

**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 кандидата наук

*аттестационное дело № \_\_\_\_\_,  
решение диссертационного  
совета от 19.01.2024 г. № 20*

О присуждении Горбань Ивану Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

*Диссертация «Влияние гостевых молекул на морфологию, атомную и электронную структуры металл-органических каркасных полимеров»* по специальности 2.6.6 – «Нанотехнологии и наноматериалы» принята к защите 02.11.2023 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом ЮФУ801.01.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» в соответствии с приказами № 229-ОД от 27.09.2022, № 252-ОД от 05.09.2023 г., № 284-ОД от 29.09.2023 г.

*Соискатель* Горбань Иван Евгеньевич, 1996 года рождения, в 2017 году окончил бакалавриат по направлению 03.03.02 «Физика», в 2019 году окончил с отличием магистратуру по направлению 03.04.02 «Физика», а в 2023 году окончил аспирантуру по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». В настоящее время работает в должности инженера Международного исследовательского института интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

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

*Научный руководитель* – Солдатов Александр Владимирович, доктор физико-

математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления.

*Официальные оппоненты:*

1) **Турищев** Сергей Юрьевич, доктор физико-математических наук (специальность 01.04.10 – физика полупроводников), доцент, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУВО «Воронежский государственный университет»

2) **Велигжанин** Алексей Александрович, кандидат физико-математических наук (специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики), начальник отдела синхротронных экспериментальных станций Курчатовского комплекса синхротронных и нейтронных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, в том числе 6 статей по теме диссертации и 1 патент на изобретение.

*Наиболее значимые работы:*

A1. Using Metal-Organic Framework HKUST-1 for the Preparation of High-Conductive Hybrid Membranes Based on Multiblock Copolymers for Fuel Cells / I. Gorban, N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, A. Várez A, B. Levenfeld, C. del Río, M. Soldatov // Polymers. – 2023. – Т. 15, № 2. – С. 323.

A2. L-Leucine Loading and Release in MIL-100 Nanoparticles / I.E. Gorban, M.A. Soldatov, V.V. Butova, P.V. Medvedev, O.A. Burachevskaya, A. Belanova, P. Zolotukhin, A.V. Soldatov. // International Journal of Molecular Sciences. – 2020. – Т. 21, № 24. – С. 9758.

A3. Synthesis of the Metal-Organic Framework UiO-66 in the Form of Nanoparticles with a Modified Surface / V.V Butova, O.A. Burachevskaya, P.V. Medvedev, I.E. Gorban, A.A Kuzharov, D.B. Trushina, M.A. Soldatov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Т. 15, № 5. – С. 920-926.

A4. Loading of the Model Amino Acid Leucine in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub>: Optimization of Metal–Organic Framework Carriers and Evaluation of Host–Guest Interactions / V.V. Butova, O.A. Burachevskaya, M.A. Muratidi, I.I. Surzhikova, P.V.

Zolotukhin, P.V. Medvedev, I.E. Gorban, A.A. Kuzharov, M.A. Soldatov // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Т. 60, № 8. – С. 5694-5703.

A5. The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions and room Temperature / P.V. Medvedev, V.V. Butova, M.A. Soldatov, A. Kuzharov, A. Fedorenko, S. Shapovalova, O. Burachevskaya, I.E. Gorban, A.V. Soldatov // *Nanobiotechnology Reports*. – 2021. – Т. 16. – С. 488-496.

A6. Analysis of the Local Atomic Structure of the MIL-88a Metal–Organic Framework by Computer Simulation Using XANES Data / P.V. Medvedev, M.A. Soldatov, V. Shapovalov, A. Tereshchenko, I.E. Gorban, A. Fedorenko, A. Soldatov // *JETP Letters*. – 2018. – Т. 108. – С. 318-325.

