

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

им. И.В. Тананаева

**КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТЭМС КНЦ РАН)**

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл.
Россия, 184209

Факс (815-55)6-16-58, тел (815-55) 79-5-49, 7-52-95

E-mail office@chemy.kolasc.net.ru

ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН 1025100508597

Ученому секретарю

Диссертационного совета

Д 002.107.01

К.Х.Н. Масленниковой Т.П.

ИХС РАН

199034, г. Санкт-Петербург,

наб. А. Макарова, д. 2

Исх. № 230-2171 от 07.09.2016.

На № 12205-6215-263 от 22.06.2016.

Отзыв оппонента на диссертацию

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу **Голубевой Ольги Юрьевны** «Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа», представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы: Изучаемые диссертантом природные и синтетические слоистые силикаты со структурой монтмориллонита (ММТ) и цеолиты являются перспективными многофункциональными материалами пригодными для использования в медицине (как носители лекарственных препаратов, энтеросорбенты, материалы для аппликационной сорбции), в катализе (как носители катализаторов), в качестве матриц для стабилизации металлических наночастиц и кластеров, а также сорбентов для очистки промышленных и сточных вод, наполнителей полимерных нанокомпозитов и в других областях. Природные материалы являются сложными и непостоянными по составу, а часто и по физико-химическим свойствам, что ограничивает более широкое использование глинистых минералов и цеолитов в ряде областей. Использование диссертантом синтетических аналогов подобных природных материалов справедливо рассматривается как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий.

Таким образом, диссертационная работа Голубевой О.Ю., посвященная изучению свойств и процессов образования синтетических материалов представляет собой динамично развивающуюся область мировой науки, весьма актуальную для практики. Работа открывает широкие перспективы для прогнозирования, получения и модифицирования синтетических

соединений и является заметным шагом в решении этой сложной задачи, а также для развития целого направления в химии и отраслях, использующих новые материалы.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач. Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разной степенью их обоснованности (эксперимент, исследование состава, структуры и свойств природных материалов и их синтетических аналогов, объяснение, создание новых материалов на основе изученных веществ). В целом положения конкретные и четкие и по научному содержанию не вызывают сомнений.

Целью работы, обозначенной диссертантом, является разработка физико-химических основ направленного синтеза пористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой заданного химического состава, структуры и морфологии, а также разработка принципов получения на их основе новых материалов для решения актуальных задач медицины, экологии и катализа.

Задачи, решавшиеся в рамках поставленной цели, включали:

1. *Изучение процесса гидротермальной кристаллизации слоистых соединений со структурой ММТ.*

Автор приводит обширный экспериментальный материал по влиянию на процесс температуры, давления, времени синтеза, pH реакционной среды, природы исходных реагентов, что позволило определить условия синтеза ММТ с заданным размером частиц, пористо-текстурными характеристиками, катионно-обменной емкостью и морфологией.

2. *Исследование процессов гидротермальной кристаллизации цеолитов*

Автором наработан обширный экспериментальный материал по гидротермальной кристаллизации цеолитов в системах: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TEAON}$ где ТЕАОН – гидроксид тетраэтиламмония и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O(R}_2\text{O)}$, где $\text{R}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+}$, катионы и тетраалкиламмония $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$. Это позволило оптимизировать условия синтеза цеолитов со структурами паулингита, Rho и Beta, исследовать физико-химические свойства и пористо-текстурные характеристики цеолитов указанных структур и их декатионированных форм.

3. *Исследование взаимодействия азотсодержащих органических соединений с поверхностью синтетических ММТ*

Автор приводит результаты исследований по взаимодействию азотсодержащих органических соединений с поверхностью синтетических ММТ, изучению возможности получения на их основе органо-неорганических гибридов и полимер-неорганических наноккомпозитов.

4. *Исследование сорбционной способности синтезированных алюмосиликатов и цеолитов*

В диссертации приведено большое количество данных экспериментальных исследований по сорбционной способности синтезированных ММТ и цеолитов, а также их смесей на примерах свинца, органических катионов и лекарственным препаратам из водных растворов. Сравнение сорбционной способности природных и синтетических алюмосиликатов различного химического состава и морфологии показывает возможность

получения полимерных композитных материалов с улучшенными и/или с заданными новыми свойствами.

5. Исследование возможности доставки лекарственных препаратов пролонгированного действия на основе синтетических алюмосиликатов

Автором определены оптимальные неорганические носители лекарственных веществ из числа изученных алюмосиликатов различной морфологии, пористо-текстурных характеристик и химического состава, позволяющие осуществлять пролонгированный выход лекарственных веществ, а также потенциальные матрицы для создания систем адресной доставки лекарств.

