

Отзыв дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.08 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 к.х.н. по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертационная работа О.А. Гусельниковой посвящена разработке алгоритма синтеза и аналитического применения ряда сенсоров комбинационного рассеивания, отличающихся высокой чувствительностью и потенциальным использованием в мобильных лабораториях и устройствах. **Актуальность исследований** не вызывает сомнений, поскольку соединения, имеющие более одного неспаренного электрона, представляют собой не только фундаментальный интерес, но все больше интересуют в связи с созданием принципиально новых материалов и продуктов. Кроме того, **актуальность работы** подтверждается и тем, что работа выполнена при поддержке грантов РНФ-16-13-10081, РНФ-17-73-20066, РФФИ р_мол_а 18-43-703016.

Для достижения поставленной цели Ольга Андреевна решила ряд важных задач, последовательно сформулированных в её работе. Первым этапом стало исследование периодических решеток золота как основы для дальнейшей модификации их поверхности. На этом этапе автор ориентировалась не только на аналитические параметры, но и на возможность получения крупных партий золотых подложек с воспроизводимыми свойствами, что крайне важно для создания аналитических методик. Выбор остановился на тонких золотых пленках, способных к прививке органических функциональных групп в сочетании с физико-химической устойчивостью материала, что, как показала дальнейшая работа, полностью соответствует цели исследования.

Основная часть работы посвящена модифицированию поверхности золота с различной морфологией и конфигурацией органическими функциональными группами, способными к дальнейшей трансформации, что приводит к созданию распознающего органического слоя с заранее заданными свойствами. В аналитической части диссертации эти материалы стали основой сенсоров для детектирования ионов металлов, биологических маркеров и компонентов лекарственных препаратов с использованием спектроскопии поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS). Отдельно следует отметить, что помимо исследования методов нанесения специфических функциональных групп на поверхность упорядоченного золотого носителя, был разработан и применен на практике комплекс методов вторичной трансформации органических функциональных групп, что существенно увеличило чувствительность и избирательность сенсорных систем.

Для изученных сенсорных систем разработаны алгоритмы определения азокрасителей, тяжёлых металлов, маркеров заболеваний, пестицидов, гликопротеина, а

также для определения комплиментарности олигонуклеотидов и дискриминации хиральных аминов, а также способ оценки антибактериальных свойств золотых нанозвездочек. Полученные в работе результаты являются уникальными, поскольку позволяют распространить метод Рамановской спектроскопии на диапазон концентраций 10^{-6} - 10^{-14} М, что существенно превышает мировой уровень.

Поскольку тема работы, несомненно, новая и перспективная, то возникают вопросы по экспериментальной и расчетной реализации исследования.

1. С.85 рис.25 – обсуждаемые в тексте различия образцов совершенно не очевидные.
2. С.87 рис.26 – Интенсивность пиков SERS ситостерола для АДТ- C_4H_9 и АДТ- $C_{10}H_{21}$ являются сопоставимой, в то же время определение по калибровочному графику на АДТ- $C_{10}H_{21}$ является, минимум, в 3 раза более чувствительным. В тексте нет объяснений этому расхождению. Кроме того, при сравнении с с.89 рис.27 при одинаковой интенсивности сигналов, схожих калибровочных графиках в диапазоне 0-5 мМ и чувствительности АДТ- C_4H_9 (1) к ситостеролу и АДТ- C_4H_9 (2), АДТ- $C_{10}H_{21}$ (3) к сквалену, сделан вывод, что для (1) «возможно установить только присутствие аналита в высоких концентрациях», а для (2) и (3) «оба субстрата пригодны для его распознавания». Нет объяснений, в чем причина такого различия в рекомендациях использования сенсоров при схожих аналитических параметрах
3. С.111 – Отсутствует описание подготовки воды и приготовления растворов азокрасителей с концентрациями 10^{-8} , 10^{-12} , 10^{-14} М. Молекулярные и различные ионные формы красителей различаются в спектрах SERS, как контролировали pH растворов при этих концентрациях? Кроме того, указанный кристаллический фиолетовый не является азокрасителем.
4. С.118 – В связи с полным отсутствием численных данных для PCA, невозможно оценить достоверность предложенного метода определения степени комплиментарности ДНК.
5. С.127 табл.10,11 – LOD Для Co^{2+} и Pb^{2+} на разработанном сенсоре отличаются на 5 порядков. Как одновременное присутствие нескольких комплексов иона металла с различным числом лигандов будет влиять на спектр SERS?
6. С.132 – Определение хиральных аминов выполняли мобильным приложением Dropangle, обрабатывающим снимки камеры мобильного телефона. В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений Росстандарта отсутствуют сведения об указанном программном обеспечении. В диссертации не приводятся сведения о достоверности метода или его сравнении с независимым

