

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пневской Анны Юрьевны «Экспериментальное и теоретическое исследование сорбции этилена и 1-метилциклопропена в металлоорганических каркасных структурах», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

Диссертационная работа Пневской Анны Юрьевны посвящена исследованию процессов адсорбции и десорбции этилена и 1-метилциклопропена (1-МЦП) в металлоорганических каркасах (МОК). Данные газообразные молекулы играют ключевую роль в физиологических процессах растений: этилен выступает как естественный регулятор созревания, в то время как 1-МЦП является его эффективным ингибитором. Разработка эффективных нанопористых материалов для селективного связывания этих веществ имеет важное практическое применение для продления сроков хранения сельскохозяйственной продукции и, как следствие, снижения потерь в пищевой промышленности. Актуальность темы подтверждается активным развитием направления МОК и постоянным поиском новых материалов с заданными адсорбционными свойствами. В качестве объектов исследования взяты структуры типа $M_3(BTC)_2$, M-MOF-74, HKUST-1, Cu-CPO-27, Co-FA и их выбор обусловлен способностью взаимодействовать с исследуемыми молекулами. Таким образом, создание контролируемого инструмента влияния на биологические процессы безусловно является актуальной задачей современной физики, и работа А.Ю. Пневской носит, несомненно, важный прикладной характер и соответствует приоритетным направлениям развития физической химии и материаловедения. Важно отметить, что в работе акцент сделан на эмпирической проверке выдвигаемых гипотез.

Диссертация А.Ю. Пневской состоит из введения, пять основных глав, заключения, списка литературы и списка пяти публикаций автора по тематике диссертационного исследования, обозначенных литерой А. Полный объём диссертации – 125 страниц, работа содержит 53 рисунка и 9 таблиц, список литературы включает в себя 149 наименований. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа отвечает заявленной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Во **введении** изложены основные вопросы, рассматриваемые в диссертации, обоснована актуальность выбранной темы, подчеркнута практическая значимость и научная новизна исследования. Также кратко описано содержание работы, включая цели, задачи, методы и

ключевые результаты, что позволяет получить общее представление о структуре и значимости проведённого исследования. **Первая глава** посвящена обзору современного состояния исследований в области металлоорганических каркасных структур (МОК), их строения, свойств и возможных областей применения, включая использование в пищевой промышленности для контроля процессов созревания. Во **второй главе** описаны методы синтеза МОК типа M-MOF-74 и $M_3(\text{HCOO})_6$ и их комплексная *ex situ* и *in situ* характеристика, а также представлены методики квантовохимического моделирования в рамках теории функционала плотности (DFT). **Третья, четвёртая и пятая главы** содержат основные результаты проведённого исследования. В **заключении** кратко изложены основные результаты диссертационной работы, сформулированы выводы и подтверждена реализация поставленных целей и задач.

Автором проведён теоретический скрининг энергии связи молекул этилена, 1-МЦП и воды с открытыми металлическими центрами в МОК типа $M_3(\text{BTC})_2$, что позволило установить закономерности зависимости сорбционной способности от природы металла и обосновать выбор наиболее перспективных материалов. Особое внимание уделено МОК HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), для которого впервые экспериментально и теоретически определена природа взаимодействия с молекулами этилена и 1-МЦП. Показано, что адсорбция происходит за счёт образования π -ковалентной связи между *p*-орбиталями двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и d_{z^2} -орбиталями металлических центров, при этом степень окисления меди в HKUST-1 сохраняется на уровне Cu^{2+} . Разработана и реализована оригинальная методика *in situ* загрузки нестабильного газа 1-МЦП в пористую структуру МОК. Экспериментально показано, что МОК Co-FA проявляет высокую селективность к 1-МЦП по сравнению с этиленом и обеспечивает его контролируемую десорбцию при температуре $\sim 55^\circ\text{C}$. Более того, материал сохраняет кристаллическую структуру и сорбционную ёмкость после пяти циклов адсорбции-десорбции, что подтверждает его стабильность и пригодность для многократного применения. Практическая эффективность разработанных материалов продемонстрирована в модельных экспериментах с бананами: использование МОК Co-FA, функционализированного 1-МЦП, позволило значительно замедлить процессы перезревания и сохранить товарный вид плодов на протяжении 17 дней, что подчёркивает высокий потенциал данного подхода для применения в пищевой промышленности. Описанные выше наиболее важные результаты определяют научную новизну данной диссертационной работы. Впервые проведён комплексный анализ сорбционного поведения этилена и 1-МЦП в широком ряде МОК с использованием комплексного подхода, включающего квантовохимическое моделирование (DFT) и передовые экспериментальные методы *in situ*,

включая ИК-спектроскопию диффузного отражения (DRIFTS) и рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (XAS). Предложена новая методология количественной оценки кинетики десорбции и энергии связи этилена, основанная на временном разрешении DRIFTS-данных и хемометрическом анализе (MCR), что расширяет инструментарий физико-химических исследований пористых материалов.

