

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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.

Актуальность представляемой диссертационной работы заключается в исследовании методик создания металл-органических каркасных структур (МОКС) в виде наночастиц. Это имеет большое значение, так как МОКС представляют собой востребованный тип материалов с уникальными свойствами, которыми представляется возможным управлять, в первую очередь пористостью и модульной структурой. Эти особенности позволяют настраивать их функциональность, размеры и форму пор. Особый интерес вызывает получение наночастиц МОКС, так как это позволяет использовать их в биологических, медицинских и иных областях применения, а также позволяет использовать пористую структуру более эффективно за счет снижения транспортных затруднений, возникающих при блокировке пор. Кроме того, наноразмерные частицы МОКС предоставляют активную нанокристаллическую поверхность, открывая новые возможности их применения в катализе и селективной сорбции. Таким образом, обобщение материалов диссертации способствуют решению важной задачи – разработки методов создания и модификации наноразмерных МОКС, которые обладают новыми свойствами и могут быть применены в различных областях науки, техники и технологий.

Научная новизна диссертационной работы заключается в предложенном наборе методов контроля процессов нуклеации и роста кристаллов МОКС. В ходе диссертационного исследования были

предложены следующие методы, позволяющие контролировать размер и пористость получаемых материалов. Синтез с использованием микроволнового реактора позволил получить высокопористые наноразмерные кристаллы ZIF-8. При этом была показана универсальность данного подхода, позволяющего варьировать составы металлических центров МОКС и линкеров. Были сформулированы новые закономерности, описывающие влияние состава МОКС и растворителя на свойства синтезируемого материала.

Метод координационных модуляторов был изучен на примере циркониевых МОКС. Данный подход позволил контролировать размер получаемых кристаллов МОКС, и более того, их свойства, в частности степень дефектности. Данный метод был применен к семейству циркониевых МОКС, содержащих в составе два линкера. Данное семейство было получено в ходе исследования впервые. Также в диссертационной работе предложена модель, объясняющая роль воды в процессе фазообразования при получении UiO-66. Кроме того, методика координационных модуляторов была применена в ходе микроволнового синтеза циркониевых МОКС. Объяснены процессы образования фаз в данной системе.

Предложен механизм, объясняющий влияние зародышей при формировании МОКС. Данный подход был изучен на примере циркониевых МОКС и Fe-MIL-88a. В последнем случае предложен новый подход электрохимического синтеза, позволяющий получить нанокompозит, содержащий магнитные частицы и нанокристаллы МОКС.

Можно отметить **теоретическую и практическую значимость** обобщения исследований диссертации.

В теоретическом плане исследования соискателя вносят заметный вклад в понимание механизмов роста кристаллов и фазообразования в сложных системах. В частности, рассмотрено влияние микроволнового излучения, в том числе в системах, содержащих смесь органических кислот,

конкурирующих в координации металлических центров. Также рассмотрены процессы конкуренции трех органических кислот при сольвотермальном синтезе циркониевых МОКС, содержащих два линкера в структуре. Сформулированы общие закономерности, позволяющие контролировать процессы нуклеации и роста кристаллов МОКС.

Практическая значимость исследования определяется областями применения полученных материалов. Так синтезированные наноразмерные МОКС были исследованы для хранения водорода. Были подобраны оптимальные структуры для сорбции водорода при низких парциальных давлениях, предложен метод получения дефектного ZIF-65, показавшего высокую водородную емкость, подобраны оптимальные условия получения ZIF-7, позволяющие создать материал, способный отделять водород от азота. Кроме того, получен материал на основе МОКС и фотоактивного фрагмента, позволяющий менять водородную емкость в ответ на облучение. Изучено применение МОКС в области катализа. Так для циркониевых МОКС и для композитов на основе Fe-MIL-88a изучены возможности применения в качестве фотокатализаторов. Предложенная методика синтеза наноразмерных циркониевых МОКС позволила использовать данные материалы в качестве носителей для лекарственных средств - композиты на основе UiO-66 с оболочкой из мезопористого оксида кремния и векторных молекул были применены для доставки доксорубина в пораженные при онкологии клетки молочной железы. Также предложены методики, позволяющие использовать МОКС в качестве прекурсоров для получения наночастиц.

Степень достоверности результатов исследования, обоснованность положений и выводов не вызывают сомнения, так как экспериментальные данные были получены согласно общепринятым на мировом уровне методикам и на современном высокоточном оборудовании, в том числе с использованием электромагнитного излучения рентгеновского диапазона высокой интенсивности ведущих центров

генерации синхротронного излучения. Важность исследования и признание его значимости на международном уровне подтверждает сотрудничество с ведущими научными группами из университета г. Турина (Италия) и университета Осло (Норвегия), а также представление и обсуждение полученных результатов на международных конференциях. Результаты исследования представлены в 44 публикациях в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science, из которых 38 публикаций были опубликованы в журналах Q1 и Q2.

Диссертация В.В. Бутовой представлена в виде научного доклада и состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованной литературы. В **первом разделе** обсуждаются методики, позволяющие контролировать процессы нуклеации и роста кристаллов при синтезе МОКС: микроволновое воздействие, методика координационных модуляторов и гетерогенное зародышеобразование. **Второй раздел** посвящен областям применения наноразмерных МОКС: хранению и очистке водорода, сорбции йода, катализу и доставке лекарственных средств. В **третьем разделе** предложены методики пост-синтетической модификации МОКС, а также методики получения наночастиц из данных материалов. Далее приведены основные результаты диссертационного исследования, публикации автора по теме работы и список использованной литературы.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Обоснования использования исследовательских методов и методик в работе не приводится. Так неясно, почему автором не использовались классические методы диагностики физико-химического и структурно-фазового состояния именно поверхности, например, рентгеноэлектронные методы спектроскопии: фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения в области ультрамягкого рентгеновского излучения. Эти методы традиционно

применяются как чувствительные к поверхности в пределах по глубине зондирования от поверхности до 10 нм.

2. Автор не всегда приводит данные рентгеновской дифракции изученных металл-органических каркасных структур в виде наночастиц, хотя бы с краткой расшифровкой или приведением данных об основных линиях, межплоскостных расстояниях и их возможных изменениях, что затрудняет их понимание (см. например Рисунок 14).

3. В диссертации стоило бы привести краткие сведения, включая методические, об использованных исследовательских подходах, хотя бы основных, в том числе синхротронных, подчеркивая эффективность их применения для достижения цели работы и решения задач работы.

4. Цель работы звучит как «Разработка комплексной методики получения наночастиц металл-органических каркасных структур». Однако признаки комплексности и ее обоснование в работе не приводятся.

5. В работе автор приводит термин «ткани рака молочной железы» и схожие по смыслу. Это некорректно, так как онкологическое заболевание поражает различные клетки, а не имеет своих.

6. В 1-3 разделах работы присутствуют неточности, ошибки и опечатки, небрежно составленные формулировки. Так не все аббревиатуры для обсуждаемых материалов и структур расшифрованы.

Однако данные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационного исследования «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации».

Представленная к защите диссертация Бутовой Веры Валерьевны выполнена на самом высоком научном уровне и 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 учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы.

22.08.2023 г.

Согласен на обработку моих персональных данных



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,

официальный оппонент

(Адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1,

Тел.: +7(473)240-66-53, e-mail: tsu@phys.vsu.ru)