методом определения угла смачиваемости, в связи с чем оценить достоверность предложенного автором подхода не представляется возможным.

7. С. 138 табл.13 – Калибровочная прямая для определения энантиомеров DOPA соответствует диапазону 10^{-5} - 10^{-14} М. С какой целью в табл. приведены данные определения концентраций, выходящие за предел подтвержденного диапазона? Если автор действительно проводила экстракцию по методике [225] с. 139, то концентрация DOPA в образцах находится в диапазоне $4 \cdot 10^{-3}$ – $1.5 \cdot 10^{-2}$ М. Это же замечание относится к с.140 табл.14.
8. С.150 – «Для предлагаемых SERS сенсоров LOD достигает значений 10^{-14} М (равных $2,8 \cdot 10^{-9}$ мг/л). Достигнутый предел обнаружения на два порядка ниже, чем максимально допустимый уровень ... 10^{-2} мг/л...» Так какой уровень LOD был достигнут на самом деле? В опубликованной статье (Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil) указан LOD 10^{-12} М, причем указано, что этот LOD является не самым низким по сравнению с другими методами [226-228] с минимальным LOD $4 \cdot 10^{-6}$ М, но выигрывает по скорости и простоте анализа.
9. С.150 – Отсутствует описание, каким образом 10^{-11} г пестицидов (с.154 табл. 16) внесены в модельный образец почвы. Также в табл.16 отсутствуют данные о погрешности определения такого ультранизкого количества пестицида.
10. С. 162 - Калибровочные графики в работе показывают диапазон 10^{-6} – 10^{-10} М, в опубликованной статье по Hg^{2+} (Preparation of Selective and Reproducible SERS Sensors of Hg^{2+} Ions via a Sunlight-Induced Thiol-Yne Reaction on Gold Gratings) LOD также определен на уровне 10^{-10} М. Тогда почему в табл. 18 снова, как и в случае с ионами свинца и кобальта, эти же значения различаются на несколько порядков? Или это для комплексов различного состава?
11. Каким образом контролировали состав полученных комплексов ионов металлов на поверхности сенсора? Отсутствие комплексообразования карбоксильных групп в составе меркоптоянтраной кислоты с Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} (с. 156) является исключительно интересным моментом исследования, к сожалению, не подтвержденным независимыми методами.

Диссертационная работа изложена на 256 страницах, содержит 30 схем, 90 рисунков и 21 таблицу. Структура работы: состоит из литературного обзора, одной главы с описанием собственных исследований автора, в отдельную третью главу выделено

описание экспериментальных методик, диссертация завершается выводами, списком информационных источников (302 наименования) и 1 приложением.

Работа, в целом, оставляет положительное впечатление, несмотря на небрежности в оформлении работы и представлении графических результатов исследования.

