

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. член-корр. РАН Гурьянова А.Н.

на диссертационную работу Голубевой Ольги Юрьевны на тему:

**“Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа”**, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д. 002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук.

Природные силикаты со слоистой и каркасной структурой широко используются в практике, как высокоэффективные системы для выделения и очистки парафиновых углеводородов, разделения различных газовых и жидких смесей, для извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, катализаторов для многих отраслей химической промышленности и многих других применений. Однако природные минералы являются сложными по составу многокомпонентными системами. Их характеристики существенно зависят от состава и содержания вредных примесей. Это обстоятельство существенно ограничивает их эффективное использование во многих отраслях науки и техники. Поэтому возникла необходимость синтеза силикатов с заданными функциональными свойствами. Лидирующие позиции в области гидротермального синтеза различных силикатов, исследования структуры и свойств, механизмов их кристаллизации удерживает школа исследователей в Институте химии силикатов РАН. Фундаментальные исследования влияния структурных и физико-химических характеристик синтезированных материалов выявляет все новые важные их применения в науке и практике.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что для целого ряда практических применений таких, как носители лекарственных препаратов и катализаторов, сорбенты для очистки промышленных и сточных вод, наполнители полимерных нанокомпозитов, матрицы для стабилизации металлических наночастиц и кластеров, необходима разработка методов направленного синтеза материалов с за-

данными структурными и физико-химическими свойствами. Перспективными материалами для решения таких задач являются пористые силикаты. Для получения силикатов со слоистой и каркасной структурой широко используется метод гидротермального синтеза. Этот метод является очень сложным многофакторным процессом. Несмотря на его широкое практическое применение, остаются не решенными многие проблемы такие, как выбор исходных соединений, оптимизация условий получения соединений с заданным составом и характеристиками. Одной из актуальнейших задач современной медицины является создание материалов для доставки лекарственных веществ в организм человека. Причем они не должны оказывать нежелательного побочного действия на здоровые органы и ткани и на организм человека в целом. Для выявления возможности использования пористых материалов необходимо было исследовать влияние состава, свойств поверхности, размеров частиц носителя, параметров пористой структуры на процесс сорбции-десорбции лекарственных веществ. Поэтому синтез и исследование структуры и свойств пористых материалов на основе силикатов для различных применений становится актуальной задачей.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Проведено комплексное исследование процесса гидротермального синтеза алюмосиликатов со структурой монтмориллонита и цеолитов ряда структур. Получены новые данные о влиянии условий процесса синтеза на микроструктурные, пористо-текстурные и морфологические характеристики полученных материалов. Впервые получены образцы монтмориллонита с нанотрубчатой морфологией.
2. Впервые получены нанокомпозиты на основе синтетического магниевого монтмориллонита и полиимидного термопласта. Установлено, что введение в полиимидную матрицу наночастиц монтмориллонита привело к повышению прочности и увеличению модулей упругости при сдвиге и при изгибе композиционного материала.
3. Проведены исследования сорбционной способности синтетических силикатов со слоистой структурой и цеолитов. Показано, что исследованные материалы являются эффективными сорбентами тяжелых металлов, органических катионов и биологических молекул в широком диапазоне концентраций сорбируемых ионов. По



сорбционной способности синтетические монтмориллониты превосходят природные аналоги и цеолиты, при этом сорбционная ёмкость монтмориллонита определяется степенью изоморфного замещения в октаэдрических слоях, что позволяет выбирать оптимальный состав, наиболее подходящий для решения поставленных задач.

4. Проведены исследования по влиянию природы матрицы на состояние и размеры наночастиц и кластеров серебра. Установлено, что стабилизация наночастиц серебра в цеолитных матрицах позволяет получать материалы, обладающие высокой каталитической и биологической активностью. Показано, что целенаправленным выбором условий стабилизации наночастиц и кластеров и подбором состава и структуры цеолитных матриц можно получать материалы с улучшенными физико-химическими и каталитическими свойствами. Комбинирование состава матрицы и наночастиц серебра может рассматриваться как один из возможных путей получения новых материалов для решения задач медицины, в частности для получения антибиотических сорбентов.

5. Определены оптимальные составы и структуры пористых силикатов для использования в качестве носителей лекарственных препаратов, позволяющих осуществлять их пролонгированный выход. Характер десорбции препарата (на примере тиамин гидрохлорида) в средах с определенным значением pH определяется химическим составом, пористо-текстурными характеристиками и свойствами поверхности носителя.

6. Впервые проведено исследование гемолитической активности целого ряда синтетических алюмосиликатов разного состава и морфологии в отношении эритроцитов человека. Обнаружено, что значительное влияние на гемолитическую активность оказывают заряд поверхности и морфология образцов. Все образцы исследуемых синтетических алюмосиликатов обладают разной степенью гемолитической активности, которая может быть значительно снижена путем правильного подбора их химического состава, морфологии и концентрации.

