

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.04,
созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный
университет» по диссертации на соискание учёной степени доктора наук

*аттестационное дело № _____,
решение диссертационного
совета от 12.09.2023 г. № 6*

О присуждении Бутовой Вере Валерьевне, гражданке Российской Федерации, учёной степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации» по специальности 2.6.6 – «Нанотехнологии и наноматериалы» принята к защите 24.05.2023г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом ЮФУ801.01.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» в соответствии с приказами № 229-ОД от 27.09.2022 г., № 252-ОД от 05.09.2023 г.

Соискатель, Бутова Вера Валерьевна, 1986 года рождения, в 2017 году защитила кандидатскую диссертацию по теме «Структура и свойства металлоорганических каркасных и оксидных систем циркония и слоистых оксидов олова с проводимостью по ионам калия», специальность 02.00.04 - «Физическая химия», совет Д212.208.14 при Южном федеральном университете.

Диссертация выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный консультант – Солдатов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный

федеральный университет», научный руководитель направления.

Официальные оппоненты:

1) **Адонин Сергей Александрович**, доктор химических наук (специальность 02.00.01 - неорганическая химия), профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория синтеза координационных соединений, ведущий научный сотрудник;

2) **Митченко Сергей Анатольевич**, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», отдел исследований электрофильных реакций, заведующий отделом;

3) **Турищев Сергей Юрьевич**, доктор физико-математических наук (специальность 01.04.10 - физика полупроводников), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», кафедра общей физики, заведующий кафедрой

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет более 90 опубликованных научных статей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Непосредственно по теме диссертации опубликованы 44 научные работы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, из которых 38 – в журналах Q1 и Q2.

Наиболее значимые работы:

A1. **Butova V. V.**, Cobalt nanoparticles embedded in porous N-doped carbon support as a superior catalyst for the p-nitrophenol reduction / **Butova V. V.**, Polyakov V. A., Erofeeva E. A., Rusalev Y. V., Gritsai M. A., Ozhogin I. V., Borodkin G. S., Kirsanova D. Y., Gadzhimagomedova Z. M., Guda A. A., Soldatov A. V. // Applied Surface Science. – 2022. – T. 592. – С. 153292.

A2. **Butova V. V.**, Iron (II) fluoride cathode material derived from MIL-88A / **Butova V. V.**, Aboraia A. M., Shapovalov V. V., Dzhangiryan N. A., Papkovskaya E. D., Ilin O. I., Kubrin S. P., Guda A. A., Soldatov A. V. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 916. – С. 165438.

