

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 ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы
(физико-математические науки)

Согласно данным МИНСЕЛЬХОЗа, в нашей стране неуклонно возрастает сбор урожая фруктов и овощей. Поэтому актуальной проблемой для отечественного производителя является расширение всего комплекса последовательных мероприятий по улучшению послеуборочных технологий хранения плодов и овощей. Немаловажным фактором становится изучение возможностей по внедрению новых, высокотехнологичных способов обработки и хранения продукции. Методика хранения фруктов в регулируемой атмосфере оказывается достаточно эффективным способом. Тем не менее, технологии хранения плодов без применения ингибиторов синтеза этилена, который является основной причиной перезревания и старения фруктов, не препятствуют быстрому старению тканей фруктов после снятия их с хранения. Устранить пагубное влияние этилена возможно через блокирование активных рецепторов на поверхности плодов, которые чувствительны именно к этилену. 1-метилциклопропен (1-МЦП) оказался химическим реагентом, который очень похож по своей структуре на этилен, но сам не запускает цепочку биохимических превращений. Однако 1-МЦП является крайне нестабильным газом, что затрудняет его практическое использование. Применение металлоорганических каркасных структур, представляющих собой широкий класс гибридных материалов, с высокой пористостью и большой удельной площадью поверхности, является одним из возможных решений упрощения реализации технологий долговременной консервации сельскохозяйственных продуктов. В этой связи, диссертационная работа Пневской Анны Юрьевны, посвященная исследованию атомной и электронной структуры нанопористых металлоорганических каркасных

соединений в процессе адсорбции и десорбции этилена и 1-метилциклопропена, является крайне **актуальной и практически важной задачей**.

Работа представляет собой законченное исследование, в ходе которого реализовано комплексное исследование, базирующееся на применении Пневской А.Ю. теоретических и экспериментальных подходов для анализа атомной и электронной структуры нанопористых металлоорганических каркасных соединений (МОК). Важным достоинством работы является сочетание теоретического моделирования геометрии структур МОК типа $M_3(BTC)_2$ ($M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn$) с адсорбированными молекулами воды, этилена и 1-МЦП, синтез структур и проведение их спектральной диагностики в режиме *in situ*, что позволило Пневской А.Ю. оценить эффективность синтезированных МОК, функционализированных молекулами 1-МЦП, для замедления процессов перезревания плодов в лабораторных условиях. Важно подчеркнуть широкий спектр использованных для аттестации полученных структур методов, в основе которых лежат разные физические процессы: рентгеновская порошковая дифракция (XRD), спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS), ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), метод БЭТ для определения площади поверхности и объема пор.

На мой взгляд особый интерес представляют:

1. Сохранение степени окисления меди Cu^{2+} при адсорбции этилена на медных центрах МОК HKUST-1.
2. После 5 циклов адсорбции/десорбции 1-метилциклопропена МОК Co-Fa сохраняет исходную кристаллическую структуру и доступный объем пор.
3. Проведенный теоретический скрининг МОК структур семейства $M_3(btc)_2$ с различными ОМЦ $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ для потенциального применения в хранении и высвобождении молекул C_2H_4 и 1-МЦП, показал, что энергии связи молекул C_2H_4 для всех исследованных структур оказались ниже, чем для молекул H_2O . Данный факт свидетельствует об ограничении использования изоструктурных МОК HKUST-1 в качестве сорбентов C_2H_4 в условиях повышенной влажности при хранении или упаковке фруктов.

Описанные выше **наиболее важные результаты** определяют **научную новизну данной диссертационной работы**.

Использование современной хорошо апробированной экспериментальной измерительной техники и ряда современных методов диагностики материалов позволило достичь высокой информативности исследований, а также обеспечить **достоверность и практическую значимость** полученных результатов.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, что подтверждает достаточную **обоснованность** сформулированных в диссертации научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертация построена логично, изложена грамотным языком и хорошо иллюстрирована. К сожалению, автору не удалось избежать многочисленных опечаток, повторяющихся слов и неудачных формулировок.

При знакомстве с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

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.

В заключении следует отметить, что сделанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием считать, что представленная к защите диссертационная работа Пневской А. Ю. выполнена 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 Пневская Анна Юрьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

Согласен на обработку моих персональных данных.

05.08.2025 г.

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»,

официальный оппонент

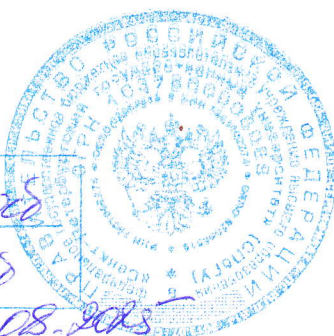
(Адрес: 198504, СПб, Старый Петергоф,

ул. Ульяновская 1, НИИФ, блок М, к.423,

тел.: +7 921 333 43 87,

e-mail: Elenaofilatova@mail.ru)

Личную подпись
Е.О. Филатова
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова



05.08.2025

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей