

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Горбаня Ивана Евгеньевича **«Влияние гостевых молекул на морфологию, атомную и электронную структуры металл-органических каркасных полимеров»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. – Нанотехнологии и наноматериалы

Актуальность темы

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) имеют высокопористую структуру, которая может быть функционализирована как за счет использования специфических для конкретной задачи металлоцентров, так и вариацией используемых линкеров. Пористая структура благоприятствует взаимодействию данных материалов с гостевыми молекулами, позволяя накапливать их в структуре материала, а изменение внешних физических условий — температура, pH и другие параметры — могут вызывать управляемое высвобождение гостевых молекул. Понимание процессов, отвечающих за взаимодействие разнородных молекул-гостей с МОКП, возможности влияния гостевых молекул на структуру и изучение процессов перестройки структуры МОКП в присутствии гостевых молекул и без них позволяет целенаправленно осуществлять подбор материала к конкретной практической задаче в широком спектре возможных применений — от адресной доставки лекарств до создания новых перспективных мембранных материалов для водородных топливных элементов. Вышесказанное делает актуальной проблему изучения взаимодействия гостевых молекул и МОКП в различных условиях, а активное использование современных физико-химических методов и методов математического моделирования позволяет сделать обоснованные выводы и получить значимые научные результаты.

Научная новизна и наиболее важные результаты

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения.

Во введении сформулирована цель работы, основные задачи, описана научная новизна, практическая и теоретическая значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературы по текущему состоянию научной проблемы, а именно рассмотрены особенности структуры и свойств различных МОКП, с акцентом на системы, рассматриваемые в работе. Обсуждаются литературные данные о структурных изменениях, происходящих в МОКП в процессе их активации и взаимодействии с гостевыми молекулами. Рассмотрены возможные актуальные применения - сорбция лекарственных препаратов на различные МОКП с целью адресной доставки лекарств, использование МОКП для улучшения свойств протон-обменных мембран в водородных топливных элементах за счет активного взаимодействия МОКП с молекулами воды.

Вторая глава описывает материалы, методы синтеза, физико-химические экспериментальные методы и оборудование, используемые в работе. Описаны способы получения МОКП UiO-66, MIL-100, MIL-88a и методы модификации протон-обменных мембран с использованием МОКП HKUST-1 или MIL-88a. Описаны детали проведения измерений и методик для исследования различных аспектов структуры и свойств материалов — спектроскопия поглощения рентгеновских лучей, измерение изотерм адсорбции азота, ИК-спектроскопия, в том числе с использованием синхротронного излучения, УФ-видимая спектроскопия, измерения ионной проводимости, водопоглощения и ионно-обменной емкости. Также указано используемое оборудование. Для образцов MIL-100, заполненных L-лейцином как модельным биоактивным материалом, проведено исследование цитотоксичности. Для образцов модифицированных протон-

обменных мембран описаны процедуры эксплуатационных тестов в водородных топливных элементах.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты.

На примере структуры UiO-66, содержащей атомы циркония, с использованием спектроскопии поглощения рентгеновских лучей исследован процесс активации структуры и сорбции гостевой молекулы ацетонитрила на цирконий-содержащий кластер. На основе структурной модели материала рассчитаны спектры XANES, которые корректно воспроизводят наблюдаемые в эксперименте эффекты в процессе активации. Предложена модель структуры, учитывающая сорбцию молекулы ацетонитрила и проведена аппроксимация модельного спектра EXAFS к экспериментальным данным. Данный расчет позволяет выявить важные особенности процесса взаимодействия циркониевого кластера с ацетонитрилом, в частности замещение ацетонитрилом позиции молекулы воды, удаленной в процессе активации.

В качестве более сложной гостевой молекулы, моделирующей процессы взаимодействия МОКП с биоактивными материалами рассматривается L-лейцин, имеющий в структуре карбоксильные, метокси- и аминоксигруппы. Его присутствие в матрице MIL-100 контролировалось по данным ИК-спектроскопии, причем отличие разностного спектра от спектра чистого лейцина трактовалось как свидетельство вхождения этой молекулы в поры МОКП. Также проведен анализ выхода этих молекул из матрицы в раствор по данным УФ-спектроскопии и оценена цитотоксичность комплексного препарата.

