## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Шаройко Владимира Владимировича на диссертацию Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Пленки фуллерена С<sub>60</sub> и его производных на границе жидкость - газ», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. — Коллоидная химия

**Актуальность выбранной темы.** Диссертационная работа К. А. Тимошена посвящена изучению пленок фуллерена  $C_{60}$  и его водорастворимых аддуктов на границе жидкость - газ. Актуальность работы связана с тем, что фуллерены и их аддукты обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, которые позволяют их использовать в промышленности, включая микро- и оптоэлектронику, для модификации эпоксидных смол, полимеров, бетонов, красок, смазочных материалов, а также имеют перспективы применения в биомедицине.

Степень обоснованности положений научных выводов. И Тимошена Диссертация К. Α. представляется цельным, стройным исследованием. Выносимые на защиту положения и выводы, в целом, вполне логично вытекают из проведённого исследования. В тексте диссертации описаны подходы, которые К. А. Тимошен использовал для получения и характеризации фуллерена С<sub>60</sub> и его аддуктов, а также применение комплекса современных физико-химических методов для изучения пленок.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы основывается на большом количестве выполненных экспериментов, их воспроизводимости и согласованности, а также на использовании широкого спектра современных физико-химических методов исследований и статистической обработки результатов.

## Научная новизна и практическая значимость.

Научная новизна диссертационной работы связана с тем, что впервые определены свойства и морфологические особенности адсорбционных плёнок карбоксилированного и полигидроксилированных аддуктов фуллерена  $C_{60}$ , их смесей с двумя типами амфифильных полимеров, а также нанесённых на поверхность воды плёнок микростержней и микротрубок фуллерена С<sub>60</sub>. Важно отметить, что в результате выполнения диссертационной работы впервые было установлено, что адсорбционные плёнки аддуктов фуллерена макроскопически однородны, но при этом состоят из взаимосвязанных наноагрегатов. Также впервые было показано, что в растворах фуллеренола  $C_{60}(OH)_{20}$  обнаружена необычно высокая динамическая поверхностная упругость, которая уменьшается с увеличением числа гидроксильных групп в Карбоксифуллерены, молекуле. В отличие ОТ гидроксифуллеренов, характеризуются высокой поверхностной активностью жидкоподобные слои на границах раздела фаз. Результаты исследования показывают, что при низких поверхностных давлениях ниже характерного значения, соответствующего вытеснению полимера в субфазу, слой смеси фуллерена С<sub>60</sub> и амфифильного полимера состоит из двух несмешивающихся поверхностных фаз. Высокая стабильность плёнок фуллерена при высоких поверхностных давлениях обусловлена контактом фуллерена с водой. Помимо того, что полученные экспериментальные и теоретические результаты вносят вклад в развитие коллоидной химии, практическая значимость работы заключается в определении свойств системы, моделирующей поведение фуллерена С<sub>60</sub> и его производных в биомембранах. Применение фуллеренов в биомедицине требует изучения механизмов их трансмембранного переноса. Полученные результаты по изучению кинетики адсорбции фуллеренов, поверхностной активности этих веществ и взаимодействию фуллеренов с макромолекулами на границе раздела фаз лежат в основе понимания этих механизмов. Кроме того, полученные поверхностные плёнки водных растворов аддуктов фуллеренов могут быть использованы для приготовления регулярных плёнок Ленгмюра — Блоджетт с заданной толщиной, используемых для создания оптических устройств.

Оценка содержания диссертации, её завершённости, подтверждение публикаций автора. Диссертация К. А. Тимошена написана на актуальную тему грамотным научным языком. В обзоре литературы достаточно полно рассмотрено современное состояние проблемы, что позволяет автору сформулировать цель и задачи исследования. В экспериментальной части работы описан большой арсенал методов исследования. рассматриваемая диссертация является завершённым научным отличающимся новизной, научной и практической значимостью. Результаты выводы обоснованы. Результаты диссертации достоверны, a научно диссертационного исследования докладывались обсуждались И всероссийских и международных научных конференциях. Полученные результаты опубликованы в четырех научных статьях в рецензируемых международных журналах первого квартиля, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, и пяти тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

По содержания диссертации возникли следующие вопросы и замечания

- 1. Чем был обусловлен выбор аддуктов фуллеренов? Как контролировалось и оценивалось вводимое количество гидроксильных групп при синтезе фуллеренолов?
- 2. В экспериментальной части диссертации не указана квалификация реагентов, используемых в синтезе. Каким образом проводилась очистка синтезированных аддуктов и какая степень их чистоты?
- 3. В экспериментальной части диссертации указано, что брутто-формула синтезированного карбоксилированного фуллерена  $C_{60}(C(COOH)_2)_3$  и возможно небольшое наличие примеси в виде  $C_{60}(C(COOH)_2)_2$ . Каким методом изучалось содержание примесей и каково их содержание? Как наличие бискарбоксилированного аддукта  $C_{60}$  может повлиять на изучаемые характеристики пленок?

- 4. Почему для идентификации гидроксилированных и карбоксилированных фуллеренов не использовался метод твердотельной ЯМР-спектроскопии?
- 5. Поскольку синтезы аддуктов фуллеренов проводились в щелочной среде, то каким образом после очистки целевого продукта верифицировалось, что полученные аддукты не являются натриевыми солями.
- 6. В атмосфере какого газа проводился термический анализ синтезированных аддуктов?
- 8. Как можно объяснить наблюдаемый эффект значительного снижения динамической поверхностной упругости растворов фуллеренолов с увеличением числа гидроксильных групп в их молекулах?
- 9. Как можно с помощью плёнок на основе поливинилпирролидона и поли-N-изопропилакриламида установить механизм переноса фуллерена и его аддуктов в биологических системах? Какие достоинства и недостатки у такой модельной системы? Каким образом можно экстраполировать данные по адсорбции на границе жидкость-газ процесс трансмембранного транспорта? 10. В тексте диссертации не указаны режимы (температура, мощность и время) ультразвуковой обработки исследуемых растворов.

Перечисленные выше вопросы и замечания не влияют на основные выводы и положения диссертации К. А. Тимошена.

Заключение. Диссертация Тимошена Кирилла Александровича на тему: «Пленки фуллерена С<sub>60</sub> и его производных на границе жидкость - газ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель, Тимошен Кирилл Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета д. б. н., доцент, ведущий научный сотрудник Института химии СПбГУ

Шаройко В.В. Шаройко

05.11.2024