

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Сидорова Александра Владимировича  
**«ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА  
ОСНОВЕ СЕРЕБРА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО**

**КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ МАРКЕРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ»**

*представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальностям 02.00.21 – химия твердого тела*

Диссертационная работа Сидорова Александра Владимировича посвящена разработке новых наноструктурированных материалов на основе благородных металлов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Актуальность данного направления исследований обусловлена развитием современных аналитических методов и методик экологического мониторинга. Требования к индикаторным системам в свете перехода на технологии lab-on-chip (лаборатории на чипе) и развитие метода ГКР задают необходимость создания доступных и масштабируемых планарных наноструктурированных материалов на основе благородных металлов, способных модулировать сигнал, связанный с присутствием целевых анализируемых веществ, в частности, определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений, полиароматических углеводородов, фенолов, определяющих качества топлив.

Практическая реализация этого подхода осложнена рядом фундаментальных проблем: определение корреляции между составом, морфологией, структурой разработанных систем и их функциональными характеристиками.

Диссертационная работа А.В.Сидорова посвящена решению задач, позволяющих разработать новые подходы для экологического мониторинга и определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений, полиароматических углеводородов, фенолов с использованием новых нанокompозитных материалов на основе благородных металлов с эффектами химического связывания и распознавания с помощью спектроскопии ГКР. Кроме того, в работе применен ряд аналитических подходов, доказывающих достоверность и точность полученных результатов.

В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы А.В. Сидорова актуальна как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Диссертация



представляет собой комплексное исследование, посвященное разработке наиболее эффективных в применении к контролю качества топлива методов и методик получения ГКР-активных поверхностей на основе наноструктурированного серебра и полимерного покрытия, модифицированного  $\pi$ -акцепторным соединением, формирующим комплексы с переносом заряда (КПЗ) с определяемыми веществами: полиароматическими гетероциклическими серосодержащими соединениями, полиароматическими углеводородами, фенолами.

Исследования проведены с помощью современных физико-химических методов, таких как растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгено-фазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ, УФ-спектроскопия, динамическое светорассеяние, люминесцентная спектроскопия, ГКР.

Диссертационная работа А.В. Сидорова представляет собой завершенное исследование, изложена на 221 странице с 97 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 345 ссылок. Работа состоит из введения, трех основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы, приложений и благодарностей. Работа хорошо оформлена и структурирована.

Во **введении** автор определяет цели и задачи исследования, обосновывает актуальность, научную ценность работы и практическую значимость исследований.

В первой главе выполнен **обзор литературы**. Обзор литературы в диссертации включает *десять* основных разделов. Рассмотрены значимые этапы развития современных подходов в области эффекта ГКР, базисные физические принципы и ключевые механизмы усиления комбинационного рассеяния света, лежащие в основе эффекта ГКР, аспекты явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для наноразмерных металлических систем для ГКР-спектроскопии и методы их получения, обсуждены важнейшие методы формирования планарных наноструктурированных покрытий на основе благородных металлов, представлены полимерные нанокомпозитные материалы, содержащие наночастицы благородных металлов; рассмотрены современные подходы к получению таких материалов, а также требования, предъявляемые к ним



для ГКР-спектроскопии. Кроме того, показаны особенности анализа объектов для экологического мониторинга окружающей среды с помощью ГКР-спектроскопии, особенности формирования межмолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ) и возможность их использования для определения маркеров нефтепродуктов в ГКР-спектроскопии. В десятом разделе литературного обзора рассмотрены существующие коммерчески доступные ГКР-сенсоры и представлены основные функциональные характеристики сенсорных систем, приведен сравнительный анализ с существующими сенсорами на основе эффекта ППП. На основании проведенного анализа в заключительном разделе литературного обзора сформулированы задачи исследования и выбор объектов исследования.

Вторая глава, **Экспериментальная часть** диссертации, посвящена описанию реактивов и оборудования, использованного в работе, а также методам получения и исследования материалов.

В **третьей главе** в пяти разделах представлены результаты исследований и проведено их обсуждение. В *первом и втором разделах* третьей главы рассмотрены методы получения наночастиц серебра (НЧС), в том числе на стеклянных подложках различной морфологии (получение планарных наноструктурированных покрытий), проведена оценка физико-химических свойств и функциональных характеристик полученных наноматериалов. Обсуждены и обоснованы сложности выбора «главных» или «единственных» параметров микроструктуры материала, которые могли бы дать сколь либо значимые и физически осмысленные «количественные» корреляции микроструктуры и свойств, обоснован выбор основной микроструктурной характеристики – спектры поглощения наноматериала в видимой области, интегрально характеризующие возбуждение плазмонов в структуре.