6. Исследование процессов стабилизации наночастиц и кластеров серебра в цеолитах различных структур и их каталитической и биологической активности

Автор приводит результаты исследований по изучению роли цеолитной матрицы, влиянию условий химического восстановления серебра на состояние, стабильность и размеры серебряных кластеров и наночастиц, а также каталитической и биологической активности полученных серебро-содержащих материалов. Исследования показали перспективность разработки антибиотических препаратов на основе наночастиц серебра и различных стабилизирующих агентов, в частности органических молекул, антимикробных белков и пептидов.

7. Отработка условия синтеза гидрозолей серебра биомедицинского назначения

Автором наработан обширный экспериментальный материал по условиям синтеза гидрозолей наночастиц серебра. При этом исследовано влияние природы стабилизатора на биологическую активность наночастиц серебра, синтезированы и исследованы биоконъюгаты наночастиц серебра и природных антимикробных полипептидов.

8. Разработаны биоконъюгаты наночастиц серебра природных антибиотических молекул лизоцима и пористых алюмосиликатных матриц

Осуществлен выбор оптимальных составов и морфологий исследуемых алюмосиликатных матриц, использованный для разработки новых типов антимикробных сорбентов на основе разработанных автором биоконъюгатов серебра, природных антибиотических молекул лизоцима и пористых алюмосиликатных матриц.

Особую ценность работе придает наличие всех необходимых условий для реализации на практике результатов проведенных исследований. Применимость новых, синтезированных автором материалов на практике не вызывает сомнения.

В то же время хотелось бы отметить фундаментальность работы, которая заключается не только в большом объеме новых экспериментальных данных, но и в их корректной обработке и попытке связать составы новых материалов со слоистой и каркасной структурой, размеры частиц, их морфологию со свойствами.

Оценка содержания диссертации. Построение диссертации стандартное. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения и списка литературы. В конце каждой главы приведены краткие обобщения полученных результатов. Основные результаты работы сформулированы в общих выводах. Представленный материал в своем большинстве изложен

хорошим языком. Диссертация и автореферат аккуратно оформлены и хорошо иллюстрированы. Диссертация представляет собой логически завершенную работу с четко сформулированными целями и задачами, описанием способов их реализации и выводами. Качество оформления диссертации хорошее. По теме диссертации в соавторстве опубликовано 73 печатные работы, из них 27 статей в международных и российских рецензируемых журналах, 4 главы в сборниках, 4 патента на изобретения. Это свидетельствует о высоком уровне представленных в диссертации результатов исследований автора.

Полученные соискателем результаты соответствуют сформулированной им основной цели работы - получению новых фундаментальных знаний о направленном синтезе пористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой заданного химического состава, структуры и морфологии, а также получению на их основе новых материалов для медицины, экологии и катализа. Решены так же и основные задачи, сформулированные в диссертационной работе и автореферате.

Обоснование **научной новизны и практической значимости** работы подтверждено авторскими приоритетами.

Научная новизна проведенных автором исследований связана с получением новых фундаментальных данных о влиянии многофакторных условий гидротермального синтеза на микроструктурные, пористо-текстурные и морфологические характеристики алюмосиликатов со структурой ММТ и ряда цеолитов. При этом образцы со структурой ММТ с нанотрубчатой морфологией были получены впервые. Получены важные данные о влиянии условий синтеза на положение областей кристаллизации изучаемых цеолитов. Впервые выполнено исследование гемолитической активности в отношении эритроцитов человека целого ряда синтетических алюмосиликатов разного состава и морфологии. Определены оптимальные составы и морфологии, подходящие для решения ряда задач, в частности, разработки систем доставки лекарственных препаратов пролонгированного действия. Впервые получены результаты исследования влияния цеолитной матрицы на состояние и размеры стабилизируемых в ней наночастиц и кластеров серебра, а также проведено изучение каталитической и биологической активности полученных серебро-содержащих материалов. Абсолютно новыми являются результаты, свидетельствующие о том, что конъюгация наночастиц серебра с антимикробными пептидами может рассматриваться как один из способов снижения токсичности антибиотиков. Показано, что модификация синтетических алюмосиликатов биоконъюгатами наночастиц серебра и антимикробных пептидов позволяет получить новые биоцидные сорбенты.

Практическая значимость работы связана с разработкой автором новых материалов и методов синтеза, которые могут быть использованы при получении новых катализаторов, антибиотиков с оптимальными свойствами, полимер-неорганических нанокомпозитов с улучшенными и новыми свойствами, эффективных сорбентов ионов тяжелых металлов и органических молекул, носителей лекарственных веществ пролонгированного действия,

систем адресной доставки лекарственных препаратов, антимикробных сорбентов медицинского назначения.

В работе удачно сочетаются теоретические исследования и практические разработки. Результаты работы носят междисциплинарный характер и имеют непосредственное отношение не только к специальности 02.00.04 – «Физическая химия», но и к специальностям 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».

