

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе,
качеству образования – первый
проректор ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет»

А. Хагуров



ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу Пряжникова Дмитрия Владимировича на тему «Структура и свойства магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Химия магнитных наноматериалов – наиболее активно развивающееся современное направление науки. Обладая огромным потенциалом, данные объекты находят широкое применение в различных областях химии, физики, биологии и медицины. Свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить параметры ядра, определяющие их магнитные характеристики, а также состав и структуру поверхностных модифицирующих оболочек, отвечающих за сорбционные свойства – емкость, селективность, кинетические характеристики, которые можно регулировать варьированием условий модифицирования. Для этого необходима систематизация данных о наиболее перспективных видах магнитных наночастиц (МНЧ), методах исследования их структуры и свойств, выявлении взаимосвязей между ними.

Диссертационное исследование Пряжникова Д.В., посвященное разработке подходов к получению и изучению характеристик модифицированных магнитных наночастиц (ММНЧ) с оболочками заданного состава и строения, установлению их структуры и физико-химических свойств, выявлению закономерностей сорбционных свойств полученных наноматериалов, предназначенных для решения аналитических задач, представляется весьма актуальным, имеющим большую научную и практическую значимость.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа Пряжникова Д.В. состоит из введения, трех глав литературного обзора, экспериментальной части, и трех глав с результатами и их обсуждением, включающими выводы, и списка литературы из 225 ссылок на отечественные и зарубежные источники, изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 19 таблиц.

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, описание положений, составляющих научную новизну и практическую значимость диссертационного исследования, выносимых на защиту. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, личный вклад соискателя в работу, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В работе представлен критический *литературный обзор*, в первой главе которого рассмотрены новые виды модифицированных магнитных наноматериалов, описаны основные способы их получения. Во второй главе подробно рассмотрены способы характеристики состава и физических параметров ядра и оболочки НМЦ, при этом отдельное внимание уделяется закономерностям формирования и методам исследования поверхностных упорядоченных структур ПАВ в их составе. Третья глава литературного обзора посвящена примерам практического применения модифицированных магнитных наноматериалов (ММНЧ) типа «ядро-оболочка» для биомедицинских целей, а также сорбционного извлечения микрокомпонентов из водных растворов.

В *экспериментальной части* (глава 4) представлена техника микроволнового синтеза ММНЧ с различными модифицирующими оболочками, а также сорбционного извлечения микрокомпонентов различной природы, приводится список использованных в работе реагентов и аппаратуры.

Главы 5 – 7 диссертационного исследования посвящены *полученным результатам исследований их обсуждению*.

В работе весьма обстоятельно обсуждается формирование и структура синтезированных автором магнитных материалов с модифицированной поверхностью в виде слоев, мицелл ПАВ в поверхностных упорядоченных мезопорах. В работе приведены результаты исследования физико-химических свойств сорбентов методами элементного анализа, электронной микроскопии, динамического рассеяния света, измерения ядра поверхности. Показаны преимущества микроволнового нагрева при синтезе МНЧ для

повышения плотности заполнения их поверхности молекулами ПАВ.

Соискателем изучена и установлена зависимость сорбционных свойств поверхности получаемых частиц от структуры модифицирующих оболочек. Перспективными для экоаналитических исследований оказались материалы, полученные автором методом послойного модифицирования – в работе предложен способ определения 4-нонилфенола в водных объектах.

Модифицированием наномagnesита тетраэтоксисиланом синтезирован, детально изучен высокодисперсный материал, экспериментально испытанный для сорбционного извлечения асфальтенов из органических сред в технологиях облагораживания тяжелого нефтяного сырья.

На основании широкого круга экспериментов в работе соискателем предложены способы получения магнитных материалов, перспективных для биомедицины в качестве систем целевой доставки лекарств, показана принципиальная возможность (*in vitro*) химиотерапевтического действия нанокмозитов.

В заключительной главе диссертационной работы соискатель обобщил результаты проведенных исследований, и привел основные выводы.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Полученные соискателем основные результаты имеют высокую научную значимость, соответствуют развитию современных методов химического анализа (направления исследований 2, 7 и 8 паспорта научной специальности) и состоят в систематизации данных о физико-химических, сорбционных свойствах материалов типа «ядро-оболочка», вариантах их синтеза с использованием микроволнового излучения. Им изучены закономерности формирования упорядоченных слоев модификаторов на поверхности магнитных частиц. Пряжниковым Д.В. получены и охарактеризованы ММНЧ, где в качестве модифицирующих агентов использованы: поверхностно-активные вещества (ПАВ), кремнийорганические соединения, наноразмерные частицы благородных металлов, биологически активные вещества; детально изучены строение, состав, физико-химические и сорбционные свойства структур, сформированных вокруг модифицированных МНЧ. Диссертантом количественно оценена плотность заполнения сорбционного слоя поверхности наноразмерного магнетита при различных условиях нагрева, показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих поверхностно-активных веществ. С учетом полученных результатов соискатель обосновал и получил сорбенты на основе наночастиц оксидов железа, определил их аналитические характеристики и оценил

эффективность использования полученных магнитных сорбционных материалов в экоаналитическом контроле загрязненности водных объектов.

