

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию ГУСЕЛЬНИКОВОЙ Ольги Андреевны  
"Методы и подходы к созданию сенсоров для детектирования биологически  
активных веществ и экотоксикантов с использованием спектроскопии  
комбинационного рассеяния",  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

**Актуальность рецензируемой работы** обусловлена крайне высоким интересом к созданию новых методов, способов и устройств для чувствительного и экспрессного определения важнейших экотоксикантов.

Работа Гусельниковой О.А. по **объёму и структуре** соответствует традиционным параметрам диссертаций. Она изложена на 256 страницах и содержит обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований; экспериментальные данные, выводы и список литературы (302 ссылки).

Литературный обзор органично вписывается в общую постановку цели и задач диссертации. Он посвящен методам ковалентной модификации поверхности с использованием ароматических диазониесвых солей и использованию данных методов в создании сенсорных систем нового поколения. Критический анализ литературных данных, несомненно, способствовал более рациональному решению поставленных задач.

Диссертантом четко сформулированы **цели и задачи работы**: разработать группу методов и подходов к созданию сенсоров на основе органических функциональных групп на поверхности плазмон-активных материалов и рассмотреть практические возможности их применения в аналитической химии. Для решения поставленных задач было необходимо как разработать методы первичной модификации плазмон-активных субстратов, так и провести всестороннее исследование их структуры и свойств. На втором

этапе необходимо было разработать методы модификации органических функциональных групп на поверхности для создания распознающего слоя, отвечающего за селективное взаимодействие с молекулами аналита. Третьим этапом стала апробация полученных сенсорных систем на модельных объектах, представляющих собой растворы известных и распространенных экотоксикантов.

В разделе 2.1 и 2.2 автором был проведен подбор плазмон-активного материала и разработаны методы ковалентной модификации тонких пленок золота. В данном разделе показано, что арендиазоний тозилаты способны вступать в реакции ковалентной модификации тонких золотых пленок, а также проведено всестороннее изучение структуры и свойств полученных материалов с использованием современных методов физико-химического анализа поверхностей.

Полученные результаты использовались автором для получения поверхностно-модифицированных периодических структур для дальнейшего использования в качестве сенсоров (раздел 2.3). Данный раздел является одним из самых объемных в диссертации и посвящен вопросам дизайна сенсорных систем и их получения, а также апробации аналитических характеристик полученных сенсоров на модельных объектах. Автором убедительно доказано, что сенсоры на основе эффекта ГКР в комбинации с распознающим слоем органических функциональных групп являются воистину лидирующими по экспрессности и чувствительности определения важнейших экотоксикантов.

В разделе 2.4 автором предложены концептуально новые подходы к вторичным трансформациям органических функциональных групп на поверхности плазмон-активных решеток за счет энергии плазмона. Автор добился значительных результатов в данной области, о чем свидетельствует высокий уровень научных публикаций – так, две статьи в рамках данной тематики были отмечены на обложках ведущих научных журналов. Автором убедительно продемонстрировано, как данные методы могут изменить

существующие методы и подходы к получению сенсорных систем нового поколения на примере детектирования маркеров ранней смертности.

Имеется ряд вопросов и замечаний, касающихся, главным образом,

1. При выполнении диссертационной работы использовали слой золота толщиной 25 нм в качестве плазмон-активных поверхностей, почему была выбрана данная толщина? Влияет ли толщина золота на Рамановские измерения и сенсорные характеристики?
2. При детектировании азо-красителей золотые решетки погружали в растворы красителей, затем их нагревали и промывали. Возможно, что термореакционноспособные полимеры могут также захватывать молекулы красителя и приводить к увеличению их концентрации при нагревании / удалении растворителя на поверхности золота. Необходимо привести аргументы, почему было необходимо использовать поли-(N-изопропиламид).
3. Учитывая сложность спектров гигантского комбинационного рассеивания, стоит уточнить, как и с какой точностью определяются положения Рамановских сигналов и их интенсивности на спектрах SERS, например, на Рисунках 27, 51, 53?
4. На Рисунке 69 показана важная характеристика сенсорных систем - селективность. В случае прививки на поверхность меркаптоуксусной кислоты и последующего детектирования ионов  $Hg^{2+}$  было обнаружено наибольшее смещение Рамановского пика карбонильной группы, тогда как для других исследованных ионов оно было значительно меньше. Объясните причину этого факта.
5. При определении ртути изучена ее селективность с помощью сравнения SERS спектров (рис.69), снятых после взаимодействия Au-MSA с водными растворами  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ . Показано, что мешающие ионы  $Co^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  реагируют с поверхностью сенсора с погрешностью около 20%. Как этот факт учитывался при разработке методики определения?

6. Через какое количество циклов позволяет идентифицировать присутствие энантиомеров D- и L-ДОПА с заданной точностью?

7. Разработка новых оптических сенсорных систем с высокой степенью точности и воспроизводимости является чрезвычайно перспективной. Стоит уточнить, полученные сенсоры являются только лабораторными образцами или такие системы могут быть изготовлены в промышленности и широко использоваться в промышленности или медицине? Какие существуют ограничения для этого?

Конечно, указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и относятся, главным образом, к оформлению и не снижают общей высокой научной оценки диссертации.

**Научная новизна** представленных результатов состоит, прежде всего, в том, что были разработаны методы и подходы к получению концептуально нового поколения сенсорных систем на основе эффекта ГКР для количественного определения важнейших экотоксикантов. Не менее важными для аналитической химии являются и новые знания, полученные при исследовании основных аналитических характеристик данных сенсорных систем.

**Практическая значимость** определяется тем, что разработаны методы определения важнейших экотоксикантов использованием портативных устройств, пригодных для использования непосредственно на месте отбора пробы, что делает данные методы особенно ценными для экологического мониторинга.

Результаты работ могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах – ИРИХ СО РАН, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, ИХКИ СО РАН, ИОХ РАН им Н.Д. Зелинского, ИОС УрО РАН, МГУ (г. Москва), С-ПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Диссертация написана хорошим литературным и химическим языком.

Содержание автореферата адекватно отражает основные положения диссертационной работы.

В целом работа Ольги Андреевны – это высококвалифицированное исследование, расширяющее наши знания о дизайне и свойствах сенсорных систем нового поколения.

Таким образом, настоящая работа по своей актуальности, объему, научной и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Гусельникова Ольга Андреевна, заслуживает искомой степени.

Диссертационная работа «Методы и подходы к созданию сенсоров для детектирования биологически активных веществ и экотоксикантов с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния»

соответствует требованиям п.8, п.9, п.10 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском

Томском политехническом университете», утвержденным приказом ректора № 93/од от 06.12.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор работы - Гусельникова Ольга Андреевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
Заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок.  
ФГАОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»  
Институт тонких химических технологий им.В. М. Ломоносова  
(г. Москва)



Зайцев Николай Конкордиевич

26.08.2019

e-mail nk\_zaytsev@mail.ru

телефон +7916-803-27-92

