

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.04,**  
созданного на базе Международного исследовательского института  
интеллектуальных материалов федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный  
университет», по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

*аттестационное дело № \_\_\_\_\_,  
решение диссертационного  
совета от 09.09.2025 г. № 44*

О присуждении Пневской Анне Юрьевне учёной степени кандидата  
физико-математических наук.

*Диссертация «Экспериментальное и теоретическое исследование сорбции этилена и 1-метилциклопропена в металлоорганических каркасных структурах» по специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» принята к защите 01.07.2025 г. (протокол заседания № 40) диссертационным советом ЮФУ801.01.04 на базе Международного исследовательского института интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» в соответствии с приказами № 229-ОД от 27.09.2022, № 252-ОД от 05.09.2023 г., № 284-ОД от 29.09.2023 г., № 87-ОД от 01.04.2024 г., № 239-ОД от 27.09.2024 г., № 34-ОД от 31.01.2025 г.*

*Соискатель Пневская Анна Юрьевна, 1997 года рождения, получила степень бакалавра по направлению подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (106104 0034626, рег. номер 15/92, дата выдачи 04.07.2019 г.), магистра по направлению подготовки 03.04.02 «Физика» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (106132 0008823, рег. номер 91/7, дата выдачи 08.07.2021 г.). В настоящее время Пневская А. Ю. работает в должности инженера-исследователя в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов Федерального государственного*

автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

*Диссертация* выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

*Научный руководитель* – Солдатов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, научный руководитель направления, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

*Официальные оппоненты*

- **Томилин Феликс Николаевич**, доктор физико-математических наук (специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник, лаборатория 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),
- **Филатова Елена Олеговна**, доктор физико-математических наук (специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор, Профессор, Кафедра электроники твердого тела, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 5 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science по теме диссертации:

- A1. Theoretical screening of  $M_3(\text{btc})_2$  metal–organic frameworks for ethylene and 1-methylcyclopropene storage / Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L. // *Results in Chemistry*. – 2023. – Vol. 5. – P. 10083. – DOI 10.1016/j.rechem.2023.100831.
- A2. Experimental and Theoretical Investigation of Ethylene and 1-MCP Binding Sites in HKUST-1 Metal–Organic Framework / Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L., Tereshchenko A. A., Soldatov A. V. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, № 40. – P. 22295–22300. – DOI 10.1021/acs.jpcc.1c06503.
- A3. Effect of the Hydride and Carbide Phases of Palladium Nanoparticles on the Vibration Frequencies of Adsorbed Surface Molecules / Usoltsev O. A., Protsenko B. O., Pnevskaya A. Y., Bulgakov A. N., Bugaev A. L. // *Kinetics and Catalysis*. – 2023. – Vol. 64. – P. 191–200. – DOI 10.1134/s0023158423020088. [Русскоязычная версия: Влияние гидридной и карбидной фаз наночастиц палладия на частоты колебаний адсорбированных на их поверхности молекул / О. А. Усольцев, Б. О. Проценко, А. Ю. Пневская [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64, № 2. – С. 216–226. – DOI 10.31857/S0453881123020089.].
- A4. Copper–cobalt double metal cyanides as green catalysts for phosphoramidate synthesis / Fonseca A., Bugaev A. L., Pnevskaya A. Y., Janssens K., Marquez C., De Vos D. // *Communications Chemistry*. – 2023. – Vol. 6, №1. – P. 141. – DOI 10.1038/s42004-023-00927-0.
- A5. First Principal Simulation of Palladium Nanocatalysts Surfaces / Pnevskaya A. Y., Kozyr E. G., Al-Jaf B. J. F., Usoltsev O. A. // *Journal of Surface Investigation* – 2021. – Vol. 15. – P. 1270–1277. – DOI 10.1134/S102745102106015X. [Русскоязычная версия: Моделирование поверхностей палладиевых нанокатализаторов из первых принципов / А. Ю. Пневская, Е. Г. Козырь, Б. Д. Ф. Аль-Джаф, О. А. Усольцев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2021. – № 12. – С. 18–25. – DOI 10.31857/S1028096021110157.].

На диссертацию поступили 2 отзыва от официальных оппонентов и 5 отзывов на автореферат.

