

ОТЗЫВ

на диссертацию Бутовой Веры Валерьевны «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы.

Диссертационное исследование В.В. Бутовой посвящено получению наночастиц металл-органических каркасов (МОК), которые представляют собой относительно новый класс гибридных кристаллических полимеров с высокой пористостью и настраиваемыми структурой, текстурой и морфологией. В настоящее время признано, что материалы МОК могут найти широкое применение в различных приложениях, таких как гетерогенный катализ, селективная адсорбция, хранение и разделение газов и жидкостей. Особые перспективы связаны с наноразмерными МОК, отличающимися новыми свойствами, которые не наблюдаются у макроскопических аналогов. В частности, потенциальными областями их применения являются фото- и электрокатализ, создание мембранных и сенсорных материалов, а также биомедицина. Необходимым условием возможности применения в этих современных областях функциональных материалов является размер образующих их частиц, изменяющийся в нанодиапазоне.

С учетом вышеизложенного, тема диссертационного исследования В.В. Бутовой, связанная с разработкой путей получения материалов МОК в виде пористых наночастиц с контролируемым размером, представляет несомненную **актуальность**.

Научная новизна и практическая ценность настоящей диссертационной работы заключается, прежде всего, в разработке набора методов, позволяющих управлять процессами нуклеации и роста кристаллов с обеспечением их необходимого баланса для создания пористых наноматериалов МОК. Этот эффективный контроль размера наночастиц МОК, реализуемый в процессе синтеза, необходим для их успешного применения в

практически важных современных приложениях, исследованных в данной работе, таких как водородная энергетика, защита окружающей среды – адсорбция и каталитическое разложение опасных веществ, а также адресная доставка лекарственных средств.

Теоретическая значимость диссертационной работы связана с выявлением механизма роста кристаллов наноматериалов МОК различного строения в сложных системах, в том числе, под воздействием микроволнового излучения. При проведении этого исследования обнаружены структурные преобразования материалов МОК в условиях СВЧ активации. Впервые установлен механизм взаимодействия незаменимой аминокислоты лейцина с каркасами UiO-66 и $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ для потенциального использования в биомедицине. Получила дальнейшее развитие концепция пост-синтетической функционализации дефектных пор для создания дополнительных каталитических центров выбранных матриц МОК.

Следует выделить некоторые **основные результаты**, полученные при проведении исследования.

Разработана концепция получения наноматериалов МОК с оптимизированными физико-химическими свойствами. На основе разработанной методологии созданы наноматериалы МОК разных классов для потенциального применения в области водородной энергетике для эффективного и селективного поглощения, запасания и выделения водорода из газовых смесей, в экологических процессах, включая сорбцию радиоактивных изотопов йода, каталитическое разложение красителей и восстановления паранитрофенола, а также адресной доставки лекарственных средств.

Синтезированы новые наноматериалы МОК семейства UiO-66, содержащие два линкера в структуре – бензол-1,4-дикарбоксилат и 1,4-нафталиндикарбоксилат - и установлено влияние модуляторов – бензойной и уксусной кислот, используемых в процессе синтеза, на соотношение линкеров в составе каркаса. Для данных материалов разработаны методики контролируемого введения дефектов с целью дальнейшего модифицирования

структуры пор. Показано, что за счет варьирования соотношения этих линкеров возможна оптимизация адсорбционных свойств материалов UiO-66 в отношении водорода. Разработаны методы контролируемого введения дефектов в матрицы МОК для придания каркасу каталитических свойств (Бренстедовских кислотных центров). Гетерогенные системы на основе МОК с оптимизированными таким образом каталитическими свойствами демонстрируют эффективность в экологически важных реакциях разложения органических красителей и 4-нитрофенола.

Предложена новая методика создания оболочки из мезопористого оксида кремния на наночастицах МОК – транспортных средств для доставки лекарств, например, противоопухолевых средств. Такая защитная оболочка позволяет контролировать их высвобождение в живом организме для достижения оптимального пролонгированного действия лекарственного средства.

Выявлен эффект “гостевых” молекул, внедренных в матрицы ZIF, в отношении морфологии гибридных углеродных материалов, формируемых при их контролируемом пиролизе. Эти наноматериалы, полученные контролируемым пиролизом прекурсоров ZIF, в том числе, биметаллические, представляют собой наночастицы металлов и оксидов металлов, внедренные в углеродные матрицы.

Установлена роль добавки полимера поливинилиденфторида, способствующей повышению выхода по углероду и сохранению системы пор получаемых наноматериалов. Полученные гетерогенные системы являются эффективными катализаторами восстановления *n*-нитрофенола.

К достижениям диссертационной работы В.В. Бутовой относится также разработка новой методики синтеза цинк-имидазолатного каркаса ZIF-8 с использованием микроволнового нагрева, а также способ повышения стабильности этого наноматериала в кислой среде. Повышенная стабильность наноадсорбента ZIF-8 обеспечивает возможность его использования для эффективного поглощения йода из растворов. Стоит отметить также

установление влияния воды и уксусной кислоты в качестве среды реакции на фазовый состав формируемых материалов МОК на основе Zr(IV). В частности, выявлена роль воды как структуронаправляющего агента, в зависимости от содержания которой формируется кристаллическая фаза UiO-66 или MIL-140A.

Достоверность результатов диссертационной работы не вызывает сомнения, поскольку экспериментальные данные получены с применением сертифицированного оборудования, а синтезированные материалы на основе МОК детально охарактеризованы современными физико-химическими методами. Все анализируемые экспериментальные данные и результаты исследования не противоречивы и хорошо согласуются между собой.

Результаты проведенного исследования нашли отражение в 44 публикациях в высокорейтинговых журналах, как в экспериментальных, так и обзорных статьях, а также были представлены в виде устных докладов на всероссийских и международных конференциях.

Таким образом, результаты, полученные В.В. Бутовой в рамках диссертационной работы, создают платформу для успешного применения разработанных функциональных наноматериалов МОК в практически важных современных приложениях.

Можно отметить следующие замечания к данной работе:

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-метилимидазолатными 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 нано-диапазона» не совсем верно. Эта тематика развивается 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.

Несмотря на данные замечания, диссертация Бутовой В.В. «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации» является законченным научным трудом, выполненным на высоком исследовательском уровне. Содержание диссертационного исследования полностью отвечает критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а соискатель Бутова Вера Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы.

Согласна на обработку моих персональных данных

119991, Москва, Ленинский
проспект, д. 47
Тел: +7 (499)1358991
e-mail: sharf@ioc.ac.ru


Исаева Вера Ильинична

доктор химических наук (специальность
02.00.04 – физическая химия), ведущий
научный сотрудник, Федеральное
государственное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Подпись д.х.н., в.н.с. Исаевой В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

К.х.н.

21.08.2023г.





Коршевец И.К.