Результаты сведены в таблицу и наглядно показывают, что наиболее оптимальным наноструктурированным материалом на основе НЧС для практического использования в широком круге ГКР-приложений в качестве активного элемента оптической индикаторной системы являются планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом.

*Третьему и четвертому разделу* необходимо уделить особое внимание. В них предложен и обоснован **новый подход** по увеличению чувствительности, специфичности ГКР-анализа, основанный на целенаправленном формировании



комплексов с переносом заряда между молекулами-акцепторами и определяемыми молекулами-аналитами (маркерами нефтепродуктов). Предварительно диссертант обосновал необходимость нового подхода, указав, что исследуемые маркеры нефтепродуктов поглощают в УФ-области спектра, что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, необходимой для ГКР, а также демонстрируют достаточно низкое сродство к металлической поверхности, препятствующее хемосорбции. Это, в свою очередь, снижает эффективность усиления сигнала ГКР и приводит к ограничениям в эффективном использовании существующих ГКР-активных материалов для селективного высокочувствительного определения аналитов. С другой стороны, в литературном обзоре описана способность исследуемых аналитов (полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений, ПАГСУ) образовывать межмолекулярные комплексы с переносом заряда с появлением новых широких полос поглощения в видимой и ближней ИК-области.

В работе предложена новая идея определения ПАГСУ в виде КПЗ в результате возбуждения электронной системы комплекса на поверхности наноструктурированных материалов на основе серебра при использовании резонансного возбуждающего лазерного излучения. Подробно показано, что КПЗ образуется за счет переноса  $\pi$ -электронной плотности донора на акцептор, и определение маркеров нефтепродуктов наиболее эффективно в том случае, когда полоса ППР металлических наноструктур и длина волны возбуждающего лазерного излучения совпадают с полосой поглощения образованного КПЗ.

Значительная часть работы посвящена исследованию оптически прозрачных полимерных покрытий, 1) обладающих достаточной сорбционной способностью к  $\pi$ -акцепторным соединениям, 2) служащих защитным слоем для планарных наноструктурированных частиц серебра и 3) проницаемых для преконцентрирования целевого аналита и акцептора, необходимых для образования КПЗ вблизи наноструктурированного серебряного покрытия. Итогом работы, описанной в третьей и четвертой частях третьей главы диссертации, стал доказательный выбор полимера (хитозана), необходимой толщины полимерного покрытия и акцептора: 7,7,8,8-тетрацианохинондиметана (ТЦНХ) и 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинона (ДДХ).

*Пятый раздел* третьей главы диссертации подводит практический итог ранее проделанной работе: в нем описано создание оптической индикаторной системы для определения аналит-маркеров нефтепродуктов методом ГКР. Предложенная система проверена на устойчивость к фотодеградациии под воздействием лазерного излучения, оценена воспроизводимость и чувствительность полученных результатов на оптических индикаторных системах при определении маркеров нефтепродуктов в пределах регламентированных норм содержания данных соединений – важнейшие аналитические характеристики для каждой новой методики определения компонента.

В заключение работы А.В. Сидоров приводит основные **Выводы** проведенного исследования.

К числу наиболее значимых результатов, полученных автором, следует отнести:

1. Обоснованный выбор метода получения планарных наноструктур серебра на подложке заданной морфологии.
2. Доказательный выбор полимера для создания оптически прозрачного защитного покрытия – матрицы для  $\pi$ -акцепторного соединения, являющегося модификатором матрицы и индикатором для определения маркеров нефтепродуктов.
3. Аналитически грамотный выбор  $\pi$ -акцепторного соединения, способного распознавать анализируемое вещество и химически связываться с ним путем формирования КПЗ.
4. Разработку композиционного материала, включающего нанесенный на стеклянную подложку заданной морфологии планарного наноструктурированного серебра, защищенного оптически прозрачным слоем природного полимера (хитозана), модифицированного  $\pi$ -акцепторным соединением, для определения маркеров нефтепродуктов методом ГКР.
5. Метрологическую обработку полученных данных, доказывающих достоверность и правильность полученных результатов.

Отдельно необходимо отметить, что предложенная оптическая индикаторная система позволяет впервые в мировой практике количественно определять концентрации важнейших маркеров нефтепродуктов, что до выполнения



настоящей диссертации не было достижимо ни для одного из известных типов наноструктурированных материалов.

