

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ФГБУН Института химии
твёрдого тела УрО РАН
доктор химических наук
/М.В. Кузнецов/
«27» августа 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу Албади Ямена на тему **«Формирование, физико-химические и МРТ-контрастные свойства нанокристаллического ортоферрита гадолиния»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4.

Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Я. Албади посвящена чрезвычайно важной и актуальной проблеме – поиску и разработке T_1 – T_2 -двумодальных контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии (МРТ), позволяющих повышать четкость изображений и тем самым улучшать диагностику заболеваний.

В качестве объекта исследования выбран нанокристаллический ортоферрит гадолиния $GdFeO_3$, поскольку в состав его перовскитоподобной структуры входит гадолиний, проявляющий T_1 -контрастные свойства, и оксид железа, который используется как T_2 -контрастное вещество в виде наночастиц. Принципиальной задачей для достижения T_1 – T_2 -двухмодального контрастного эффекта является получение кристаллов $GdFeO_3$ достаточно малого размера, чтобы, с одной стороны, больше катионов Gd^{3+} могло расположиться вблизи поверхности для эффективной T_1 -релаксации, а с другой – достигалось суперпарамагнитное состояние нанокристаллов $GdFeO_3$ при комнатной температуре, что важно для проявления T_2 -контрастных свойств.

В качестве основного метода получения нанокристаллического $GdFeO_3$ автором выбран метод соосаждения, который неоднократно использовался другими исследователями. Однако в большинстве работ отсутствуют систематические исследования по установлению закономерностей влияния условий соосаждения на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов $GdFeO_3$, образующихся после термообработки, а также на их магнитные и МРТ-контрастные свойства. Кроме того, отсутствуют сведения по особенностям и механизму нового предлагаемого автором метода синтеза этих нанокристаллов – ультразвукового соосаждения.

Цель работы сформулирована как разработка физико-химических основ получения нанокристаллов ортоферрита гадолиния методом соосаждения, определение особенностей их строения и установление возможности их функционального применения в качестве основы T_1 – T_2 -двухмодального МРТ-контрастного вещества.

В соответствии с целью определены и задачи исследования:

- определение физико-химических основ формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения;
- установление влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки; на их магнитные и МРТ-контрастные свойства

Важность и актуальность работы Албади Ямена подтверждаются тем, что ее значительная часть выполнена в рамках проекта Российского научного фонда, а также тем, что её результаты, представленные автором на международных и российских профильных конференциях, были высоко оценены научным сообществом. Кроме того, высокий уровень полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных изданиях.

Диссертационная работа Я. Албади по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (178 наименований) и одного приложения. Работа изложена на 140 страницах печатного текста, содержит 19 таблиц и 51 рисунок.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Указаны новизна, теоретическая и практическая значимость исследования; дано изложение основных положений, выносимых на защиту.

В первой главе (литературный обзор) приведены основные принципы метода магнитно-резонансной томографии как неинвазивного метода визуализации биологических тканей, основанного на методе ЯМР на ядрах водорода ^1H . Даны разъяснения понятий времен и скоростей релаксации намагниченности, приведено краткое описание МРТ-контрастных веществ. Рассмотрен феррит гадолиния GdFeO_3 как функциональная основа МРТ-контрастных веществ; представлены его кристаллическая и магнитная структуры, приведены различные методы синтеза нанокристаллов GdFeO_3 . Подробно рассмотрены результаты синтеза и исследования свойств нанокристаллического феррита гадолиния, полученного методом соосаждения.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны используемые в ходе работы способы получения нанокристаллов GdFeO_3 и методы исследования их физико-химических и функциональных свойств.

В третьей, четвертой и пятой главах представлены основные результаты и их обсуждение. Автором детально описаны и объяснены изменения физико-химических характеристик и функциональных свойств нанокристаллического GdFeO_3 в зависимости от метода соосаждения.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе Я. Албади результатов подтверждаются методически обоснованным использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (рентгеноспектральный микроанализ, синхронный термический анализ, порошковая рентгеновская дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, Мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe , вибрационная магнитометрия, а также методы анализа коллоидных растворов: динамическое рассеяние света, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H), тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов и непротиворечивостью известным физико-химическим моделям.

Все результаты представленной диссертационной работы обладают несомненной **научной новизной**:

- предложены новые подходы к синтезу нанокристаллов GdFeO_3 меньших размеров и меньшей степени агрегации методом соосаждения, такие как микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение;
- установлено влияние методики соосаждения, температуры растворов реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов реагентов, угла столкновения их струй и ультразвуковой обработки при соосаждении на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- установлено влияние методики соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на магнитные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- установлено влияние методики соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на МРТ-контрастные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, в их коллоидных растворах;
- определён механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения и выявлена важная роль в этом карбонатных примесей;
- определено содержание карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах термообработки соосаждённых гидроксидов;
- определены энтальпия и энергия активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III).