#### **Отзывы на диссертацию официальных оппонентов:**

1) **Томилин Феликс Николаевич**, доктор физико-математических наук (специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник, лаборатория 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, 08.08.2025 г.:

«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 синглетных ( $S = 0$ ) и триплетных ( $S = 1$ ) состояний. 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  $980\text{ см}^{-1}$  (для этилена) и  $699\text{ см}^{-1}$  (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 НКUST-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 0,5–0,8 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 НКUST-1, равное 0,28 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».

2) **Филатова Елена Олеговна**, доктор физико-математических наук (специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор, Кафедра электроники твердого тела, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, 05.08.2025 г.:

«1) В третьей главе диссертации представлены результаты моделирования энергий связывания этилена, 1-метилциклопропена и воды с открытыми металлическими центрами в структурах типа  $M_3(btc)_2$ ,  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ . Однако в работе отсутствует явное обоснование выбора именно этого набора металлов. Прошу пояснить критерии отбора данных переходных металлов: связан ли он с их электронной конфигурацией, доступностью синтеза

соответствующих МОК, литературными данными о их адсорбционной активности или другими факторами; 2) В процессе оптимизации геометрии как структуры чистых МОК, так и структуры МОК в присутствии адсорбированных гостевых молекул этилена, их количество в элементарной ячейке варьировалось от 1 до 6 при различных симметричных и несимметричных конфигурациях. Из каких соображений выбирался верхний предел? 3) В рамках квантово-химического моделирования для каждой из исследуемых структур  $M_3(btc)_2$ , проводился анализ различных спиновых состояний системы, при этом в качестве основных выбраны состояния с полным спином  $S=0$  (для Co и Zn),  $S=2$  (для Cr, Ni, Cu) и  $S=4$  (для Mn и Fe). Между тем, для подобных координационно-ненасыщенных центров переходных металлов типичными являются синглетные ( $S=0$ ) и триплетные ( $S=1$ ) состояния. Прошу пояснить физическое обоснование выбора именно таких значений полного спина особенно для систем с  $S=4$ ; 4) Анализ данных, представленных в Таблице 3 и на Рисунке 20, показывает, что для структуры  $Ni_3(btc)_2$  энергия связывания как этилена (0,68 эВ), так и 1-МЦП (0,78 эВ) значительно превышает значения для других металлов, включая даже цинк, и явно выбивается из общей тенденции изменения энергии связывания в ряду Cr-Fe-Mn-Ni-Cu-Co-Zn. При этом для других металлов наблюдается более плавная зависимость, тогда как никелевый центр демонстрирует резкий "всплеск". Возникает вопрос, почему в ходе рассуждения не была упомянута структура с открытыми центрами никеля; 5) При внимательном ознакомлении с текстом диссертации были выявлены многочисленные орфографические и, в ряде случаев, пунктуационные ошибки (например, «высвобождение молекул 1-МЦП "прикомнатной" температуре» — слитное написание, «энергии связи металлоорганических "каркасных структур" ) и т. п.); 6) В тексте диссертации, в частности в таблицах и описании результатов расчётов; неоднократно используется термин «bond energy» (например, в Таблице 1: «Полные энергии связей (bond energy)»). Между тем, в контексте адсорбции молекул на поверхности или в пористых материалах, корректнее использовать термины

adsorption energy или binding energy, поскольку речь идёт не о внутримолекулярной энергии химической связи, а об энергии взаимодействия (связывания) гостевой молекулы с активным центром материала».

#### **Отзывы на автореферат:**

**1) Александров Евгений Викторович**, доктор химических наук (специальность: 1.4.4 – Физическая химия), Директор Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, 01.08.2025 г.:

«1) Не указана единица измерения температуры в словосочетании «при температуре 55 в атмосфере He»; 2) На рисунке 1 энергия связи представлена, как положительная величина для всех изученных систем. Однако согласно формуле  $\Delta E = E_{\text{mof}+\text{mol}} - (E_{\text{mof}} + E_{\text{mol}})$  эти значения должны быть отрицательными для стабильных систем».

**2) Скорб Екатерина Владимировна**, доктор химических наук (специальность: 1.4.4 – Физическая химия), Директор мегафакультета наук о жизни и Научно-образовательного центра инфохимии ИТМО, г. Санкт-Петербург, 01.08.2025 г.:

«1) В автореферате не всегда четко показано, как разработанные методы превосходят существующие аналоги. Было бы полезно включить сравнительный анализ с известными технологиями хранения и транспортировки сельскохозяйственной продукции; 2) Хотя работа демонстрирует эффективность МОК в лабораторных условиях, раздел, посвященный масштабированию технологии для промышленного применения, выглядит недостаточно подробным. Детализация экономических и технологических аспектов внедрения усилила бы прикладную ценность исследования; 3) В разделе, посвященном долговечности МОК, упоминается сохранение структуры после 5 циклов адсорбции/десорбции, но не обсуждаются возможные деградиационные процессы при длительном использовании. Рекомендуется рассмотреть этот вопрос для оценки устойчивости материала в реальных

условиях».

