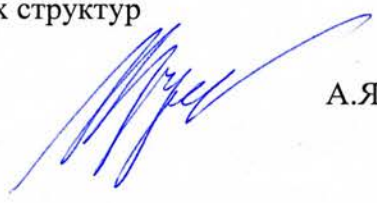
Сделанные в диссертации выводы научно обоснованы, достоверны и являются обобщением эксперимента с применением современных физико-химических, методов диагностики. Диссертационная работа является завершенным научным исследованием в рамках сформулированных задач.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Тема диссертации актуальна, по объему представленных результатов, новизне и достоверности полученных результатов диссертация отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Суясова Марина Вадимовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация М.В.Суясовой доложена и обсуждена на объединенном семинаре "Физика и химия углеродных наноструктур", проводимом на базе лаборатории «Физики кластерных структур» ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 14 сентября 2017 года. Основные положения и выводы отзыва одобрены в ходе обсуждения.

Руководитель семинара
Зав. лабораторией физики кластерных структур
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
доктор физ.-мат. наук, профессор



А.Я. Вуль

Секретарь семинара
научный сотрудник
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
кандидат физ.-мат. наук



К.В. Рейх