A7. Патент N 2787343 Российская Федерация МПК B01D 71/02 (2006.01), B01D 71/68 (2006.01), B01D 71/80 (2006.01), B01D 69/12 (2006.01), H01M 50/409 (2021.01). Протонно-обменная мембрана на основе металлоорганической каркасной структуры HKUST-1: N 2022116849 : заявл. 22.06.2022: опубликовано 09.01.2023 / Горбань И.Е.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. д. ф.-м. н. Турищев С. Ю. (ФБГОУВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж): «1) Одним из предметов исследований является морфология анализируемых объектов. Однако данные о морфологии приводятся не для всех изученных структур. Положения, выносимые на защиту, и выводы из диссертации также лишь косвенно включают результаты изучения морфологических свойств объектов исследования.; 2) Автор использовал достойный комплекс исследовательских методов и теоретических подходов к получению результатов работы. Однако в главах 2 или 3 не везде приводятся явные обоснования использования методов исследования. Например, неясно почему столь информативная группа методов, как спектроскопия поглощения вблизи края, дальняя структура, реализуемые, в том числе с применением высокоинтенсивного синхротронного излучения, применялась не для всех объектов исследования.; 3) На рисунке 10 (стр. 50) приводятся сдвиги в положениях спектральных особенностей, которые как правило содержат важную информацию о специфике локального атомного окружения изучаемых объектов, однако природа этих сдвигов не обсуждается. Там же, на страницах 48-50, приводится описание зарегистрированных спектров и деталей последовательности экспериментов, однако анализа зарегистрированных данных нет, в первую очередь заметных

отличий в тонкой структуре спектров.; 4) На стр. 74 приводится вывод о том, что «... нанокристаллы хуже поглощают лейцин, чем микрокристаллы». Детально причина такого наблюдения не обсуждается. Этот вывод не полностью соотносится со вторым положением, выносимым на защиту и сделанными выводами, где говорится о том, что «Использование наноразмерных кристаллитов металл-органического каркасного полимера MPL-100 в качестве наноконтейнера для L-лейцина позволяет обеспечивать релиз лекарственного средства...»; 5) На стр. 95 говорится о том, что модификация протонно-обменных мембран приводит к тому, что формируются «... гибридные мембраны толщиной  $50 \pm 10$  мкм с содержанием МОКП 5%». Неясно как был получен этот результат, почему именно такие размеры, что это дает для изучаемой системы.; 6) Работа содержит ряд опечаток, неточностей, в том числе при нумерации рисунков, научный жаргон («...фотографировали спектр фона этой системы...»), указание аббревиатур методов на русском и английском языках не всегда корректно («трансмиссионная» микроскопия как правило именуется просвечивающей), деталей рисунков (например масштаб данных электронной микроскопии на стр. 98-100).»;

2. к. ф.-м. н. Велигжанин А. А. (ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва): «1) При обсуждении использования UiO-66 в качестве носителя лекарственных препаратов не поясняется, каким именно способом будет использоваться данный препарат, насколько биосовместим UiO-66 и как он выводится из организма. 2) При проведении расчетов спектров поглощения UiO-66 с ацетонитрилом предполагается, что все активные центры заняты молекулами ацетонитрила. Оценивалось ли количество ацетонитрила, которое садится на МОКП?; 3) В тексте диссертации приводятся спектры EXAFS только в R-пространстве, в то время как для понимания качества проведения измерений и качества аппроксимации спектров модельным расчетом полезно приводить спектры и в k-пространстве, то есть сами осцилляции выше края поглощения.; 4) При исследовании in-situ активации MPL-88a проведены измерения в широком интервале температур (от комнатной температуры до 200С) при постоянной относительной влажности. Как измерялась влажность и как она поддерживалась

постоянной в процессе изменения температуры; 5) В списке аббревиатур представлены не все используемые в работе сокращения, например PEM на странице 29, IEC на странице 43. Кроме того некоторые расшифровки аббревиатур не точны. Например XANES – англ. X-ray absorption fine structure.; 6) Рисунок 9, экспериментальные спектры XANES, сложен для восприятия и имеет низкое качество. Изменения спектров, описанные на страницах 48-49, сложно увидеть по рисунку 9.; 7) При описании результатов исследования образцов MIL-100 методом динамического светорассеяния не использованы введенные ранее обозначения синтезированных образцов, поэтому сложно понять какие именно образцы обсуждаются.»;