**3) Наранов Евгений Русланович**, кандидат химических наук (специальность: 02.00.13 – Нефтехимия), старший научный сотрудник лаборатории №4 «Химии углеводородов» ФГБУН ИНХС РАН, г. Москва, 15.08.2025 г.:

«1) В представленном автореферате недостаточно подробно освещены преимущества разработанных методов по сравнению с существующими аналогами; 2) МОК демонстрируют существенно более высокие показатели физико-химических характеристик в сравнении с традиционными пористыми материалами, такими как цеолиты, силикоалюмофосфаты, оксиды кремния и алюминия. Однако их синтез требуют значительно более высоких материальных затрат. Это приводит к многократному увеличению себестоимости МОК по сравнению с указанными коммерческими доступными аналогами. В диссертационной работе недостаточно освещены вопросы масштабирования технологии; 3) В диссертационном исследовании не представлены систематические данные, характеризующие долговременную стабильность функциональных свойств МОК при их эксплуатации: кинетика изменения информационной ёмкости при многократных циклах адсорбции-десорбции, изменение удельной поверхности, химическая стабильность».

**4) Жидков Иван Сергеевич**, кандидат физико-математических наук (специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), заведующий кафедрой электрофизики УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, 26.08.2025 г.:

«1) В автореферате могло бы быть более детально описано сравнение полученных энергий связи с литературными данными для других МОК, чтобы подчеркнуть конкурентные преимущества; 2) Также желательно было бы более подробно осветить потенциальные экологические риски использования МОК в пищевой промышленности, включая возможную миграцию металлических ионов продукты; 3) Кроме того, отсутствуют анализ масштабируемости

предложенных методов синтеза для промышленного производства, что могло бы усилить практическую значимость работы; 4) Наконец, в теоретическом моделировании стоило бы рассмотреть влияние температурных эффектов на энергии связи, используя молекулярную динамику в дополнении DFT».

**5) Марченков Никита Владимирович**, кандидат физико-математических наук (специальность: 1.3.20 – Кристаллография), заместитель директора по проектам мегасайенс НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, 27.08.2025 г.:

«1) Для проведения экспериментов в режиме *in situ/operando* важное значение имеет время накопления сигнала для одного скана, так как это определяет возможность временного разрешения эксперимента. В настоящей работе *in situ* эксперимент был проведен на лабораторном XAS спектрометре, что само по себе представляет отдельный интерес. Однако, в автореферате приведены спектры для конечного состояния (после активации, после взаимодействия с  $C_2H_4$ ). Представляется целесообразным уточнить, сколько времени занимает измерение одного спектра на лабораторном источнике, а также оценить возможность наблюдения эволюции спектров в процессе нагрева (активации) или насыщения образца этиленом, например, за счет проведения экспериментов не на лабораторном, а на обладающем большей яркостью синхротронном источнике; 2) При *in situ* активации 1-МЦП из его источника могут образовываться побочные продукты, такие как вода и углекислый газ. В тексте автореферата отсутствует информация о том, проводились ли попытки очистки газовой фазы для повышения конкурентной адсорбции исследуемых молекул на металлических центрах металлоорганических структур?».