ОБЩАЯ ОЦЕНКА РАБОТЫ. Работа является законченным исследованием, направлена на решение важной и актуальной задачи, выполнена на высоком научном уровне, в работе использованы современные методы исследования. Достоинством работы является ее многопрофильный характер, а также выраженная практическая направленность в приоритетной области создания полимерных композиционных материалов. Фундаментальность, новизна и оригинальность полученных в работе данных не вызывают сомнений. Выводы соответствуют полученным в работе результатам.

При чтении диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

1. Литературный обзор и последующие результаты с их подробным описанием и объяснением – это две отдельные работы. Вызывает уважение проработка 345 литературных источников, при этом прямое отношение к полученным результатам имеют около 100 ссылок. Насколько логически выверено, доказательно и с обобщающими выводами написана глава 4, настолько же размыто целеполагание в литературном обзоре, и только с 84 стр. начинается конкретизированный обзор литературы под решаемую задачу.
2. Присутствуют технические недочеты: на рис. 48 подписи приведены на русском и английском языках, на рис. 56 представлены спектры без обработки, практически в том виде, каком они получаются при регистрации на приборе. Подпись к рис. 67 и предваряющий текст на стр. 130 относят максимумы полос поглощения при  $1361$  и  $1651\text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям С–С ароматического кольца (одинарных – так в тексте), при этом классическое отнесение – это валентные колебания двойной связи С=С ароматического кольца ( $1651\text{ см}^{-1}$ ) и плоскостные деформационные колебания СН при двойной связи С=С ( $1361\text{ см}^{-1}$ ).
3. Диссертация написана хорошим литературным языком, и тем более бросаются в глаза отступления от выбранного стиля, выражающиеся в употреблении жаргонизмов, например, «*спектроскопией комбинационного рассеяния можно проводить исследования*» (с. 15), «*...усиление может быть обусловлено состоянием химических взаимодействий...*» (с. 19), «*...вносит наибольший*

*вклад к увеличению» (с. 20), «присоединения ... функциональных молекул» (с. 55), «комплиментарные функциональные группы» (с. 55), в течении ... года, мес, 15 мин (с. 131, 132, 133 и далее), «... предел обнаружения на два порядка лучше» (с. 76, 78), «...методы анализа достаточно дороги и громоздки...» (с. 79), «в сочетании с подходом спектроскопии ГКР...» (с. 77).*

Оппоненту осталось не понятным, как «модифицированные ГКР-активные поверхности демонстрируют предел обнаружения ионов урана ...», а «уран является представителем класса токсичных металлических ионов...» (с 80). На той же странице фраза «Точки на графиках показаны со средними значениями стандартных отклонений спектров (количество спектров для каждой точки 25), снятых в произвольно выбранных точках на поверхности» и на стр. 119 «съемка [спектров]» вызвала вопрос: откуда снимали спектры, куда они отклонялись и какая была необходимость в регистрации 25 спектров для каждой точки (возможно, имелось в виду сканирование одной точки 25 раз для получения спектра, так называемое «количество сканов» в калькированном переводе с английского?).

Прекрасно написана часть работы, относящаяся к методикам определения компонентов, но в современной литературе по аналитической химии термин «калибровочные графики» (с. 80) не используется.

Оппонент также не смог понять, как можно определять ионы атомными методами исследования: «...определения ионов металлов, включая вольтамперометрию, масс-спектрометрию, хроматографию, флуоресцентную спектроскопию, атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию» (с. 77).

Следует, однако, отметить, что указанные замечания никоим образом не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертации и не снижают научный уровень и высокую оценку выполненной работы. Диссертация хорошо структурирована и аккуратно оформлена. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации. Из полученных результатов можно было сделать значительно больше представленных в работе 5 выводов, и все они были бы значимы.



Представленный в работе материал диссертационной работы в значительной степени представлен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и всероссийских конференциях высокого уровня.

Совокупность перечисленных факторов позволяет заключить, что диссертационная работа А.В. Сидорова в полной мере отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., а автор работы, Сидоров Александр Владимирович, достоин присвоения степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории металлоорганического катализа  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук,  
кандидат химических наук  
02.00.06 -Высокомолекулярные соединения,  
05.17.18 - Мембраны и мембранные технологии,  
доцент по специальности «Высокомолекулярные соединения»,



Костина Юлия Вадимовна

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 29, ИНХС РАН  
+7(495)955-41-35, [julia@ips.ac.ru](mailto:julia@ips.ac.ru)

Подпись в.и.с. к.х.н. Костиной Ю.В. заверяю



Заместитель директора ИНХС РАН



С.В. Антонов