

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Сидорова Александра Владимировича**  
**«Химически модифицированные нанокompозиты на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния маркеров нефтепродуктов»**  
представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.21 – Химия твердого тела**

Исследования в области создания сенсоров с новыми свойствами на базе наноматериалов с использованием уникальных нанотехнологий чрезвычайно важны. Для получения сверх чувствительных оптических, химических и биохимических сенсоров, как известно, используют наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы и квантовые точки. В тоже время, сенсоры, основанные на использовании наноразмерных организованных пленочных структур (пленки Ленгмюра—Блоджетт и самоорганизованные моно- и полислои), активно применяют в оптических, поверхностно-акустических и пьезокварцевых (объемно- акустических) сенсорах. При этом все виды наноразмерных частиц, внедренные в различные органические или неорганические матрицы (монослои или пленки), как композиционные материалы применяют для определения газов и жидких сред для мониторинга окружающей среды или в криминалистике.

Рассматриваемая кандидатская диссертация А.В. Сидорова посвящена разработке метода получения нанокompозитных материалов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на основе серебра с полимерным покрытием, содержащего молекулы  $\pi$ -акцепторов, для мониторинга полиароматических, серосодержащих гетероциклических соединений, фенолов. В работе выдвинута идея об увеличении чувствительности сенсора за счет повышения интенсивности сигнала ГКР в результате селективного и эффективного связывания  $\pi$ -акцепторов сенсора с серосодержащими соединениями с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ).

Автором проведена большая экспериментальная работа по поиску оптимальных условий получения планарных нано структурированных слоев серебра на подложках из стекла, металлического кремния, слюды алюминиевой фольги, различными способами – термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра и магнетронным напылением. Систематическое изучение микроструктуры и морфологии поверхности нано слоев серебра и физико-химических свойств полученных нано материалов осуществлено с привлечением современных методик сканирующих микроскопов и методов спектроскопии диффузного и зеркального отражения, комбинационного рассеяния света, РФЭС-, Оже-, оптической электронной спектроскопии. Диссертантом установлено, что нано покрытия металлического серебра методом термического разложения имеют в 30-100 раз более высокие коэффициенты усиления сигнала ГКР, а также имеют высокую стабильность на протяжении года. В работе разработаны нано композиционные материалы путем покрытия серебряного слоя прозрачными полимерными пленками на основе хитозана, гидроксиэтилцеллюлозы, поливинилового спирта и поливинилпирролидона с целью защиты от окислительной деструкции и внедрения загрязняющих микропримесей. Предложен новый подход к усилению сигнала ГКР введением в полимерный слой молекул  $\pi$ -акцепторов на базе хлор- и циан- производных хинона, способных образовывать КПЗ с серосодержащими ароматическими и гетероциклическими аналитами. Показано, что полисахариды образуют равномерное и непрерывное покрытие серебра с низкими фонами комбинационного рассеивания и люминесценции; обеспечивают абсорбцию молекул  $\pi$ -акцепторов и аналитов, причем лидером для использования является хитозан.

Таким образом, в ходе проведенных исследований А.В.Сидоровым разработана новая оптическая сенсорная система для определения с помощью спектроскопии ГКР малых количеств сернистых маркеров нефтепродуктов.

Эти достижения позволили предложить методики количественного определения дибензотиофена и дибензотиофен-5-сульфоксида с пределами диагностирования  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л соответственно, методом спектроскопии ГКР с сигналами в видимой области. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

По изложенному материалу в автореферате имеются не существенные замечания.

- На мой взгляд, не корректно констатировать о химической модификации полимеров (стр.24) при компаундировании их с  $\pi$ -акцепторами, поскольку последние удерживаются в слое полимера с сохранением своей структуры (рис. 9, стр. 15) и структура полимера при этом не изменяется. Общепринято считать химическую модификацию полимеров в случае изменения химического строения макромолекул как результат их химических трансформаций.

- Автор апеллирует на химическую модификацию  $\pi$ -акцептора в КПЗ как метод химической модификации нанокompозитных материалов...(пункт 2, стр. 5), утверждая при этом об иммобилизации КПЗ в структуре хитозана (пункт 4, стр. 5). Но ведь процесс образования КПЗ происходит не во время получения нано композитного серебряного сенсора, а в момент детектирования аналита, причем химическая структура полисахарида сохраняется на всех этапах. Очевидно, термин «химически модифицированные нано композиты» не является корректным.

- Вследствие выше сказанного возникает вопрос: какова цикличность использования нового оптического детектора, полученного на основе серебряного нанокompозитного материала?

- На стр. 7 имеется высказывание, что в качестве восстанавливающих агентов использовали растворы пероксида водорода и т.д.... В автореферате нет объяснения - каким образом? Ведь перекись водорода – окислитель.

В целом представленная работа несомненно актуальна, имеет оригинальные новые достижения в материаловедении нано размерных твердых тел. При этом исследования А.В. Сидорова являются частью грантов РФФИ. По результатам работы имеется 12 публикаций: 5 статей, из них 4 статьи в иностранных изданиях, 1 патент РФ и 6 тезисов на международных и российских конференциях.

Считаю, что диссертация соответствует требованиям ВАК РФ, 9 положению «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и, соответственно, её автор **А.В. Сидоров заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.**

Профессор, д.х.н.,

с.н.с. лаборатории гетероатомных соединений  
ФГБУН Института нефтехимии и катализа РАН,  
адрес: 450075, Уфа, проспект Октября 141

e-mail: vnirara@mail.ru

моб.тел.: 7 -917-42-82-402

15 декабря 2016 года

 Внира Рахимовна Ахметова

Подпись В.Р.Ахметовой удостоверяю:

Ученый секретарь Института нефтехимии  
и катализа РАН, г. Уфа, к.х.н.

 Анна Юльевна Спивак