1. Вызывает сомнение использование термина « diazonиевая поверхностная химия » (с.10, абз.3) или « поверхностная химия diazonиевых солей » (с.12, абз.3); « молекулярная масса » ионов металлов (с.126 абз.2); путаница платины и палладия в заголовке и тексте раздела 2.4.1; « атомная концентрация » (с.182 табл. 20) употребление ряда терминов, принятых в научно-популярных изданиях: « снимать » применительно к спектрам (с.24, рис.3; с.46, абз.3; с.71, абз.1; с.81, абз.3; с.81 абз.2; с.91 абз.1; с.126 абз.2; с.133 абз.1), « из-за » (с.31, абз.2), « лишь » (с.73, абз.3); алифатический « хвост » (с.81 схема 22); « пришивка » (с.83 абз.2)
2. С.24 рис.3 – отсутствуют пояснения к зависимостям а)б)с).
3. С.31 схема 10 – отсутствует в указанном оригинале статьи
4. С.37 схема 15 – относится не к оксиду индия-олова, как утверждается в диссертации, а в оригинале статьи описывает получение комплексов рутения.
5. С.43 рис.6 – отсутствует в указанном оригинале статьи.
6. С.63 табл.2 – указаны лишние значащие цифры.
7. С.127 табл.10; с.129 рис.52 подпись – отсутствуют указания на ионы металлов.
8. С.137 табл.12 – оформление таблицы существенно отличается от общего стиля диссертации.
9. На рис. 13, 14, 21, 23, 26-34, 38-43, 44, 47-49, 52, 53, 56-59, 61, 63-64, 66-67, 69-70, 73, 75, 77, 79-81, 83-86, 88-90 обозначения осей приведены в варианте англоязычной статьи. На рис. 4, 15, 16, 46, 51 отсутствуют обозначения или размерности осей.
10. С.79 абз.2 – отсылка к разделу 2.2. непосредственно в разделе 2.2.
11. С.70 рис.30; с.71 рис.30; с.76 рис. 34; с.114 рис.40; с.123 рис.45; с.124 рис.46; с.135 рис.3; с.137 рис.53; с.139 фиг. 58; с. 144 рис. 56; с.161 рис.65; с. 159 рис. 66; с.171 рис. 2В - обсуждение рисунков не соответствует их содержанию. Рис. 51А с.99; рис. 46В с.126; рис.55 с.134; с. 139 фиг. 58С; схема 65 с. 180 - отсутствуют. Присутствуют два рис. 61 на с.145 и с.146, каждый с собственными ссылками и обсуждением.
12. Список литературы содержит как полные, так и сокращенные наименования журналов; ссылки [29] с.12, [77] с.30, [78] с.30, [85] с.31, [92] с.34, [93] с.34, [102] с.37 не соответствуют контексту; ссылки 30-35 идут не в порядке упоминания в тексте; ссылки [29] с.23 2012 г и [65] с.23 1997 г хронологически надо поменять местами; две ссылки [91] и отсутствует [92]; ссылка [121] – пропущен основной автор

13. Опечатки и несогласования – с.6 абз.3; с.8 абз.5; с.9 абз.1; с.10 абз.3; с.18 абз.1; с.18 рис.2; с.19 абз.3; с.21 абз.2; с.24 рис.3; с.29 абз.2; с.46 абз.3; с.54 заголовок; с.96 абз.3; с.108 табл.7; с.110 абз.2, абз.3; с. 116 заголовок; с.116 абз.2; с.129 абз.3; с.154 табл.16 заголовок; с. 157 абз.2;

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее **заключение.**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка методов и приёмов исследования и представляют практический интерес для химико-аналитического контроля природных и биологических процессов, а также экологического мониторинга, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science и апробацией полученных результатов на научных конференциях по новым материалам и химии.

Научные положения, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными.**

Экспериментальные данные получены с использованием современного аналитического оборудования. Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Представленная диссертационная работа **соответствует паспорту специальности «аналитическая химия»**, поскольку выполнена в следующих областях исследования: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); анализ органических веществ и материалов; анализ объектов окружающей среды; анализ лекарственных препаратов.

Кроме того, в ходе выполнения работы решались основные задачи аналитической химии:

- 1) Разработка оптимальных параметров новых технологий, методик и методов химического анализа;
- 2) Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

Считаю, что диссертационная работа «Методы и подходы к созданию сенсоров для детектирования биологически активных веществ и экотоксикантов с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния» отвечает требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Гусельникова Ольга Андреевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.08
профессор отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет»,
доктор химических наук по специальности
02.00.02 - аналитическая химия, доцент

Подпись Гавриленко М.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ТПУ

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 936-444

Эл. адрес: dce@mail.ru

Должность: профессор ОХИ ИШПР

Ф.И.О.: Гавриленко Михаил Алексеевич

М.А. Гавриленко

21.08.2019