3. к. ф.-м. н. Марченкова М. А. (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва): «1) Какая была статистика по образцам и измерениям?; 2) В автореферате в таблице 2, показано увеличение водопоглощения немодифицированной мембраны и мембраны модифицированной HKUST-1, при увеличении температуры. Однако для мембран модифицированных MIL-88a, водопоглощение при 60 градусах меньше, чем при 30. С чем это связано?; 3) Было бы интересно исследовать связь между концентрациями растворов, которыми насыщают МОКП, со структурой конечных МОКП.»;

4. к. ф.-м. н. Мельников А. П. (Департамент водородных электротехнологий ООО «Инэнерджи», г. Москва): «Каким образом осуществляется высвобождение модельной молекулы L-лейцина из МОКП MIL-100, в биологическую среду, и как это может осуществляться с другими исследуемыми МОКП? Помимо этого, стоит отметить, что размещение в тексе автореферата схемы экспериментальной установки, которая использовалась для проведения *in situ* инфракрасных исследований динамики структуры MIL-88a, позволила бы увидеть целостность используемой методики.»;

5. д. т. н. Куриганова А. Б. (ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», г. Новочеркасск): «1) В названии диссертационной работы присутствует понятие «влияние гостевых молекул на морфологию...». В качестве первой задачи исследования уже заявлено

«определение влияния процесса активации на морфологию...». Однако в материалах Автореферата результаты исследования морфологии представлены в весьма краткой форме, а собственно влияние гостевых молекул на морфологию МОКП в заключении по диссертации не представлено.; 2) В качестве цели диссертационной работы заявлено, в том числе определение закономерностей взаимодействия МОКП с гостевыми молекулами. Однако, в автореферате, скорее, приведен механизм взаимодействия тех или иных гостевых молекул с определенными МОКП. Следовало бы конкретизировать (особенно в заключении), в чем эти закономерности проявлялись.; 3) Практическая значимость работы (страница 6), по моему мнению заключается скорее не «в возможности использования металлоорганических каркасных полимеров в различных областях...», а именно в разработке материалов на основе МОКП, характеризующихся наличием гостевых молекул, что позволяет улучшить их функциональные характеристики в соответствующих приложениях.; 4) Чем обусловлен выбор исходных SPES протонно-обменных мембран для модификации их МОКП, а не Nafion, как наиболее востребованных протонно-обменных материалов в технологиях водородной энергетики? Также возникает вопрос, насколько согласуются, полученные автором характеристики мембранно-электродных блоков на основе немодифицированных мембран SPES, Nafion 117, Nafion 112 (таблица 3, страница 25) с известными литературными данными, данными других исследовательских групп.; 5) На странице 13 вместо «В качестве топлива использовались  $H_2$  и  $O_2$  соответственно...», должно было быть указано: «В качестве топлива и окислителя использовались  $H_2$  и  $O_2$  соответственно...»; 6) На странице 19 вместо «ТЭМ» должно быть указано «(ПЭМ)».; 7) На странице 24 вместо «... при помощи мембранно-электродной сборки (МЭБ).» должно быть указано «... при помощи мембранно-электродного блока (МЭБ)».; 8) На странице 25 в названии таблицы 3, вместо «...при тестировании на МЭБ» должно быть указано «... при тестировании в составе МЭБ»».

б. к. х. н. Храмов Е. В. (ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва):  
«В таблице 1 межатомные расстояния, определённые моделированием EXAFS в

программе Artemis, приводятся до пятого знака после запятой. Погрешности определения расстояний по данным EXAFS, которые, как правило, составляют  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Å, в таблице отсутствуют, и неясно, одинаковы, например, расстояния R(O1) для гидратированного и активированного UiO-66, или различны.»

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Турищев С. Ю. имеет высокую квалификацию в области комплексных исследований наноструктурированных материалов, а Велигжанин А. А. является специалистом в проведении экспериментальных исследований с использованием источников синхротронного излучения, в том числе спектроскопии рентгеновского поглощения.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**\*доказано,** что металл-органический каркасный полимер UiO-66 в активированном состоянии абсорбирует молекулы ацетонитрила, взаимодействуя с ними при помощи активных центров циркония.