7. Впервые проведены исследования по разработке биоактивных комплексов на основе синтетических алюмосиликатов, наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков. Показано, что конъюгация неорганических наночастиц с антимикробными

полипептидами позволяет получать комплексы с высокой антимикробной активностью широкого спектра действия, не проявляющие гемолитической активности в отношении эритроцитов человека и обладающие низкой токсичностью в отношении культивируемых клеток человека. Свойства и механизм антимикробного действия синтезированных биоконъюгатов отличается от характеристик составляющих их наночастиц и полипептидов. Разработанные биоконъюгаты на основе синтетических алюмосиликатов, наночастиц серебра и антимикробного пептида лизоцима обладают антимикробной активностью, характеризуются низкой гемолитической активностью и высокой сорбционной способностью по отношению к маркерам эндогенной интоксикации, что позволяет их рассматривать как перспективные материалы для получения сорбентов с антибиотическими свойствами.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем:

Разработаны физико-химические основы направленного гидротермального синтеза перспективных материалов на основе пористых силикатов различного фазового и химического состава, заданной структуры и морфологии. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых катализаторов, полимернеорганических нанокомпозитов с улучшенными характеристиками, антибиотиков с оптимальными свойствами, эффективных сорбентов тяжелых металлов и органических веществ. Особый интерес представляет применение разработанных материалов в медицинской практике в качестве носителей лекарственных веществ пролонгированного действия, антимикробных сорбентов и систем адресной доставки лекарственных препаратов.

**Достоверность** полученных результатов проведенных исследований обусловлена широким набором взаимосвязанных экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов исследования, воспроизводимость результатов и согласием с литературными данными.

**Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертации, основанных на общепринятых фундаментальных научных представлениях, не подлежит сомнению.

Работа в целом производит хорошее впечатление своей структурой, системностью изложения материала, подробным описанием условий проведения эксперимен-



тов, разработанными методиками измерения свойств полученных материалов. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (484 наименования). Работа представлена на 438 страницах машинописного текста, содержит 158 рисунков и 57 таблиц.

Вместе с тем, по диссертации Голубевой О.Ю. можно сделать следующие замечания.

1. Наблюдалось ли загрязнение полученных продуктов из материалов аппаратуры, поскольку гидротермальный синтез, как правило, проводится в достаточно жестких условиях (высокая температура и давление, агрессивная среда).
2. Почему при получении нанокompозитов на основе полиимида выбрана концентрация синтетического монтмориллонита 10 %.
3. Почему при пропитке образцов цеолитов нитратом серебра при одной и той же концентрации раствора (1,0 М) (таблица 42) время достижения максимальной концентрации серебра в образцах со структурой Rho и Beta составляет только 5 мин., а для образца со структурой паулингита 60 мин.
4. При синтезе биоконъюгатов наночастиц серебра пептидов по первой методике непонятно, из каких соображений выбирались концентрации реагентов.
5. Есть замечания по оформлению работы. Встречаются некоторые неточности подписей к рисункам. Например, в тексте на стр. 347 указывается рис. 142, а на самом деле это рис. 143. На рис.129 кривая. 1 и на рис.151 кривая 4 отсутствуют.

Указанные замечания не снижают научной значимости и важности, полученных в работе результатов, и не влияют на общую положительную оценку работы.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. По теме диссертации опубликованы в 73 печатных работах, из них 27 статей в рецензируемых журналах, 4 главы в сборниках, 4 патента на изобретение и доложены на 26 Международных и Российских конференциях.

Автореферат диссертации полностью раскрывает содержание диссертации.

Характеризуя работы в целом, следует отметить высокий экспериментальный и теоретический уровень проведенных исследований. Поставленная цель, заключающаяся в разработке физико-химических основ получения пористых алюмосили-

катов заданного химического состава, структуры и морфологии для получения на их основе новых материалов для решения актуальных задач медицины, экологии и катализа достигнута.

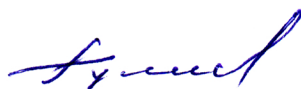
В диссертационной работе решена крупная научная проблема, связанная с установлением закономерностей синтеза и структурообразования, кристаллохимическая систематика и исследование физико-химических характеристик синтетических пористых силикатов, имеющая важное фундаментальное и прикладное значение.

Диссертационная работа Голубевой О. Ю. «Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа» удовлетворяет требованиям, предъявляемым докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (раздел II, пункты 9-14), а ее автор Голубева Ольга Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Заведующий лабораторией технологии волоконных световодов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Гурьянов Алексей Николаевич



10 октября 2016 года

**Контактные данные:**

ФИО: Гурьянов Алексей Николаевич,

Почтовый адрес: Ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951

Телефон: (831) 462-66-42

E-mail: guryanov@ihps.nnov.ru

Ученый секретарь ИХВВ РАН,

доктор химических наук



10 октября 2016 года

О.П. Лазукина