Оформление диссертации и автореферата. В диссертации автор достаточно полно отражает вклад других исследователей по теме, соприкасающейся с темой диссертации. Подтверждением этого служит список литературы, включающий в себя 487 наименований источников информации. Язык автореферата и диссертации отражает умение соискателя структурно-содержательно оформить выводы и показать результативность проведенного исследования.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно в подготовке студентов и аспирантов по специальностям «Физическая химия», «Технология неорганических веществ», в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся синтезом функциональных материалов и их использованием в медицине и других отраслях.

После детального ознакомления с диссертацией Голубевой О.Ю., авторефератом и рядом публикаций автора из представленного в работе списка можно заключить, что:

- 1) полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели;
- 2) содержание автореферата соответствует содержанию диссертации;
- 3) содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ;
- 4) диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

- Научная новизна, а она очень значительна, изложена в виде одного крупного абзаца и переплетается часто с практической значимостью. Это не позволило автору более полно подчеркнуть практическую значимость работы.
- В тексте автореферата и диссертации имеются опечатки (например, на стр.4 автореферата катион тетраэтиламмония обозначен как $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)$.
На стр.21 дисс.: «ММТ) можно рассматривать как один из ... представителей слоистых силикатов, особенности структуры и свойств которые(ого) определяют широкие возможности его применения ...»
На стр.38 дисс.: «Некоторые структуры не имели природных аналогов.»
На стр.48 дисс.: «Еще в 1990 г. в работе [122] было...». «Пористые силикатные структуры пригодны для загрузки... и эффективного высвобождения в(из)них ЛВ.»
В разделе 3.1. отмечено, что для синтеза использовали силикагель, а в табл.2 указывается, что это SiO_2 .
На стр.105 дисс. в табл.3 обозначение образцов с Al_2O_3 : $\text{Al}0.2$;... $\text{Al}1.9$, а в табл.4, 6 точки в обозначениях то есть, то отсутствуют, тоже и в подписях рис.14-16, 22, 24, 26, а на рис.18 указано $\text{A}0.2$ вместо $\text{Al}0.2$.

На стр.290 дисс.: «По мере увеличения содержания алюминия от 0 до 22-22 %»

На стр.294 дисс.: «...позволяет говорить о возможности разработке(и) эффективных систем...»

На стр.317 дисс.: «...к резкому ускорению реакции с(в) области температур...»

Не указано какие внутренние стандарты были использованы при съемке спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si ?

- В работе синтез проводили в автоклавах объемом 12 и 40 мл. Использовались ли автоклавы большего объема и воспроизводились при этом результаты синтеза.
- В работе говорится об использовании синтезированных материалов для сорбции тяжелых металлов, но приводятся данные только для свинца. Если рекомендовать новые сорбенты, то нужно сравнивать их с известными. Необходимо было всё-таки привести результаты и для других элементов. Данные по десорбции свинца или авторские предположения о дальнейшей судьбе сорбента со свинцом отсутствуют.
- Для поиска оптимальных условий гидротермального синтеза ММТ и цеолитов автор использовал интуитивный метод. Более эффективными для этой цели являются методы факторного планирования эксперимента, позволяющие описать исследуемую область математическими уравнениями первого и второго порядков.
- В работе много данных по использованию новых материалов для медицинских целей, но нет сравнения их с используемыми аналогами, также нет приложения, в котором могли быть акты испытаний материалов в сторонних организациях или заключения этих организаций о перспективности новых материалов.

Приведенные замечания в большинстве являются дискуссионными и не снижают значимости выполненных исследований.

Объем диссертации составляет 438 страниц, включая 158 рисунков и 57 таблиц, список цитируемой литературы 487 наименований. Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

В целом, в диссертации Голубевой О.Ю. **успешно решена крупная научно-техническая проблема**, связанная с разработкой физико-химических основ направленного синтеза пористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой заданного химического состава, структуры и морфологии, а также разработка принципов получения на их основе новых материалов для решения актуальных задач медицины, экологии и катализа. Найденные автором решения применимы для более широкого использования на практике. Внедрение результатов диссертационной работы Голубевой О.Ю. внесет значительный вклад в развитие соответствующих отраслей промышленности, влияющих также на решение проблем медицины и экологии. Всё вышеизложенное позволяет с уверенностью заключить, что **рассматриваемая работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует п. 9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842, а её автор, Голубева Ольга Юрьевна,

заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности
02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент

Зам. директора Института химии
и технологии редких элементов и

минерального сырья Кольского
научного центра РАН, чл.-корр. РАН

доктор технических наук, проф.

шифр докторской специальности 05.17.02.

специальность чл.-корр. РАН: физикохимия

и технология неорганических материалов

(184209 г. Апатиты Мурманской обл.,

мкр. Академгородок, 26а.)

тел. 8(81555)79231, факс. 8(81555)61658,

e-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

А.И. Николаев

Николаев Анатолий Иванович

