

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
(ИХФ РАН)



Академик РАН

А.А.Берлин

« 2 » октября 2015 года

Отзыв

ведущей организации на диссертацию
Элеоноры Владимировны Штыковой

**«Метод малоуглового рентгеновского рассеяния в структурной диагностике
надмолекулярных комплексов»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов» в диссертационный совет Д 002.114.01

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) - это стремительно развивающийся метод структурной диагностики наноразмерных дисперсных систем. Диссертация Э.В. Штыковой посвящена использованию этого метода для анализа структуры надмолекулярных комплексов, расширению возможностей метода и разработке таких подходов, которые позволяют применять МУРР к исследованию не только монодисперсных систем невзаимодействующих частиц, для которых изначально была разработана теория и методы интерпретации данных малоуглового рассеяния, но также и к

изучению широкого спектра дисперсных и полидисперсных систем различной природы и происхождения.

Соответственно, важнейшей целью представленной диссертационной работы являлось последовательное развитие метода малоуглового рассеяния и расширение областей его применения для решения современных научных и нанотехнологических задач.

Поставленные диссертантом цели определили актуальность выбранного направления исследований. Работы, представленные в диссертации Э.В. Штыковой по структурной диагностике надмолекулярных комплексов с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, были актуальными и затребованными на каждом этапе многолетних исследований, составляющих основное содержание данной диссертации. Необходимыми и, следовательно, актуальными являются также методы компьютерного моделирования, которые используются в диссертации для построения структурных моделей исследуемых объектов и для анализа возможностей и ограничений малоуглового рассеяния. Такой анализ в свою очередь способствует расширению спектра задач, решаемых с помощью МУРР, а также устанавливает границы корректного применения метода. Кроме того, существует проблема однозначности и надежности полученных решений при интерпретации данных малоуглового рассеяния. Эта проблема особенно существенна при наличии полиморфности и/или полидисперсности исследуемых объектов. Поэтому определение условий и ограничений, необходимых для надежного восстановления структуры полидисперсных объектов по данным МУРР, становится особенно актуальным при исследовании современных полимерных материалов, нанокомпозитов и комплексов, в том числе биологических. Исходя из вышесказанного, актуальность задач, решаемых в рамках представленной диссертации не вызывает сомнения.

Научное и практическое значение работы в свою очередь определяется актуальностью поставленных задач и возможностью использования полученных результатов для развития современных нанотехнологий, а также как вклад в фундаментальные исследования структуры наноразмерных конденсированных фаз. Творческий подход при использовании метода малоуглового рентгеновского рассеяния в структурных исследованиях позволил Э. В. Штыковой определить базовые характеристики

(форму, размеры, полидисперсность, распределение по размерам, характеристики квазикристаллических систем, профили распределения электронной плотности в частично упорядоченных образцах и другие параметры) разных классов наноразмерных объектов. Ею были выявлены особенности самосборки и надатомной архитектуры широкого спектра самоорганизующихся полимерных систем, и проведен анализ процессов формирования и стабилизации неорганических наночастиц в различных полимерных носителях. Последнее имеет особое значение, так как создает основу для создания наноматериалов с направленной функциональностью с перспективой их практического применения во многих областях науки и техники.

Следует отметить, что решение структурных задач, поставленных в данной работе, имело также самостоятельное научное значение, касающееся фундаментальных вопросов строения вещества на надатомном уровне, в том числе для живой материи (белков, нуклеиновых кислот, биологических комплексов).

Новые методические подходы с использованием компьютерного моделирования в структурных исследованиях методом МУРР полидисперсных, полиморфных и полностью или частично разупорядоченных объектов позволили построить трехмерные модели низкого разрешения этих систем, что дает возможность определить взаимосвязь структуры и функции разрабатываемых композиционных материалов, а для биологических объектов это позволяет понять жизненно важные аспекты их функционирования.

Следует также отметить, что структурные задачи, поставленные в работе Э. В. Штыковой, решались как по результатам синхротронных измерений, так и при использовании лабораторных установок, что существенно расширяет область применимости результатов данной диссертационной работы.

Научная новизна полученных Э. В. Штыковой результатов иллюстрируется большим количеством статей, опубликованных ею в рецензируемых журналах, как отечественных, так и зарубежных. К большинству публикаций применимо слово «впервые». Так, диссертантом впервые определены условия и ограничения построения трехмерных моделей для полиморфных и полидисперсных образцов и для систем взаимодействующих частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. Для

многих различных многокомпонентных полимерных нанокомпозитов (гидрогель/ПАВ комплексов, мультислойных и гибридных квазикристаллических полимерных матриц, мицеллярных систем, твердотельных полимерных матриц) впервые по мере их синтеза были определены структурные характеристики и построены структурные модели с разрешением порядка 1 нм. Впервые было сформулировано, что процессы формирования и стабилизации наночастиц различных металлов (серебра, золота, платины) в структурно организованных надмолекулярных комплексах определяются условиями восстановления ионов металла, контролируется структурой полимерной матрицы и ограничен размерами ее внутренних ячеек.

Также впервые были выявлены особенности формирования в среде сверхкритического CO₂ наночастиц серебра, платины и палладия в пленках поливинилпирролидона, хитозана и полиарилата. Был определен характер внутреннего строения заполненных металлом пор полимерных матриц, определены формы индивидуальных наночастиц металла в них и распределение по размерам в изученных полимерных системах.