- A3. **Butova V. V.**, New fast synthesis of MOF-801 for water and hydrogen storage: Modulator effect and recycling options / **Butova V. V.**, Pankin I. A., Burachevskaya O. A., Vetlitsyna-Novikova K. S., Soldatov A. V. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – T. 514. – C. 120025.
- A4. **Butova V. V.**, Photoswitchable zirconium mof for light-driven hydrogen storage / **Butova V. V.**, Burachevskaya O. A., Podshibyakin V. A., Shepelenko E. N., Tereshchenko A. A., Shapovalova S. O., Il'in O. I., Bren' V. A., Soldatov A. V. // *Polymers*. – 2021. – T. 13, № 22. – C. 4052.
- A5. **Butova V. V.**, Loading of the Model Amino Acid Leucine in UiO-66 and UiO-66-NH₂: Optimization of Metal-Organic Framework Carriers and Evaluation of Host-Guest Interactions / **Butova V. V.**, Burachevskaya O. A., Muratidi M. A., Surzhikova I. I., Zolotukhin P. V., Medvedev P. V., Gorban I. E., Kuzharov A. A., Soldatov M. A. // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – T. 60, № 8. – C. 5694-5703.
- A6. **Butova V. V.**, The joint effect of naphthalene-system and defects on dye removal by UiO-66 derivatives / **Butova V. V.**, Aboraia A. M., Solayman M., Yahia I. S., Zahran H. Y., Abd El-Rehim A. F., Algarni H., Khabiri G., Soldatov A. V. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – T. 325. – C. 111314.
- A7. **Butova V. V.**, Microwave synthesis and phase transition in UiO-66/MIL-140A system / **Butova V. V.**, Vetlitsyna-Novikova K. S., Pankin I. A., Charykov K. M., Trigub A. L., Soldatov A. V. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 296. – C. 109998.
- A8. **Butova V. V.**, Modification of ZIF-8 with triethylamine molecules for enhanced iodine and bromine adsorption / **Butova V. V.**, Polyakov V. A., Erofeeva E. A., Yahia I. S., Zahran H. Y., Abd El-Rehim A. F., Aboraia A. M., Soldatov A. V. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – T. 509. – C. 119678.
- A9. **Butova V. V.**, Synthesis of ZnO nanoparticles doped with cobalt using bimetallic ZIFs as sacrificial agents / **Butova V. V.**, Polyakov V. A., Erofeeva E. A., Efimova S. A., Soldatov M. A., Trigub A. L., Rusalev Y. V., Soldatov A. V. // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10, № 7. – C. 1-13.
- A10. **Butova V. V.**, MW synthesis of ZIF-65 with a hierarchical porous structure / **Butova V. V.**, Polyakov V. A., Bulanova E. A., Soldatov M. A., Yahia I. S., Zahran H. Y., Abd El-Rehim A. F., Algarni H., Aboraia A. M., Soldatov A. V. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 293. – C. 109685.
- A11. **Butova V. V.**, UiO-66 type MOFs with mixed-linkers - 1,4-Benzenedicarboxylate and 1,4-naphthalenedicarboxylate: Effect of the modulator and post-synthetic exchange / **Butova V. V.**, Burachevskaya O. A., Ozhogin I. V., Borodkin G. S., Starikov A. G., Bordiga S., Damin A., Lillerud K. P., Soldatov A. V. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 305. – C. 110324.
- A12. **Butova V. V.**, Water as a structure-driving agent between the UiO-66 and MIL-140A metal-organic frameworks / **Butova V. V.**, Budnyk A. P., Charykov K. M., Vetlitsyna-Novikova K. S., Lamberti C., Soldatov A. V. // *Chemical Communications*. – 2019. – T. 55, № 7. – C. 901-904.
- A13. **Butova V. V.**, Partial and Complete Substitution of the 1,4-Benzenedicarboxylate Linker in UiO-66 with 1,4-Naphthalenedicarboxylate: Synthesis, Characterization, and H₂ - Adsorption Properties // **Butova V. V.**, Budnyk A. P., Charykov K. M., Vetlitsyna-Novikova K. S., Bugaev A. L., Guda A. A., Damin A., Chavan S. M., Øien-Ødegaard S., Lillerud K. P., Soldatov A. V., Lamberti C. // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – T. 58, № 2. – C. 1607-1620.
- A14. **Butova V. V.**, Zn/Co ZIF family: MW synthesis, characterization and stability upon halogen sorption / **Butova V. V.**, Polyakov V. A., Budnyk A. P., Aboraia A. M., Bulanova E. A., Guda A. A., Reshetnikova E. A., Podkovyrina Y. S., Lamberti C., Soldatov A. V. // *Polyhedron*. – 2018. – T. 154. – C. 457-464.
- A15. **Butova V. V.**, Modulator effect in UiO-66-NDC (1, 4-naphthalenedicarboxylic acid) synthesis and comparison with UiO-67-NDC isorecticular metal-organic frameworks / **Butova V. V.**, Budnyk A. P., Guda A. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Soldatov A. V., Chavan S. M.,

На диссертацию поступили отзывы:

1. д.х.н. Гусев А.Н. (Институт биохимических технологий, экологии и фармации Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь): «1. Представленные в работе координационные полимеры было бы желательно описать с учетом рекомендаций IUPAC 2013 для дескрипторов топологии; 2. Представленные в автореферате рисунки желательно было бы изобразить с использованием русского языка».
2. д.т.н. Куриганова А.Б. (ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»): «1. На странице 25 представлены рассуждения Автора о скорости формирования кристаллов и факторах, влияющих на нее. В частности: «...быстрый нагрев реакционной смеси МВ полем приводит к быстрому формированию зародышей кристаллов, но также и их неравномерному росту» и «Для того, чтобы замедлить рост кристаллов...». Остаётся неясным проводились ли исследования, позволяющие установить какие-либо кинетические закономерности? Также не ясно, повлияло ли как-то изменение состава растворителя не только на размер, но и на кристаллографические характеристики наночастиц ZIF-7? 2. Следовало бы более подробно отразить результаты исследования функциональных свойств разработанных материалов на основе МОК в соответствующих процессах и приложениях, и, кроме того, указать (если это имеет место быть) чем отличается механизм действия материалов на основе МОК от традиционных материалов, применяемых в каждом конкретном процессе.
3. д.х.н. Исаева В.И. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва): «1. Работе было бы хорошо придать большую структурированность с выделением ключевых положений и подходов с более конкретным обоснованием достигнутых в работе результатов. Так, фраза “Разработана концепция получения материалов для применения в водородной

энергетике” слишком общая. Стоит уделить больше внимания конкретности изложения. Например, при описании создания каталитических и адсорбционных центров за счет дефектов, хорошо было бы охарактеризовать природу этих центров. Фраза “...получение МОК семейства ZIF-8... влияние состава металлических центров, состава и линкеров ...” (С. 6) неконкретная. Название раздела “Применение методики координационных модуляторов” или “с помощью концепции координационных модуляторов (неорганических или монокарбоновых кислот)” не совсем точно. Суть методологии более четко отразило бы “Применение способа”; 2. Цинк имидазолатный каркас ZIF-8 не является семейством, а отдельным представителем семейства цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF) с ионами Zn^{2+} и 2-метиимидазолатными линкерами; 3. “...формирование зародышей в системе с помощью сторонней реакции.” Следует пояснить и привести примеры гетерогенной нуклеации; 4. “...использованию МОК в качестве прекурсоров для создания наночастиц, были предложены новые методики, позволяющие использовать пористую структуру МОК для введения гостевых молекул...” Неясно, о каких прекурсорах, наночастицах и “гостевых” молекулах идет речь; 5. Утверждение, высказанное в автореферате (С. 4) о том, что “Получение металл-органических каркасных структур в виде наночастиц – новая тематика, позволяющая объединить свойства данных материалов (МОК) с особенностями нанодиапазона” не совсем верно. Эта тематика развивается в мировой литературе, по крайней мере, с 2012-2014 гг., например, ACS nano 2014, 8 (7), 7451-7457; Chem. Rev. 2012, 112 1232-1268; Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (24), 7810-7816. В работах О.М. Яги, Ж. Феррея и других исследователей показана роль наноразмерных материалов в процессах катализа, для задач биомедицины, создании суперконденсаторов, мембранных и сенсорных материалов; 6. Каким образом “Углеродная оболочка, образованная при пиролизе поливинилиденфторида, ускоряет каталитический процесс восстановления паранитрофенола...”?; 7. Имеются стилистические ошибки.

Так, словосочетание “Металлические центры” является калькой с английского и соответствует координационным центрам (в виде ионов металлов) в составе каркаса. Обозначение ZIFs (“s” - множественное число) является англицизмом;

8. Имеются неизбежные опечатки и жаргонизмы. Например, “параположение“, “промывка“, “органические части каркасов МОК“, “...Ряд составов МОК...”?;

9. Для некоторых публикаций, приведенных в списке работ автора, не указаны страницы.».

4. д.х.н. Кустов Л.М. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва): «1. При обсуждении областей применения МОК следовало бы привести данные по известным системам для сравнения. 2. В разделе, в котором рассмотрены данные по адсорбции водорода, обязательно нужно было указать температуру адсорбции. 3. На Рисунке 6а должен был быть выбран другой масштаб по оси абсцисс. 4. Неправильно даны ссылки на стр. 44: [27 2, 28 5]. 5. Для метиленового синего использованы две аббревиатуры: МС и МВ».