**\*доказано,** что использование наноразмерных кристаллитов металл-органического каркасного полимера MIL-100 в качестве наноконтейнера для L-лейцина позволяет обеспечивать релиз лекарственного средства в концентрации 17 мг/мл, а также снижает токсичность МОКП в три раза.

**\*доказано,** что динамика структуры Mil-88a в процессе активации зависит не только от температурных изменений, но и от наличия гостевых молекул воды. Отсутствие доступных для абсорбции гостевых молекул приводит к отсутствию обратимости структурных изменений, в результате чего МОКП остается в «закрытом» состоянии, что подтверждается отсутствием обратной динамики пиков на ИК спектре, соответствующих карбоксильным группам.

**\*доказано,** что использование металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 для создания гибридных протонно-обменных мембран на основе сополимеров полисульфона и полифенил сульфона, увеличивает водопоглощение и ионообменную емкость, тем самым увеличивая ионную

проводимость, а следовательно, эффективность данных протоннообменных мембран по сравнению с классическими мембранами.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**\*применены** комплексные методы анализа наноструктурированных материалов и их свойств: спектроскопия рентгеновского поглощения, ИК спектроскопия, рентгеновская дифракция, методы просвечивающей микроскопии, импедансная спектроскопия;

**\*применительно к проблематике диссертации результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

**\*установлены** закономерности взаимодействия металлоорганических каркасных полимеров с различными гостевыми молекулами;

**\*установлено**, влияние процесса активации, а также процесса абсорбции гостевых молекул на структуру металл-органических каркасных полимеров.

**Значение** полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что

**\*полученные** данные о взаимодействии исследуемых металл-органических каркасных полимеров с гостевыми молекулами позволят использовать их, как в качестве наноконтейнеров для лекарственных препаратов с целью применения в медицине для адресной доставки лекарств в составе композитного материала, так и для применения в области энергетики для создания гибридных протонно-обменных мембран применяемых в водородных топливных элементах.

**Оценка достоверности** результатов исследования выявила:

**\*теоретическая основа** работы опирается на общепринятые фундаментальные подходы и перспективные методы анализа данных, а также согласуется с экспериментальными данными диссертации;

**\*установлено** качественное и количественное соответствие результатов, полученных в диссертации, с независимыми результатами, представленными в научных статьях, опубликованных в международных изданиях, для схожих

материалов;

**\*достоверность полученных результатов** подтверждается использованием в исследовании современного высокоточного оборудования, в том числе установок класса Мегасайенс (источник синхротронного излучения Bessy 2, Германия и Сибирь 2, Курчатовский институт, Москва). Сделанные в работе выводы удовлетворяют общепринятым методами физико-химического анализа, использованным при выполнении работы. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физики и смежных с ней направлений отсутствуют. Подготовка, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки данных. В работе применялись паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением. Результаты опубликованы в международных рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus;

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

**Личный вклад соискателя** состоит в получении и анализе научных результатов диссертации. Автор лично участвовал в серии экспериментальных исследований как на источнике синхротронного излучения Bessy 2 в г. Берлин, так и в г. Москве в Курчатовском институте на источнике синхротронного излучения Сибирь 2; провел анализ полученных экспериментальных данных спектроскопии рентгеновского поглощения, ИК спектроскопии; провел моделирование структур, выполнил расчеты спектров XANES; разработал методику синтеза гибридных протонно-обменных мембран с добавлением МОКП и исследовал свойства данных мембран методиками химического анализа, импедансной спектроскопии. Соискатель принимал активное личное участие в постановке задач и построении предлагаемых теоретических моделей. Основные публикации по теме диссертации подготовлены соискателем совместно с соавторами.

На заседании 19.01.2024 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 Горбань Ивану Евгеньевичу учёную степень **кандидата** 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».

Председатель заседания  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.04,  
д. ф.-м. н., профессор

  
Бугаев Лусеген Арменакович

  
Гуда Любовь Владимировна



Учёный секретарь  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.04  
19.01.2024 г.