Ценность результатов для науки и техники

Научная ценность полученных Я. Албади результатов заключается в том, что нанокристаллы GdFeO_3 , полученные микрореакторным и ультразвуковым

соосаждением, можно рассматривать как функциональную основу T_1 – T_2 -двухмодальных МРТ-контрастных веществ при определённой магнитной индукции. Варьирование методики соосаждения и применения ультразвуковой обработки при соосаждении позволяет получать нанокристаллы GdFeO_3 с различными МРТ-контрастными свойствами. Полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с заданными структурными, дисперсными и морфологическими характеристиками путём варьирования методики соосаждения, температуры растворов реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов реагентов и угла столкновения их струй, а также применения ультразвуковой обработки при соосаждении. Путём варьирования методики соосаждения можно синтезировать нанокристаллы GdFeO_3 с заданными магнитными характеристиками.

Основное содержание работы отражено в 8 статьях в 7 российских и зарубежных рецензируемых журналах, из них 6 журналов индексируются в базах данных «Web of Science» и «Scopus» и один – в базе данных «РИНЦ». Результаты работы апробированы на 9 конференциях – трех международных и шести всероссийских.

В результате проведённого анализа текста диссертации, публикаций и автореферата Я. Албади можно констатировать, что работа представляет собой законченное научное исследование, поставленные в ней цели и задачи выполнены. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным целям и задачам. Защищаемые положения обоснованы. Разделы работы взаимосвязаны, выводы находятся в соответствии с полученными автором результатами.

Вопросы и замечания по диссертационной работе Я. Албади:

1. На стр. 66 диссертации малое значение энтальпии ($-16,89$ кДж/моль) образования GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа (III) объясняется нанокристаллическим состоянием этого феррита. Можно ли сравнить полученное значение с энтальпией образования крупнокристаллического GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа (III)?

2. В разделе 4.1.5 (стр. 78) установлено, что ширина запрещенной зоны GdFeO_3 зависит от способа получения этого феррита и уменьшается с уменьшением размера частиц. Эта закономерность объясняется агрегацией наночастиц. Рассматривалась ли в работе альтернативная причина такому изменению ширины запрещенной зоны, связанная с увеличением дефектов на поверхности наночастиц?

3. При синтезе нанокристаллического феррита гадолиния путем прямого, обратного и микрореакторного осаждения в качестве осадителя использовали аммиачный раствор, тогда как при ультразвуковом и без ультразвукового осаждения осадителем являлся раствор гидроксида натрия. Почему произошла

смена осадителя? Как тип осадителя может повлиять на стадии и механизм образования нанокристаллов, приведенный на рис. 6 автореферата (стр. 9) и рис. 3.10. на стр. 61 диссертации?

4. К сожалению, в тексте обсуждения результатов МРТ-контрастных характеристик исследованных образцов отсутствует сравнение их с ранее опубликованными данными по применению GdFeO_3 в качестве основы для препаратов МРТ-контрастирования. Имеются ли преимущества и в чем они заключаются?

5. В разделе 5.2 диссертации приведены значения продольной, r_1 , и поперечной, r_2 , релаксивностей и их соотношения r_2/r_1 . С какой точностью определены эти экспериментальные данные и значимы ли единицы сотых значений после запятой в их величинах?

6. В качестве замечания можно отметить пожелание указать в докладе, в каких организациях проводились исследования с использованием современного научного оборудования (например, ПЭМ, Мёссбауэровская спектроскопия, магнитометрия, ЯМР).

Сделанные замечания не снижают оценку диссертационной работы Я. Албади. По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Албади Ямена на тему «Формирование, физико-химические и МРТ-контрастные свойства нанокристаллического ортоферрита гадолиния» соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в учебной и практической деятельности в ФБГУН Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), ФБГУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН» (г. Москва), ФБГУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН» (г. Санкт-Петербург), ФГБУН «Институт катализа Сибирского отделения РАН» (г. Новосибирск), ФГБУН «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН» (г. Екатеринбург), ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН» (г. Черноголовка), ФГАОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (г. Москва), ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (г. Новосибирск), а также в высших учебных заведениях по профильному направлению подготовки. А в качестве научных коллективов, которым следует продолжить или развить соответствующие исследования, можно указать коллектив кафедры физики ФГБОУ ВО "Поволжский государственный технологический университет" (г. Йошкар-Ола) и коллектив межкафедральной лаборатории биомедицинского материаловедения ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации (г. Санкт-Петербург).

В заключение можно сказать, что рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09. 2013 г. (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. В соответствие с п. 9 диссертация Албади Я. на соискание учёной степени кандидата наук является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития исследований в области контрастных веществ для МРТ, а её автор, Албади Ямен, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Отзыв ведущей организации заслушан и одобрен на заседании совместного научного семинара лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского и лаборатории оксидных систем (Протокол № 4 от 26 августа 2024 г.).

Кандидат химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия, ведущий научный сотрудник, зам. директора по научной работе ФГБУН Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория оксидных систем

Леонидов Илья Аркадьевич

Доктор химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Денисова Татьяна Александровна

620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

e-mail: secretary@ihim.uran.ru

телефон: +7-343-3745219.

Подписи И.А. Леонидова и Т.А. Денисовой заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.



О.А. Липина

26 августа 2024 г.