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором, либо при её непосредственном участии. Диссертация написана ясно, включает хороший анализ литературных источников по теме исследования и содержит большой объём аналитической и вычислительной работы. Достоверность полученных результатов и сделанных соискателем выводов не вызывает сомнений, так как в работе использованы современные и наиболее надёжные для решения поставленных задач экспериментальные методики, а все гипотезы эмпирически проверены. Основные результаты диссертационной работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в виде пяти научных статей в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях индексируемых в базах данных Web Of Science, Scopus и RSCI. Всё это свидетельствует о высокой научной квалификации Пневской Анны Юрьевны.

Несмотря на большое количество оригинальных и важных результатов при прочтении диссертации возникло несколько **замечаний**.

- 1) В разделе, посвящённом обзору современного состояния литературы по тематике диссертации, недостаточно внимания уделено описанию биохимического механизма взаимодействия этилена с белковыми рецепторами растений, а также обоснованию выбора молекулы 1-метилциклопропена в качестве эффективного ингибитора действия этилена.
- 2) В главе, посвящённой расчётам энергии связи, для расчётов без ограничения спина приводятся значения энергии изолированных систем для ряда металлических центров в зависимости от значения спина полной системы, равного 0, 2, 4 и 6. Возникает вопрос, почему не представлены данные для других мультиплетностей, например триплетных, при $S = 1$?. Почему выбраны именно такие значения полного спина системы и в чём их физический смысл? Не хватает деталей как автор использовал фрагмент периодической структуры и как выбирались параметры оптимизации геометрии и дальнейшие расчёты колебательных мод?
- 3) По полученным теоретическим значениям энергии связи гостевых молекул этилена, воды и 1-метилциклопропена с различными металлическими центрами в МОК типа $M_3(BTC)_2$ неочевидным остаётся вывод о практической применимости данных МОК для предложенной

технологии продления сроков хранения пищевой продукции. Также возникает вопрос, была ли рассчитана энергия активации для процессов десорбции гостевых молекул, и если да, то какие методы были использованы? Учитывая, что энергия активации является важной характеристикой кинетических барьеров и может существенно влиять на эффективность высвобождения 1-МЦП в реальных условиях, её оценка могла бы усилить обоснованность практических выводов исследования.

- 4) В *in situ* DRIFTS-экспериментах при интерпретации спектральных изменений, связанных с адсорбцией этилена и 1-метилциклопропена в МОК структурах, автор приводит данные о сдвигах пиков в области 980 см^{-1} (для этилена) и 699 см^{-1} (для 1-МЦП), однако в тексте диссертации не указаны типы и природа колебательных мод, которым соответствуют эти полосы.
- 5) В работе экспериментальное значение энергии связи этилена с медными центрами МОК HKUST-1 определяется на основе анализа кинетики десорбции с использованием уравнения Аррениуса, представленного в виде зависимости константы скорости процесса десорбции k от обратной температуры $1/T$. Почему в качестве основной величины была выбрана именно константа скорости k . Каким образом была установлена связь между скоростью десорбции и константой k ? Был ли рассчитан порядок реакции и была ли оценена энергия для других исследуемых структур МОК.
- 6) Граница между физсорбцией и хемосорбцией условно проходит в диапазоне энергий связи около $0,5\text{--}0,8\text{ эВ}$, где значения выше этого интервала традиционно ассоциируются с хемосорбцией, а ниже — с физсорбцией. В работе утверждается, что экспериментально полученное значение энергии связи этилена с медными центрами МОК HKUST-1, равное $0,28\text{ эВ}$, соответствует химической природе взаимодействия, хотя оно находится в диапазоне, типичном для физсорбции.
- 7) С методической точки зрения некорректно называть используемые в ходе исследования квантовохимические методики передовыми, поскольку, в известном смысле, все квантовохимические методы передовые и разница между ними сводится к усложнению метода в зависимости от поставленной задачи.

Тем не менее, представленные замечания не снижают общую значимость представленных результатов и выводов и имеют частный характер. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

Диссертационная работа А.Ю. Пневской «Экспериментальное и теоретическое исследование сорбции этилена и 1-метилциклопропена в металлоорганических каркасных структурах» соответствует всем требованиям, и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный Федеральный Университет», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а соискатель Пневская Анна Юрьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния, Старший научный сотрудник, Лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск.

Согласен на обработку моих персональных данных.

08 августа 2025 г.

Томилиן Феликс Николаевич,

Адрес официального оппонента

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

тел.: +7 (950) 978-88-90, e-mail: felixnt@gmail.com