Важной с практической точки зрения гостевой молекулой оказывается молекула воды, поэтому было проведено in-situ исследование поведения структуры MIL-88a при нагреве в условиях высокой и низкой влажности. Для этого использована ИК-спектроскопия, реализованная на синхротронном источнике Bessy-2. Показано, что в условиях высокой

влажности происходящие со структурой изменения — обратимы, то есть наличие молекул воды в окружении МОКП влияет на возможность MIL-88a возвращаться в исходное состояние после активации. Для объяснения происходящих изменений выполнены расчеты мод колебаний материала MIL-88a на основе структурной модели, оптимизированной методом DFT. Наблюдаемые в спектрах пики удалось связать с модами колебаний, а изменения в процессе активации МОКП интерпретируются как смена преобладающей моды колебаний. На этот процесс влияет наличие гостевых молекул воды.

Наиболее яркой демонстрацией практических перспектив работы является раздел, посвященный модификации протон-обменных мембран добавками МОКП в расчете на положительное влияние гостевых молекул воды в порах МОКП на электро-физические свойства мембран. Показано, что водопоглощение, гидрофильность и ионообменная емкость модифицированных мембран повышаются, при этом протонная проводимость мембраны заметно превышает проводимость чистой мембраны при высоких температурах. Процесс функционирования модифицированных мембран исследован в мембранно-электронной сборке. В эксперименте показано, что эксплуатационные параметры модифицированных мембран, а именно, плотность мощности и плотность тока, превышают эти параметры для коммерческих материалов.

В заключении сформулированы основные выводы работы.

Автореферат диссертации содержит ключевые результаты и полностью отражает содержание работы.

Достоверность результатов обусловлена использованием методов проведения синтеза, описанных в литературе, сопровождаемых разнообразными и многочисленными методами диагностики материала, применением современного экспериментального оборудования и комплекса методик для изучения свойств материалов.

Практическая значимость

В работе выявлены наиболее информативные методы изучения влияния гостевых молекул на структурные характеристики МОКП, последовательно применяемые для получения разнообразных особенностей изучаемой системы, а также для изучения отклика системы на изменяющиеся внешние условия. Эти подходы будут использоваться для исследования близких систем и позволят получить новые данные, в том числе о МОКП.

Получены данные о влиянии гостевых молекул на свойства МОКП, что позволит выявить общие закономерности и предложить новые методы применения различных МОКП.

Наибольшей практической значимостью обладает раздел диссертации, посвященный модификации протон-проводящих мембран, поскольку в нем получены обнадеживающие результаты по электрофизическим свойствам композитных материалов и предложено объяснение улучшения протонной проводимости за счет гостевых молекул воды в МОКП, что позволяет непосредственно использовать результаты работы при создании элементов водородных топливных элементов. Следует отметить, что по данной разработке зарегистрирован патент. Это также является достоинством представленной диссертационной работы.

Несмотря на высокое качество изложенного материала можно высказать ряд замечаний к диссертационной работе:

Замечания к работе

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 MIL-88a проведены измерения в широком интервале температур (от комнатной температуры до 200°C) при постоянной относительной влажности. Как измерялась влажность и как она поддерживалась постоянной в процессе изменения температуры?

Кроме того, имеется ряд замечаний к качеству изложения материала:

5. В списке аббревиатур представлены не все используемые в работе сокращения, например РЕМ 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.

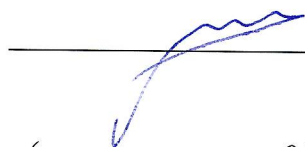
Замечания не уменьшают высокой оценки диссертационной работы.

Заключение

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием сделать вывод, что представленная к защите диссертационная работа Горбаня Ивана Евгеньевича выполнена на 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 кандидата наук, а соискатель – Горбань Иван Евгеньевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

20.12.2023г

Согласен на обработку моих персональных данных



Велигжанин Алексей Александрович,

кандидат физико-математических наук,

(специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики),

Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный

исследовательский центр «Курчатовский институт»,

отдел синхротронных экспериментальных станций

Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований,

начальник отдела,

официальный оппонент

(Адрес: 123182, г. Москва, пл. Академика И.В. Курчатова, д1,

контактный телефон: 8-499-196-72-63

e-mail: veligzhanin_aa@nrcki.ru)

Подпись Велигжанина А.А. заверяю

Главный ученый секретарь

НИЦ «Курчатовский институт»



К.Е. Борисов