Выбор официальных оппонентов обоснован тем, что Томилин Ф. Н. имеет высокую квалификацию в области квантово-химического моделирования для биологических молекул, в том числе на основе теории функционала плотности (DFT), а Филатова Е. О. специализируется на применении метода рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования электронных структур и свойств наноразмерных материалов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **Впервые показано**, что значения энергии связи этилена, воды и 1-метилциклопропена с различными металлическими центрами металлоорганических каркасных структур типа  $M_3(btc)_2$ , полученные с помощью метода теории функционала плотности, возрастают в порядке  $M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$ . При адсорбции молекул этилена и 1-метилциклопропена на металлических центрах металлоорганической каркасной структуры HKUST-1 образуется ковалентная  $\pi$ -связь между  $p$ -орбиталями атомов углерода и  $d_z^2$  орбиталью медных центров. При адсорбции этилена на медных центрах МОК HKUST-1 наблюдается сохранение степени окисления меди  $Cu^{2+}$ . Энергия связи хемосорбированных молекул этилена на медных центрах металлоорганической каркасной структуры HKUST-1, аналитически полученная на основе экспериментальных данных ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ* с временным разрешением, составляет 0.28 эВ. В металлоорганической каркасной структуре Co-Fa ( $Co_3(HCOO)_6$ ) наблюдается более эффективная адсорбция 1-метилциклопропена по сравнению с этиленом и его десорбция при температуре 55 в атмосфере He. После 5 циклов адсорбции/десорбции 1-метилциклопропена МОК Co-Fa сохраняет исходную кристаллическую структуру и доступный объем пор.
- **Разработана** комплексная методология исследования процессов адсорбции/десорбции газов в металлоорганических каркасных структурах МОК, основанная на сочетании *in situ* DRIFTS спектроскопии с хемометрическим анализом, что обеспечивает количественную оценку кинетики адсорбции и десорбции; методика *in situ* функционализации нанопористых МОК нестабильным газом 1-метилциклопропеном (1-МЦП), позволяющая эффективно загружать и контролируемо

высвободить этот ингибитор созревания, преодолевая его высокую химическую нестабильность.

- **Предложены** перспективные материалы для практического применения, в частности, МОК  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$  (Co-FA), который показал высокую эффективность по адсорбции 1-МЦП, стабильность при многократных циклах адсорбции/десорбции и доказанную в лабораторных условиях способность замедлять перезревание плодов (на примере бананов); новые подходы к синтезу МОК, включая использование микрофлюидной установки и контролируемого давления для получения Cu-CPO-27 и Co-FA, что может способствовать масштабированию и оптимизации производственных процессов.

**Значение** полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработанная комбинация *in situ* методов диагностики (ИК-спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения и масс-спектрометрия) и теоретического моделирования позволяет целенаправленно разрабатывать и оптимизировать МОК для конкретных практических задач, включая агро- и биотехнологии.
- экспериментально показано, что МОК, функционализированные молекулами 1-МЦП, в особенности  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ , эффективно замедляют процессы перезревания плодов (на примере бананов), сохраняя их товарный вид и консистенцию в течение длительного времени.

**Оценка достоверности результатов** исследования выявила:

- Теоретическая основа работы опирается на общепринятые фундаментальные подходы и перспективные методы анализа данных, а также согласуется с экспериментальными данными диссертации.
- Установлено качественное и количественное соответствие результатов, полученных в диссертации, с независимыми результатами,

представленными в научных статьях, опубликованных в международных изданиях, для схожих материалов.

- Достоверность полученных результатов подтверждается использованием в исследовании современного высокоточного оборудования. Сделанные в работе выводы удовлетворяют общепринятым методам физико-химического анализа, использованным при выполнении работы. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физики и смежных с ней направлений отсутствуют. Подготовка, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки данных. В работе применялись паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением. Результаты опубликованы в международных рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus.
- **Выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнений.

**Личный вклад соискателя** состоит в получении и анализе основных научных результатов диссертации. Автор самостоятельно осуществляла синтез исследуемых материалов, лично участвовала в постановке и проведении лабораторных экспериментов, провела анализ экспериментальных DRIFTS-данных с использованием метода MCR-ALS, провела анализ экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения в программном пакете Demeter, провела моделирование структур и выполнила расчеты энергии связи, ИК-спектров и XANES спектров, разработала методику функционализации исследуемых материалов нестабильным газом, а также установку для неё.

Основные публикации по теме диссертации подготовлены соискателем совместно с соавторами.

На заседании 09.09.2025 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о

присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет», и принял решение присудить Пневской Анне Юрьевне учёную степень **кандидата** физико-математических наук.

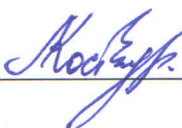
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 10 человек, из них 9 докторов наук, участвовавших в заседании, из 11 человек, входящих в состав совета (дополнительных членов в состав совета не вводилось), проголосовали: за – 10, против – 0, воздержался – 0.

Председатель заседания  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.04



Абдулвахидов К. Г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.04



Гуда Л. В.

09.09.2025 г.

Подписи Абдулвахидова К. Г. и Гуда Л. В. заверяю.  
Председатель диссертационного  
совета ЮФУ801.01.04



Солдатов А. В.

09.09.2025 г.