Перечисленные положения позволяют высоко оценить новизну диссертационного исследования и полученных результатов.

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационного исследования Пряжникова Д.В. заключается в получении новых знаний по сорбционным свойствам полученных им магнитных сорбционных материалов.

Отдельно следует отметить разработанный соискателем способ хроматографического определения фенолов в природных водах с предварительным концентрированием аналита на модифицированном магнетите.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций

Пряжниковым Д.В. выполнен большой объем экспериментальных исследований, что позволило ему в полной мере обосновать выносимые на защиту положения. Использованное научное оборудование, методы исследования адекватны заявленной цели и задачам.

Положения, выносимые соискателем на защиту, отвечают цели и задачам работы, не вызывают возражений, имеют высокую научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе логичны, следуют из представленных экспериментальных результатов, представляются достоверными. Диссертационная работа Пряжникова Д.В. представляет научно-квалификационную работу, и имеет завершенный характер.

Структура и объем диссертационной работы, сформулированные соискателем выводы, опубликованные статьи, а также автореферат отражают научные положения, рассматриваемые в диссертации. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 10 статьях, входящих в перечень профильных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus). Представленные в диссертационной работе результаты широко обсуждены на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня. Автореферат диссертации отражает все основные положения диссертационной работы.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученный Пряжниковым Д.В. в диссертационной работе экспериментальный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные и практические разработки в области экоаналитической химии. Разработанные способы получения многофункциональных материалов с магнитными свойствами могут представлять несомненный научный и практический интерес для НИИ, вузов, занимающихся разделением и концентрированием аналитов различных классов – МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский, Саратовский и Нижегородский государственные университеты и др.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в производственных лабораториях, занимающихся анализом и выделением асфальтенов в технологиях облагораживания тяжелого нефтяного сырья. Кроме того, Результаты исследований представляют несомненный интерес для специалистов биомедицины – в работе показана принципиальная возможность химиотерапевтического действия полученных автором нанокompозитов.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли замечания и вопросы, требующие пояснения:

1. В таблице 13 диссертации «Условия сорбции и десорбции 4-нонилфенола с сорбентов», где приведены установленные соискателем рабочие параметры концентрирования, по-видимому, ошибочно приводится ссылка на работу Saitoh T., Itoh H., Hiraide M. *Admicelle-enhanced synchronous fluorescence spectrometry for the selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water.*//*Talanta*. 2009. V.79. P. 177–182. Хотелось бы пояснения, чьи же рабочие параметры приведены в данной таблице.

2. В главе 6.2 соискатель не совсем удачно обсуждает полученные результаты попеременно с литературными данными. Если это сопоставительный анализ полученных данных с литературными, то их, по-видимому, следовало обсуждать более корректно.

3. В случае применения МНЧ для экоаналитических целей целесообразно учитывать конкурирующую сорбцию в мезопоры других загрязнителей – полиароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, нефтепродукты, тяжелые металлы, нередко присутствующие в природных водах. Но в тексте диссертации такие данные отсутствуют.

4. Будут ли эффективными для практического использования предложенные соискателем сорбенты для сточных вод, если да, то для каких? Насколько критично в данных условиях анализа присутствие, например,

ПАВ? Может стоило, помимо вышеуказанных компонентов, в природных водах учитывать возможность нахождения продуктов их трансформации – алкил-, нитро- и оксо-ПАУ, которые более гидрофильны, чем родительские молекулы.

5. Вызывает сомнения гипотеза о потенциальной эффективности модифицированного наноразмерного магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ для аналитического определения асфальтенов, в связи с вопросом десорбции аналитов с поверхности частиц.

Заключение

Сделанные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертационного исследования. Диссертационная работа Пряжников Дмитрия Владимировича на тему «Структура и свойства магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной в области разделения и концентрирования в аналитической химии, посвященной разработке подходов к получению и исследованию оригинальных модифицированных магнитных наночастиц для аналитических, технологических и биомедицинских целей, выполнена на высоком научном уровне, соответствует п. 2, 7 и 8 направлений исследований паспорта научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия, критериям и требованиям п. 9–14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Пряжников Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНК «Аналит» Кубанского государственного университета (протокол № 20 от 01 июля 2022 г.).

Заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
профессор, доктор химических наук



З.А. Темердашев

Почтовый адрес:

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ

тел.: (861)295 95 71 E-mail: temza@kubsu.ru