Для монодисперсных нанокомпозитов на основе ферромагнитных наночастиц, стабилизированных биodeградируемыми полимерами были определены условия их стабилизации в водных растворах в зависимости от состава, толщины и плотности полимерной оболочки.

В целом, полученные результаты и обнаруженные закономерности не только характеризуются новизной, но имеют также и практическую значимость, поскольку позволяют использовать эту информацию для создания новых металлизированных наноматериалов с заданными характеристиками.

Новые подходы и использование методов *ab initio* моделирования и молекулярной тектоники позволили впервые количественно охарактеризовать структуру нанокомпозитов на основе квантовых точек CdS, сформированных и стабилизированных полипиридилфениленовыми дендримерами третьей генерации, кроме того, была впервые визуализирована трехмерная морфология этого нового наноматериала.

Следует также упомянуть большой цикл работ по структурному анализу холестерических жидко-кристаллических дисперсий, сформированных из двухцепочечных макромолекул ДНК в комплексе с солью гадолиния и при инкорпорации наночастиц золота. Для всех образцов, исследованных Э.В.Штыковой методом малоуглового рассеяния, были разработаны модели строения этих нанокомпозитов и показано, что происходит формирование нанобиоматериала с новыми физико-химическими свойствами, которые могут найти разнообразные применения в биологии и медицине, в том числе для лечения раковых заболеваний.

В процессе изучения строения разнообразных биологических макромолекул и их комплексов методом малоуглового рассеяния в сочетании с комплементарными методами структурного анализа (кристаллографией, АСМ, ПЭМ и другими) впервые были выявлены такие структурные характеристики исследованных объектов, которые позволили объяснить их функциональные особенности и их связь с жизненно важными процессами в живой материи. Эти знания в свою очередь являются необходимыми для нахождения путей управления определенными процессами в живых организмах и для создания лекарственных форм лечения некоторых опасных заболеваний, в том числе вирусных, генетических и других.

В качестве общего заключения, характеризующего диссертационную работу Э.В.Штыковой, следует отметить, что полученные ею результаты во многом были пионерскими. Они существенно расширили возможности метода, который, повторим, был изначально предназначен для исследования структуры идентичных не взаимодействующих частиц, на решение новых задач, касающихся сложных надмолекулярных комплексов. Полученные в данной работе знания важны для понимания взаимосвязи структуры и функциональных особенностей разнообразных супрамолекулярных синтетических и биологических ансамблей и нанокомпозитов. А с практической точки зрения полученная структурная информация необходима как для разработки новых композиционных материалов, так и для ответа на фундаментальные вопросы строения вещества на надатомном уровне, в том числе для живой материи.

В диссертации даны важные для практики методические рекомендации, которые могут быть использованы в научно-исследовательской работе ИНЭОС РАН, ИМБ РАН, ИХФ РАН, ИБХ РАН и других научных организаций.

Выводы и положения, выдвигаемые на защиту, полностью соответствуют содержанию и структуре диссертационной работы Э. В. Штыковой, а также тематике публикаций по теме диссертации.

Диссертация и автореферат написаны профессиональным научным языком и хорошо иллюстрированы. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Тем не менее, при рассмотрении диссертации были выявлены некоторые недостатки, перечисленные ниже:

1. Автор иногда увлекается слишком длинными фразами, что затрудняет восприятие текста.

2. Количество опечаток невелико, но они имеются, в том числе и в уравнении на страницах 49 и 110. В этом уравнении нижний предел должен быть не R_{\max} , а R_{\min} , как это правильно написано в том же уравнении (1.8) на странице 26.

3. На 7 рисунках в диссертации одновременно присутствуют русские английские обозначения.

4. На рисунке 3.17 отсутствует обозначение оси абсцисс.

Недостатки, указанные выше, не являются принципиальными, относятся к оформлению работы и не снижают общую высокую оценку работы.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что диссертационная работа Э. В. Штыковой выполнена на высоком профессиональном уровне и является законченным научно-квалификационным трудом. Актуальность выполненных исследований, научная новизна и практическая значимость не вызывает сомнения. По нашему мнению, работа является существенным вкладом в исследования надмолекулярных комплексов, а также вносит свой вклад в развитие малоуглового рентгеновского рассеяния и расширение его возможностей. Таким образом, считаем, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Постановления правительства Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 года N 842, предъявляемых к докторским диссертациям, а ее автор, Элеонора Владимировна Штыкова, заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Э. В. Штыковой «Метод малоуглового рентгеновского рассеяния в структурной диагностике надмолекулярных комплексов» была заслушана и обсуждена на заседании семинара Отдела строения вещества Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН) 24 сентября 2015 года. Отзыв заслушан и утвержден единогласно (протокол N 4 от 24 сентября 2015 года).

Отзыв составил:

Заведующий лабораторией теории сложных систем, ИХФ РАН
д.ф.-м.н., профессор



В.А. Аветисов

Тел. (495)939-72-27

E-mail: vladik.avetisov@gmail.com

119991 Москва, ул. Косыгина 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН)

Тел. (495)939-7200

Факс: (495)651-2191

E-mail: icp@chph.ras.ru



Собственноручную подпись
сотрудника Аветисова В.А.
удостоверяю
Секретарь 