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Адонин С.А. является экспертом в области координационных соединений, в том числе по комплексам с галогенами; Митченко С.А. - признанный эксперт в области гетерогенного катализа и металлоорганической химии; Турищев С.Ю. является специалистом в спектроскопических методах исследования функциональных наноматериалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

***доказано**, что равновесие фазообразования при синтезе МОК типа ZIFs может быть смещено в сторону процесса зародышеобразования с помощью микроволнового нагрева и депротонирующей добавки, что способствуют формированию наноразмерных частиц;

***доказано**, что введение нафталинового фрагмента в составе линкера NDC оказывает заметное влияние на структурные и сорбционные свойства

циркониевых МОК. С помощью методов низкотемпературной сорбции азота и синхротронной порошковой рентгеновской дифракции доказано формирование фазы циркониевых МОК, содержащей два вида органических линкеров;

***предложена** концепция получения наночастиц циркониевых МОК, содержащих два вида органических линкеров в структуре; доказано, что добавка координационного модулятора смещает равновесие в сторону роста кристаллов, и соотношение между линкером и модулятором определяет природу дефектов кристаллической структуры МОК;

***разработана** концепция постсинтетической модификации дефектных пор циркониевых МОК;

***доказано**, что введение или формирование зародышей снижает энергетический барьер процесса зародышеобразования, позволяя получить наноразмерные кристаллы МОК.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

***предложена** концепция механизмов роста и нуклеации в сложных системах при синтезе МОК;

***доказано**, что микроволновое излучение смещает равновесие в сторону процесса нуклеации при синтезе ZIFs, позволяя получить наноразмерные высокопористые кристаллы;

***разработана** методика, позволяющая влиять на размер и морфологию кристаллов МОК путем введения гетерогенных зародышей в реакционную смесь;

***установлено** влияние модифицирующих добавок при синтезе циркониевых МОК, в том числе при микроволновом методе нагрева;

***определена** роль воды в процессе зародышеобразования циркониевых МОК.

Практическая значимость полученных результатов основана на том, что:

***предложены** материалы для хранения и очистки водорода, проведена оптимизация свойств и состава МОК для эффективной сорбции водорода при

заданных парциальных давлениях, для его специфической адсорбции, а также для десорбции, контролируемой облучением видимым светом;

***установлено** влияние металлических центров и методики синтеза ZIFs на процесс сорбции йода из газовой фазы и из растворов;

***разработана** концепция получения гибридных катализаторов на основе MIL-88a и наночастиц Fe_2O_3 для эффективного разложения азокрасителей, а также концепция усиления фотокаталитических свойств циркониевых МОК введением органического линкера, оттягивающего на себя электронную плотность с активных центров циркония;

***разработана** концепция получения носителей для адресной доставки лекарственных средств на основе циркониевых МОК, покрытых оболочкой мезопористого оксида кремния и векторными молекулами фолиевой кислоты, обеспечивающими приоритетное накопление носителей в клетках рака молочной железы.

Оценка достоверности результатов диссертационного исследования выявила:

***достоверность** полученных результатов подтверждена использованием современного оборудования, сертифицированных химических реактивов, использованием общепринятых и апробированных методов и подходов;

***апробация результатов** - полученные экспериментальные данные и выводы были неоднократно представлены на международных конференциях и опубликованы в рецензируемых изданиях;

***выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад соискателя состоит в планировании всех этапов представленного диссертационного исследования, анализе экспериментальных данных, формулировании выводов. Автор лично курировала или проводила синтез и исследования материалов на лабораторном оборудовании, лично проводила анализ экспериментальных данных по сорбции газов и анализ

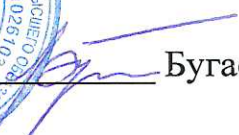
рентгеновской дифракции с использованием метода Ритвельда. Соискатель была руководителем двух научно-исследовательских грантов, непосредственно связанных с диссертационной работой. Основные публикации по тематике диссертации подготовлены соискателем совместно с соавторами.

На заседании 12.09.2023 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»», и принял решение присудить Бутовой Вере Валерьевне учёную степень **доктора** физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 9 человек, из них 8 докторов наук, участвовавших в заседании, из 10 человек, входящих в состав совета (дополнительных членов в состав совета не вводилось), проголосовали: за – «9», против – «нет», воздержался – «нет».

Заместитель председателя
диссертационного совета
ЮФУ801.01.04
(председатель заседания)



 Бугаев Лусеген Арменакович

Учёный секретарь
диссертационного совета
ЮФУ801.01.04

 Кравцова Антонина Николаевна

12.09.2023г.