

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Горбань 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 (физико-математические науки).

Диссертационная работа Горбань Ивана Евгеньевича посвящена исследованию влияния гостевых молекул по их наличию и типу на свойства, атомную и электронную структуру металл-органических каркасных полимеров (МОКП). В работе рассмотрено взаимодействие МОКП UiO-66, MIL-100 с различными гостевыми молекулами, выступающими в качестве модельных для анализа используемого механизма абсорбции в МОКП, биологически активных молекул для исследования методов загрузки и последующей, более эффективной чем известные, адресной доставки лекарств в организм человека. Также на примере металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 было рассмотрено влияние наличия молекул воды в порах МОКП, практическое применение изученных объектов при помощи комплекса физических и химических методов, а также рентгеновской, оптической и импедансной спектроскопии.

Актуальность работы

Объектом исследования в диссертационной работе Горбань И.Е. были выбраны металл-органические каркасные полимеры и их свойства при взаимодействии с различными гостевыми молекулами. Особенности взаимодействия МОКП с гостевыми молекулами лежат в основе их практического применения. Так в работе были исследованы абсорбционные свойства МОКП UiO-66 на примере гостевой молекулы ацетонитрила методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Методика адресной доставки биологически активных материалов была исследована на примере МОКП MIL-100, который использовался для хранения биологически активного L-лейцина с целью дальнейшего высвобождения. Также было рассмотрено взаимодействие МОКП MIL-88a с молекулами воды, уникальные свойства которого позволяют контролировать процесс абсорбции/десорбции гостевых молекул, что в последствии нашло применение в протонно-обменных мембранах для водородных топливных элементов. Перечисленное составляет актуальность материалов диссертационной работы.

Научная новизна

Автором выполнен комплекс разноплановых и обоснованных теоретических и экспериментальных исследований, получен ряд новых научных результатов, в совокупности составляющих научную новизну диссертационной работы. В том числе:

- Проведено исследование влияния гостевой молекулы ацетонитрила на структуру металл-органического каркасного полимера UiO-66 методами спектроскопии рентгеновского поглощения, а также методами теоретического моделирования спектров XANES и EXAFS.
- Был разработан механизм загрузки и доставки L-лейцина при помощи металл-органического каркасного полимера MIL-100 для потенциального практического применения в качестве наноконтейнера.
- Изучен процесс динамики изменения структуры металл-органического каркасного полимера MIL-88a методом инфракрасной спектроскопии.
- Установлены взаимосвязи между гостевыми молекулами воды и данными о динамике структуры MIL-88a, а также изменениями химических связей в исследуемом МОКП.
- Проведена модификация протонно-обменных мембран, представляющих собой сополимеры полисульфона и полифенилсульфона при помощи металл-органических каркасных структур.
- Установлено влияние металл-органических каркасных структур на ключевые свойства и параметры исследуемых протонно-обменных мембран, отвечающих за их эффективность в водородных топливных элементах.

Структура диссертационной работы

Диссертационное исследование Горбань И.Е. включает в себя введение, три основные главы, заключение, а также список литературы из 128 наименований. Работа изложена на 131 странице, включая 53 рисунка и 4 таблицы.

Во **введении** приводятся цели и задачи исследования, обосновывается актуальность данной работы и выбор объектов исследования, формулируется научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту. **Первая глава** содержит обзор современного состояния исследований по тематике диссертации, известные данные о свойствах объектов исследования и способов их изучения. В частности, приводится обоснование выбора исследуемых материалов – металл-органических каркасных структур UiO-66, MIL-100, MIL-88a, HKUST-1, методов их синтеза и их диагностики, а также методик реализации взаимодействия

МОКП с гостевыми молекулами. Во **второй главе** описаны материалы, исследуемые в данной работе, и приводится описание методов их синтеза и диагностики. **Третья глава** содержит основные результаты исследований диссертационной работы, приводится их обсуждение и сформулированы выводы практически по каждому из разделов. Этот раздел, как и предыдущие, состоит из четырех обширных подразделов, в которых рассматриваются проведенные исследования с каждым из исследуемых материалов, вплоть до методов их практического применения. Все разделы третьей главы объединяет использование МОКП для хранения или запасаения различных молекул, а также анализ свойств металл-органических каркасных полимеров во время взаимодействия с гостевыми молекулами. В **заключении** кратко представлены основные результаты работы и сформулированы выводы.

Достоверность и практическая значимость

В работе были исследованы свойства металл-органических каркасных полимеров во время взаимодействия с гостевыми молекулами. Автором приводятся методики абсорбции различных гостевых молекул металл-органическими каркасными полимерами, которые могут в дальнейшем быть использованы для загрузки и последующей доставки биологически активных материалов на практике.

В диссертационном исследовании также сообщается о разработке гибридных протонообменных мембран на основе металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1. Использование МОКП в протоннообменных мембранах позволяет увеличить водопоглощение исходных мембран, что положительно сказывается на протонной проводимости. Эффективность полученных мембран была оценена с помощью лабораторной мембранно-электродной сборки, проведенное исследование подтвердило, что использование полученных гибридных мембран в топливных элементах может увеличить их эффективность по сравнению с известными аналогами.

Результаты работы опубликованы в изданиях, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science: в тексте работы приведены 6 подобных публикаций автора по тематике диссертационного исследования в журналах первого и второго квартиля по тематике, а также 1 патент. Результаты работы прошли достаточную апробацию. Текущий h-индекс автора составляет 3 (Scopus).

Однако к материалам диссертации есть ряд **вопросов и замечаний**:

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 MIL-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 ± 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).

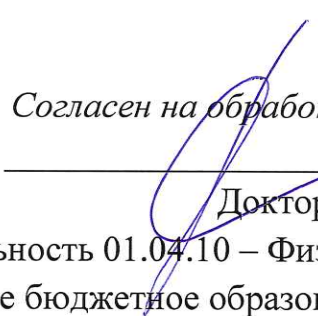
Однако, диссертационное исследование Горбань И.Е. оставляет в целом благоприятное впечатление, а сделанные замечания носят рекомендательный, уточняющий или технический характер и не влияют на научную значимость диссертационного исследования, не ставят под сомнение новизну и практическую значимость полученных результатов и положений, выносимых на защиту. Диссертация Горбань И.Е. является законченным научным исследованием, самостоятельно выполненным на самом высоком современном уровне. Положения, выносимые на защиту и результаты работы, являются новыми, мотивированными и обоснованными.

Заключение

Тематика и содержание работы соответствует формуле специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы. Диссертационное исследование Горбань И.Е. выполнено 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 (физико-математические науки).

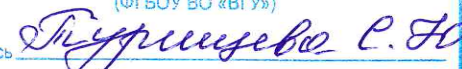
18.12.2023 г.

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
официальный оппонент

(Адрес: 394018, Российская Федерация, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
тел. 47-952-950-66-53 e-mail: tsu@phys.vsu.ru)



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись 	
завещаю	начальник отдела кадров
	должность
	О.И. Зверева
подпись, расшифровка подписи	