

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Иванова Дмитрия Анатольевича на тему «Новый комплекс методов *in situ* физико-химического анализа с использованием синхротронного излучения», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Актуальность диссертационной работы определяется как научной методологией, так и объектами исследования. В представленной диссертации автор разработал новые *in situ* методы комплексного физико-химического анализа материалов с использованием синхротронного излучения. Эти методы, характеризующиеся высоким пространственным и временным разрешением, были апробированы на синхротронном источнике четвёртого поколения и успешно применены для изучения структуры, фазовых переходов, а также теплофизических и механических характеристик ряда функциональных полимеров. Не вызывает сомнений, что разработка таких методов анализа актуальна, поскольку информация, получаемая только одним аналитическим методом, часто недостаточна для полного понимания процессов, происходящих в материале. Это особенно актуально для частично кристаллических и жидкокристаллических полимерных материалов, которые могут обладать сложной иерархической структурой и чрезвычайно широким спектром времен релаксации. Проведение *in situ* термических или механических экспериментов с одновременным измерением структурных параметров является во многих случаях необходимым для более глубокого понимания поведения данных материалов, с целью дальнейшего практического применения.

Некоторые из предложенных автором методов предполагают использование микро- и нанофокусированных рентгеновских пучков, в связи с чем соискатель представляет методологию анализа текстур частично кристаллических полимеров на основании обработки больших массивов двумерных рентгеновских микро-дифрактограмм.

В качестве объектов исследования данной диссертационной работы выступают высокомолекулярные полимерные системы, структура которых обусловлена ковалентными и супрамолекулярными взаимодействиями. Изучаемые полимеры имеют важное прикладное значение (например, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, политrimетилентерефталат), либо обладают перспективами практического внедрения в таких областях, как мембранные технологии, органическая фотовольтаика и биомедицина.

Научная новизна результатов работы Иванова Д.А. состоит в создании и применении новых *in situ* методов анализа, интегрированных в инфраструктуру современных синхротронных станций. Одной из центральных разработок диссертации является нанотермоанализатор на основе тонкопленочного сенсора, позволяющего проводить сверхбыстрые нагревы и охлаждения образца

(~1000 °C/c), в ходе которых регистрируются двумерные картины рентгеновского рассеяния в мало- и широкоугловых областях с высоким временным разрешением (~1 мс на дифрактограмму). Применение созданного в работе нанотермоанализатора позволило изучить феномен множественного плавления на примере типичного жесткоцепного полимера, политриметилентерефталата, и определить динамику процессов реорганизации, происходящих на миллисекундной шкале в ходе нагрева.

Автором также создана измерительная ячейка для *in situ* структурных измерений на тонких пленках в геометрии скользящего пучка в условиях контролируемой влажности. Данные эксперименты позволили исследовать в реальном времени фазовые превращения, происходящие в тонких пленках жидкокристаллического материала, представляющего практический интерес для создания ионопроводящих мембран.

Эксперименты с *in situ* одноосной механической деформацией, совмещенной с одновременным рентгеновским рассеянием под малыми углами, позволили впервые изучить молекулярные механизмы деформационного поведения на примере новых биомиметических материалов на основе так называемых щеточных сополимеров.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в расширении спектра *in situ* методов, предназначенных для исследования материалов на синхротронных источниках. Ожидается, что разработанные автором методы найдут применение на вводимых в эксплуатацию российских научных комплексах. Так, сочетание сверхбыстрого термического анализа на чипе и рентгеновского рассеяния может сыграть важную роль в исследовании быстропротекающих процессов структурной перестройки в индустриально значимых пластиках, а также помочь в изучении различных физических и химических превращений в нанограммовых количествах образца. Разработка ячейки для исследования тонких пленок в геометрии скользящего пучка позволит оптимизировать методы получения тонких пленок и покрытий, что может способствовать, например, созданию ионопроводящих мембран с улучшенными транспортными характеристиками.

Основные результаты диссертационной работы Иванова Д.А. за последние 10 лет опубликованы в 50 оригинальных статьях в рецензируемых научных изданиях, относящихся к quartileм Q1 и Q2 (по данным Web of science и Scopus), а также в одной главе книги. Отметим очень высокое качество публикаций: в списке статей присутствуют высокорейтинговые журналы, такие как *Nature Materials* (IF = 37.2, Q1), *Science* (IF = 44.7, Q1), *Advanced Materials* (IF = 27.4, Q1), *Journal of Material Chemistry A* (IF = 10.7, Q1), *Progress in Polymer Science* (IF = 26.0, Q1), *ACS Central Science* (IF = 12.7, Q1), *Materials Horizons* (IF = 12.2, Q1) и другие.

Представленная диссертационная работа является полностью завершенным научным исследованием. Она состоит из введения, восьми разделов, заключения, выводов и списка публикаций автора по теме диссертации. В диссертации присутствует описание целей и задач

работы, ее практической значимости, научной новизны, а также список положений, выносимых на защиту. Работа представляет собой логически выстроенное исследование, результаты которого актуальны, являются новыми, достоверными и обоснованными, а также обладают теоретической и практической значимостью.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Какое минимальное временное разрешение могут обеспечить современные высокоточные установки рентгеновского и термоаналитического профиля и что препятствует возможностям микросекундных измерений?
- 2) В диссертационной работе не указано требуется ли вращение образца для исследования кольцевых сферолитов с помощью микродифракции. В связи с естественным ориентированием кристаллов в сферолите часть рефлексов не будет наблюдаться в эксперименте без вращения образца.
- 3) Для сферолитов политриметилентерефталата непонятно почему один и тот же кристаллит, растущий из центра сферолита закручивается либо в правую, либо в левую спираль. Каким образом в сферолите локализованы спирали с разной хиральностью?
- 4) Из описания непонятно в чем заключается предварительная калибровка тонкопленочных сенсоров для термических измерений. Требуется ли калибровка отдельно для каждого чипа, что именно калибруется и какие стандарты используются?
- 5) На рисунке 7 приведена зависимость ширины сферолитического кольца от температуры, низкотемпературная область B_1 этих данных аппроксимирована. Предложена ли математическая зависимость, описывающая высокотемпературную область B_{II} , выше «критической» точки?
- 6) В разделе по щеточным сополимерам требуется пояснение, каким образом изменяется упаковка основных цепей при кристаллизации боковых цепей. Насколько корректно говорить о корреляциях между цепями для полностью аморфного полимерного расплава? Учитывалась ли деформация сферического блока при анализе данных для щеточных пластомеров?
- 7) В диссертационной работе не хватает факторов достоверностей полученных данных. Например, насколько точно удалось определить размер и массу нанограммовой навески индия?

Указанные выше замечания не снижают общей положительной оценки представленной работы. Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

По объему выполненных исследований, своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335) и пп. 2.1-2.5 «Положения о

порядке присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертации, Иванов Дмитрий Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник, доктор химических наук,

профессор РАН

Кискин Михаил Александрович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Россия

Тел. +7 (495) 952-07-87

Email: mkiskin@igic.ras.ru

22.08.2024

Подпись ведущего научного сотрудника, доктора химических наук, профессора РАН

Кискина Михаила Александровича, заверяю



Сведения об официальном оппоненте на диссертацию Иванова Дмитрия Анатольевича на тему «Новый комплекс методов *in situ* физико-химического анализа с использованием синхротронного излучения», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кискин Михаил Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки)
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Россия
Телефон	+7 (495) 952-07-87
Адрес электронной почты	mkiskin@igic.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Bazhina E.S., Shmelev M.A., Voronina Ju.K., Korotkova N.A., Babeshkin K.A., Matiukhina A.K., Belova E.V., Gogoleva N.V., Kottsov S.Yu., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Synthesis, structural features, magnetic properties and thermal decomposition of a new series of polymeric Ln(III)–Cr(III) cyclopropane-1,1-dicarboxylates// New J. Chem. -2023. - Vol. 47. - P. 19251.</p> <p>2. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Shmelev M.A., Bekker O.B., Kiskin M.A., Eremenko, I.L. Furancarboxylate Coordination Polymers of Gd³⁺ and Eu³⁺: Synthesis, Structural Variations, and Biological Properties// Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2023. Vol. 49. - P. 555.</p> <p>3. Koshenskova K.A., Baravikov D.E., Khoroshilov A.V., Nelyubina Y.V., Primakov P.V., Bekker, O.B., Dokuchaeva K.S., Dolgushin F.M., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Lutsenko I.A. Polymer Cu²⁺ and Ag⁺ furancarboxylate complexes with 4,4'-bipyridine: synthetic approaches, structure, thermal behavior, and biological activity// Russian Chemical Bulletin. - 2023. - Vol. 72. - P. 1894.</p> <p>4. Nikiforova, M.E., Lutsenko I.A., Dolgushin F.M., Khoroshilov A.V., Kiskin M.A., Eremenko, I.L. Honeycomb 3D Coordination Barium Polymer with 2-Furancarboxylic Acid Anions: Effect of Thermal Stability// Journal of Structural Chemistry. - 2023. - Vol. 64. - P. 884.</p> <p>5. Belousov Y.A., Metlin M.T., Metlina D.A., Kiskin M.A., Yakushev I.A., Polikovskiy T.A., Taydakov I.V., Drozdov A.A., Marchetti F., Pettinari C. Self-Assembly of a Two-Dimensional Coordination Polymer Based on Silver and Lanthanide Tetrakis-Acylpyrazolonates: An Efficient New Strategy for Suppressing Ligand-to-Metal Charge Transfer Quenching of Europium Luminescence // Polymers. - 2023.- Vol. 15.- P. 867.</p> <p>6. Voronina J.K., Gavronova A.S., Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Reactivity of 1,4-Diaza-1,3-Butadienes towards Cu(II) Pivalate: A Rare Case of Polymeric Structure Formed by Bridging Diazabutadiene Ligands// Russian Journal</p>

- of Coordination Chemistry. - 2022. - Vol. 48. - P. 916.
7. Kovalev V.V., Kokunov Y.V., Shmelev M.A., Voronina Y.K., **Kiskin M.A.**, Sidorov A.A., Eremenko I.L. Two New Coordination Polymers of Cadmium with Bridging Thiocyanate Ligands: Composition and Structure // Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2023. - Vol. 48. - P. 896.
 8. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Eremenko I.L., **Kiskin M.A.** Solvent-dependent formation of 1D coordination polymers based on polynuclear copper(II)-carboxylate fragments and 4-(pyridine-3-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole linkers // Polyhedron. - 2022. - Vol. 228. - P. 116174.
 9. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Nikiforova, M.E., Nelyubina Y.V., Primakov P.V., Khoroshilov A.V., **Kiskin M.A.**, Eremenko I.L. Gd(III) and Sm(III) 1D Coordination Polymers with 2-Furoic Acid: Synthesis, Structures, and Thermal Behavior // Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2022. - Vol. 48. - P. 457.
 10. Shmelev M.A., **Kiskin M.A.**, Voronina J.K., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Varaksina E.A., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Molecular and Polymer Ln_2M_2 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}; \text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) Complexes with Pentafluorobenzoate Anions: The Role of Temperature and Stacking Effects in the Structure; Magnetic and Luminescent Properties // Materials. - 2020. - Vol. 13. - P. 5689.
 11. Nehrkorn J., Valuev I.A., **Kiskin M.A.**, Bogomyakov A.S., Suturina E.A., Sheveleva A.M., Ovcharenko V.I., Holldack K., Herrmann C., Fedin M.V., Schnegg A., Veber S.L., Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice // J. Material Chemistry C. - 2021. - Vol. 9. - P. 9446.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник, доктор химических наук,

профессор РАН

Кискин Михаил Александрович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Россия

Тел. +7 (495) 952-07-87

Email: mkiskin@igic.ras.ru

22.08.2024

