

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Юдиной Елены Борисовны **СВОЙСТВА КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ** представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия.

Детонационные нанодиазы (ДНА) – это перспективный углеродный наноматериал. Препурсоры для получения ДНА дешеры и доступны, методики синтеза материала известны, причем в литературе есть неплохие физико-химические модели описывающие механизмы подобного синтеза. Неоднократно отмечалось, что если будет найдена область применения ДНА, требующая значительных количеств материала, то переход от лабораторных методик к малотоннажному производству вполне возможен.

Поиск перспективных областей практического применения ДНА является актуальной задачей. Вместе с ней возникает фундаментальная задача исследования и теоретического описания свойств ДНА и возможностей направленной его модификации. Цель подобных модификаций – приспособление материала для новых областей применения.

Актуальность темы диссертационной работы Е.Б. Юдиной состоит в решении перечисленных выше задач.

В работе описаны методики многоступенчатого синтеза стабильных во времени водных дисперсий (гидрозолей) ДНА, состоящих из не агрегированных алмазных частиц размером 3-5 нм, поверхность которых покрыта катионами лантаноидов (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+}). Для конечного и промежуточных материалов проведено систематическое экспериментальное исследование физико-химических свойств с помощью набора современных экспериментальных методов. Осмысление полученных экспериментальных результатов позволило автору указать новые возможности применения модифицированных ДНА. В диссертации, в частности, показано, что материал, модифицированный катионами

Gd^{3+} , может рассматриваться как перспективный МРТ- контрастный агент. Считаю, что **фундаментальная и прикладная значимость** работы очевидна. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 (пункты 1 и 3).

Работа состоит из 5 глав, списка литературы (144 ссылки). Общий объем диссертации – 99 страниц.

Текст диссертации хорошо структурирован. Каждая глава разбита на короткие параграфы. В первом параграфе формулируются задачи, решению которых посвящена данная глава, в последнем параграфе – подводятся итоги и формулируются выводы. Логика автора легко прослеживается как внутри каждого раздела, так и при переходе от раздела к разделу.

Процесс получения целевого модифицированного ДНА материала на всех стадиях сопровождался тщательным исследованием физико-химических свойств. Были определены характерные размеры частиц после дезагрегации (3-5 нм), химический состав кислородосодержащих групп на поверхности (это в основном $COOH$), электрофизические параметры частиц ДНА в гидрозолях, предельное количество катионов редкоземельных металлов, закрепленных на поверхности одной ДНА частицы (9-12). Отмечу, что существенные физико-химические параметры как правило определены одновременно несколькими методами. Например, размер частиц ДНА после дезагрегации измерен методами РФА и динамического светорассеяния, а количество катионов на одну частицу – гравиметрическим методом и методом кондуктометрического титрования. Использование нескольких методов для получения одной и той же величины обеспечило надежность полученных результатов.

Наиболее оригинальным и существенным результатом работы мне представляется доказательство того, что полученные в работе стабилизированные дисперсии ДНА, модифицированных катионами Gd^{3+} , существенно увеличивают скорость релаксации ЯМР пиков протонов воды. Диссертантка экспериментально показала, что коэффициенты релаксации для полученного материала в 5-8 раз выше, чем у используемого в медицине

МРТ контрастного агента с гадолинием. Существенным результатом является и получение алмазных пленок, в которые за счет модифицированного алмазного наноматериала были внедрены люминесцентные центры Eu^{3+} . Получение подобных модифицированных пленок – достаточно сложная синтетическая процедура, но диссертантка справилась с её выполнением.

Диссертация Е.Б. Юдиной производит хорошее впечатление. Текст подтверждает квалификацию автора. Объем выполненной работы достаточен для кандидатской диссертации.

По материалам диссертационной работы опубликовано семь статей. Отмечу публикации в J. Phys. Chem. C. и Eur. J. Inorg. Chem. Это журналы с хорошей репутацией и рейтингом.

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов обеспечена использованием в работе современных физико-химических методов и подтверждается публикациями.

По тексту диссертации у меня есть несколько вопросов и замечаний:

1) Любая серьезная публикация включает в себя раздел «Приложение». Туда помещают экспериментальные данные, не вошедшие в основной текст, детали расчетов и т.д. В диссертации такого раздела нет. В него можно было поместить несколько масс-спектров, результаты конволюции ИК-спектров, несколько характерных кривых кондуктометрического титрования, ^1H ЯМР спектры и пояснения к ним и многое другое. Некоторые результаты стали бы понятнее.

2) Интересным и важным параметром, характеризующим материал ДНА- $\{\text{Ln}\}$ является величина N_{Ln} , количество катионов Ln^{3+} , связанных с одной частицей ДНА. Эта величина определялась по результатам гравиметрических измерений (раздел 4.1) и кондуктометрического титрования (раздел 4.2.1). Параметры типа N_{Ln} определяются редко, и хорошо, что в работе он рассчитан. Однако, деталей расчета нет. Каким образом

обрабатывались экспериментальные данные в обоих экспериментах? Как учитывалось, что катион может быть связан с одной двумя и тремя частицами? Удивляет, что смена аниона в титрате меняет величину N_{Ln} , а замена Gd на Eu – нет. Мне кажется, что в алгебраический расчет должна войти константа равновесия обменной ион-молекулярной реакции. Эта константа для Gd^{3+} на Eu^{3+} должна быть разной.

3) Для определения состава кислородосодержащих групп на поверхности ДНА в работе используют масс-спектральный метод (см. Разделы 2.3.8. и 3.1.1). Автор называет свой метод «пиролитической масс-спектрометрией». Название необычное. При использовании масс-спектрометра в физико-химических опытах важнее всего способ ионизации. Отсюда названия: масс-спектрометрия МАЛДИ, лазерная масс-спектрометрия, ион-ионная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с химической ионизацией и т.д. Использование термина «пиролитическая масс-спектрометрия» наводит на мысль, что наблюдаемые в эксперименте ионы образуются в результате пиролиза. Текст на стр. 54 как будто подтверждает это: «Очевидно, пик с массой 28 можно отнести к разложению карбониллов, которые присутствуют исходно на поверхности и образовались в результате деструкции ангидридов. Появление 44 массы при 700 °C обусловлено разложением лактонов».

На самом деле оба иона образуются в результате ионизации молекул CO_2 с помощью электронного удара. Возможно, при высокой температуре появляется молекула CO (см. рисунок 3.1), но эту возможность автор диссертации не обсуждает. Пиролиз приводит к образованию нейтральных продуктов разложения, из которых затем под действием электронов образуются ионы (в данном случае – катионы). Используемый в работе метод – это масс-спектрометрия с электронным ударом. Вероятно, все, о чем я говорю диссертантке понятно, и речь идет только о неудачном тексте.

Сделанные замечания не повлияли на мою в целом, положительную оценку представляемой работы.

По моему мнению, рассматриваемая диссертационная работа по объему и содержанию является хорошей научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития страны: создание и физико-химическое исследование новых углеродных наноматериалов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее автор, Юдина Елена Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия». Автореферат и публикации полно отражают содержание работы.

Профессор Химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,

Доктор химических наук
по специальности 02.00.04 физическая химия

Коробов Михаил Валерьевич



(Коробов М.В.)

24 января 2025 года. Подпись Коробова М. В. Заверяю

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Телефон: +7 (495) 939-35-71, адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru

