

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Голова Андрея Анатольевича на тему:

**«Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров»
по специальности 02.00.04 – «физическая химия».**

Диссертационная работа Голова А.А. посвящена расчётам и выявлению особенностей структурных топологий в большом числе пористых неорганических соединений. Диссертантом разработано (в соавторстве) программное обеспечение для достижения целого ряда целей и задач. Впервые создана наиболее полная база данных по всем известным на сегодня модификациям углерода. Работа Голова А.А. является очередным вкладом в развитие одного из самых мощных в мире программных комплексов для анализа кристаллических структур Topos.

Все результаты исследований, представленных в работе, опубликованы в восьми статьях в изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Особенно хочется отметить наличие статей в наиболее высокорейтинговых журналах: Angewandte Chemie и Scientific Reports. Остальные журналы также являются одними из наиболее авторитетных в области неорганической химии и материаловедения. Прекрасная обзорная статья по топологиям каркасов цеолитов опубликована в классическом журнале по кристаллографии Zeitschrift für Kristallographie. Очевидно, что все статьи прошли через жесткую систему рецензирования независимыми исследователями, что обуславливает высокую достоверность всех представленных результатов.

Диссертационная работа производит хорошее впечатление. Текст оформлен аккуратно. Структура диссертации является традиционной и состоит из введения, очень большой обзорной части, нескольких глав, посвященных собственно расчетам по структурам, и выводов. В то же время характер изложения и тезисность защищаемых результатов соответствуют западным образцам диссертаций, что нельзя не приветствовать, так как все детали доступны в статьях, упоминаемых в тексте. Отмечу, что обзор занимает практически половину работы, которая содержит 125 страниц текста, а также 88 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 261 наименования. По широте рассматриваемых групп неорганических и металлоорганических соединений и полученным выводам работа, несомненно, соответствует кандидатской диссертации.

В **Главе 1** Головым А.А. дается обзор по пористым соединениям самых различных классов - от цеолитов до металлоорганических каркасов (MOF) и углеродных материалов. Далее приводится краткая информация по кристаллическим ионным проводникам. Подробно освещаются методы определения пористости структур, как экспериментальным путем, так и расчетным. Разбираются топологические характеристики полостей и каналов. Далее рассматриваются различные подходы к описанию кристаллических структур для кристаллохимического анализа: графы, сетки, тайлинг. Даются основные определения и свойства разбиения Вороного. Последнее представляется необходимым для читателя, так как лежит в основе подхода для описания структур в комплексе Topos.

Глава 2 обозначена диссертантом как экспериментальная. Разнообразие объектов исследования впечатляет: цеолиты, структуры калий-ионных кристаллических проводников, аллотропы углерода. Важно, что предлагаемые варианты расчета по порам в структурах сравнивались с соединениями, для которых имеются экспериментально измеренные значения. Далее разбираются методы расчетов. Все они, так или иначе, основаны на разбиении Вороного, что опять же рассматривается автором. После, диссертант тезисно приводит полученные результаты. Результаты по полученным параметрам пористых структур, а также остальных объектов исследования, представлены в виде таблиц в приложении к диссертации. Даются ссылки и краткое описание баз данных, разработанных с участием диссертанта.

В **главе 3** выполняется анализ и обсуждение полученных результатов. Анализируются все полученные тренды по рассматриваемым классам соединений и возможные пути применения на практике (синтез и материаловедение).

Завершается работа представлением **выводов (заключения)**.

Фундаментальная значимость работы не требует никаких дополнительных комментариев. Новые составленные базы данных, несомненно, будут востребованы исследователями из областей наук о материалах, неорганической химии, кристаллографии и минералогии. Диссертантом разработаны различные методы анализа пор и каналов в кристаллических структурах различных классов соединений и найдены взаимосвязи между структурно-топологическими и физическими/физико-химическими (напр. ионная проводимость) свойствами пористых веществ, что обуславливает практическую значимость работы. Возможность прогнозирования свойств расчетными методами значительно удешевляет научно-практическую часть любых работ по получению новых материалов.

Защищаемые положения А.А. Голова аргументированы и основаны на больших массивах данных по кристаллическим структурам. Несомненно, диссертант умеет

оперировать и выполнять анализ этих массивов. Может быть некоторым недостатком работы является практически полное отсутствие деталей хотя бы одной структуры потенциального сорбента, цеолита, ионного проводника и т.п., даже учитывая специфику исследования. Не ясно, насколько диссертант чувствует особенности кристаллической архитектуры, кристаллохимии того или иного аниона, координации, влияния симметрии хотя бы в некоторых изучаемых соединениях. Обычным развитием молодых исследователей в естественных науках является постепенный переход от частных решенных задач к обобщениям и широкому анализу. Хочется пожелать диссертанту в его дальнейшей работе браться решать и более частные задачи из областей кристаллохимии, неорганического синтеза, рентгеноструктурного анализа новых или уже известных соединений, материалов. Такой подход и дополнительный опыт наверняка приведут Голова А.А. к новым идеям в анализе big data.

К работе имеется несколько вопросов:

1. Тайл t-isc-2 не встречается ни в одном из известных цеолитных минералов и синтетических материалов. Однако диссертантом предполагается наличие данного структурного фрагмента в гипотетическом ISC-2. Из текста диссертации не ясно, почему в данной гипотетической структуре такой фрагмент будет устойчив. Для синтеза цеолитов важным является не только подбор правильного темплата, но важны и сами условия синтеза. Для синтеза ISC-2 предлагается органическая молекула со стерическим соответствием полости в предполагаемом цеолите. Насколько устойчивой при синтезе является предлагаемая молекула органики? Согласуется ли такой выбор с предполагаемым методом синтеза цеолита ISC-2? Диссертантом совершенно правильно отмечается, что на сегодня цеолитных гипотетических структур спроектировано несколько миллионов, но вот в реальности в минералах и неорганических соединениях реализуется только две с половиной сотни. Какие успешные примеры предлагаемого подхода от расчетов темплатируемого агента до синтеза и подтверждения структуры цеолитного каркаса с совершенно новой архитектурой может привести диссертант?

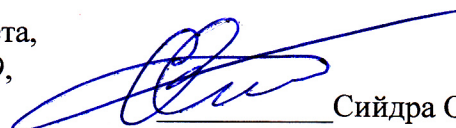
2. Возможно ли использовать алгоритм и подход, использованный диссертантом для анализа пористости и топологий в цеолитах, для других классов неорганических веществ и минералов? Например, гетерополиэдрических каркасов титаносиликатов, также широко используемых в качестве сорбентов. Или же наличие нескольких типов полиэдров, слагающих каркас, будет препятствием для метода?

3. Приводятся данные по распространенности различных аллотропов углерода по сингониям. Как соотносятся эти данные с общим трендом по распространенности

пространственных групп и симметрии кристаллических структур неорганических соединений?

Диссертационная работа «Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров» полностью соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Голов Андрей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Сийдра Олег Иоханнесович
доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры кристаллографии
Института Наук о Земле
Санкт-Петербургского Государственного Университета,
г. Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб. 7/9,
тел. (812) 350-66-88, e-mail o.siidra@spbu.ru
19 августа 2019 г.


Сийдра О.И.

Подпись руки *О.И. Сийдра*
ДОСТОВЕРНО
В.С. Селезнев
19 августа 19

