

На правах рукописи



Лукоянов Иван Андреевич

**Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза  
пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO<sub>2</sub>:  
исследование физико-химических и каталитических свойств**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент  
Тимофеева Мария Николаевна

Официальные оппоненты: Волчо Константин Петрович  
доктор химических наук, профессор РАН  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.  
Ворожцова Сибирского отделения Российской академии  
наук (НАОХ СО РАН),  
главный научный сотрудник

Коваленко Константин Александрович  
кандидат химических наук  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Си-  
бирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО  
РАН),  
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Московский государственный университет имени М.В.  
Ломоносова

Защита состоится 21 февраля 2024 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

" 6 " декабря 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В последние годы значительное внимание уделяется созданию и исследованию высокоупорядоченных гибридных материалов – металл-органических каркасов (МОКП, metal-organic frameworks, MOFs), образованных ионами или малыми металл-кислородными кластерами (неорганическими узлами), которые связаны с полидентатными органическими лигандами (линкерами). Возможность направленного дизайна структур путём варьирования металлического центра и органических лигандов открывает практически неограниченные перспективы получения функциональных материалов, обладающих управляемыми сорбционными и каталитическими свойствами. МОКП уже нашли применение в различных областях человеческой деятельности. Их применяют для хранения, разделения и очистки газов, адсорбции органических веществ, адресной доставки лекарственных препаратов и др.

Металл-органические каркасные структуры считаются также перспективным материалом для катализа. Благодаря наличию как кислых, так и основных центров МОКП могут быть использованы в качестве кислотных, окислительных или бифункциональных катализаторов. Стоит отметить, что несмотря на огромное разнообразие МОКП в катализе чаще всего используют материалы преимущественно на основе ароматических ди- и поликарбоновых кислот в качестве лигандов. Для этих материалов уже определены закономерности влияния химического состава и структуры на их физико-химические и каталитические свойства. Однако также перспективными, но изученными в меньшей степени, являются цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ЦИК), образованные N-донорными лигандами. Эти материалы по своей структуре и каталитическому поведению во многом схожи с цеолитами, но литературные данные подтверждают, что каталитическая активность ЦИК нередко превосходит активность цеолитов. Так, несмотря на то, что цеолит бета является эффективным катализатором синтеза циклических карбонатов, в реакции циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпихлоргидрину при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  он существенно уступал ZIF-8, а цеолиты TS-1, HY и SBA-15 были малоактивными даже при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Причина столь сильных различий в активностях может быть связана как с влиянием структуры ЦИК, так и его химического состава на активацию реагентов. Поэтому для того, чтобы успешно решить вопрос выбора наиболее активного и эффективного катализатора в ряду ЦИК, необходимо более детальное изучение их физико-химических и каталитических свойств. Настоящая работа направлена на получение ЦИК различного химического состава и структуры, систематическое исследование их физико-химических и каталитических свойств в реакции синтеза пропиленкарбоната (ПК) из пропиленоксида (ПО) и  $\text{CO}_2$ .

## **Степень разработанности темы исследования**

Исследование каталитических свойств ЦИК в реакции синтеза циклических карбонатов в настоящее время является «горячей точкой» современной химии. Данной тематике посвящено большое количество статей в высоко цитируемых журналах. Основное внимание в этих статьях уделяется влиянию природы лиганда на свойства ЦИК. Постоянно растущее количество публикаций свидетельствует о том, что данное направление имеет большой научный потенциал как в получении новых данных об основных факторах, влияющих на активность ЦИК, так и в плане выяснения их закономерностей.

В литературе есть всего несколько примеров исследований влияния размера кристаллов и химического состава на каталитические свойства ЦИК. Эти работы указывают на необходимость более детального изучения корреляции между химическим составом, структурой, физико-химическими и каталитическими свойствами, поскольку это позволит в м ускорить создание еще более активных и селективных материалов на основе ЦИК.

**Целью данной работы** является установление основных закономерностей каталитического действия цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза циклических карбонатов с использованием  $\text{CO}_2$ . Для достижения данной цели в рамках настоящей работы решались следующие задачи:

- Синтез цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF-8, ZIF-67, MAF-5, MAF-6, ZIF-90 и смешанных Zn,Co-ZIF) на основе катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и линкеров, содержащих имидазолатный фрагмент (2-mIm, 2-eIm, Isa) с различными функциональными группами;
- Анализ структуры и морфологии частиц полученных ЦИК комплексом физико-химических методов таких как метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);
- Исследование природы активных центров полученных ЦИК спектральными методами (электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопия (ИК) и ИК-спектроскопия с использованием  $\text{CDCl}_3$  в качестве молекулы зонда);
- Исследование каталитических свойств полученных ЦИК в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и  $\text{CO}_2$ ;
- Установление взаимосвязей между морфологией, строением, физико-химическими и каталитическими свойствами полученных ЦИК.

## **Научная новизна работы**

Синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов цеолитоподобные имидазолатные каркасы MAF-6 и ZIF-8 с разным размером частиц. Впервые выявлены взаимосвязи между условиями синтеза и их текстурными, кислотно-основными и каталити-

ческими свойствами. Установлены основные закономерности, позволяющие прогнозировать стабильность и активность данных систем.

Проведено систематическое исследование влияние каркасообразующих катионов  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на физико-химические и каталитические свойства ЦИК. Показано, что замещение  $Zn^{2+}$  на  $Co^{2+}$  приводит к росту количества дефектов в структуре и снижению каталитической активности.

Изучено влияние функциональной группы в структуре линкера ( $-CH_3$ ,  $C_2H_5$  и  $-CHO$ ) на структурные, кислотно-основные и каталитические свойства ЦИК. Продемонстрирована возможность прогнозирования каталитической активности ЦИК. Найдена взаимосвязь между каталитической активностью ЦИК, природой функциональной группы и силой основных центров.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты данной работы являются важным вкладом в фундаментальные знания в области неорганической и супрамолекулярной химии. Полученные данные важны для понимания механизма действия ЦИК в кислотном катализе, в том числе и в реакции синтеза циклических карбонатов.

Спектральными методами изучены кислотно-основные свойства ряда ЦИК, таких как  $Zn, Co-ZIF$ ,  $ZIF-8$ ,  $ZIF-67$ ,  $MAF-6(Zn \text{ и } Co)$ ,  $MAF-5(Zn \text{ и } Co)$  и  $ZIF-90$ . Показано, что кислотно-основные свойства материалов зависят не только от химического состава и структуры, но и от размера кристаллов.

Системный подход к изучению текстурных, кислотно-основных и каталитических свойств ЦИК, использованный в данной работе, позволил сформулировать некоторые правила регулирования их каталитической активности и получить представление о фундаментальных принципах, определяющих взаимосвязь между структурой материала и его свойствами. Это понимание может быть распространено не только на ЦИК, но на композиты на их основе. Полученные в рамках данной работы результаты демонстрируют значительный потенциал ЦИК для их практического применения в катализе.

### **Методология и методы исследования**

Данная работа выполнена на стыке нескольких областей науки: металл-органической химии, физической химии и катализа. Значительная часть исследования посвящена синтезу ЦИК и исследованию их физико-химических свойств. Для подтверждения их фазового и химического состава были использованы рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения и элементный анализ. Текстурные характеристики образцов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследование основных свойств ЦИК проведено методом ИК-спектроскопии с использованием  $CDCl_3$  в качестве моле-

кулы-зонда. Каталитические свойства ЦИК изучены в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и  $\text{CO}_2$ . Для исследования кинетики реакции и идентификации продуктов реакции использовали газовую хроматографию (ГХ) и газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС)

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Способ приготовления цеолитоподобных имидазолатных каркасов с разным размером частиц и результаты исследования влияния размера частиц на их текстурные, кислотно-основные и каталитические свойства в реакции синтеза пропиленкарбоната из  $\text{CO}_2$  и пропиленоксида;

- Способ приготовления цеолитоподобных имидазолатных каркасов с одинаковой цеолитной топологией и отличающихся каркасообразующим катионом металла ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ) и результаты исследования влияния химического состава на их текстурные, кислотно-основные и каталитические свойства в реакции синтеза пропиленкарбоната из  $\text{CO}_2$  и пропиленоксида;

- Зависимость физико-химических и каталитических свойства цеолитоподобных имидазолатных каркасов от их структуры.

#### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность результатов проведенных исследований основывается на применении современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных между собой. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

#### **Апробация работы**

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на международных и всероссийских конференциях: 4th International Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology, (2020, Incheon); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», (2020, Москва); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (2021, Пермь); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (2021, Новосибирск); 2st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2021, Budapest); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2021, Казань); VI Школа молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (2022, Красноярск); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», (2023, Томск); 1 доклад отмечен дипломом II степени за

лучший устный доклад.

### **Публикации**

Результаты работы изложены в 4 статьях, опубликованных в научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также в тезисах 8 докладов на российских и международных конференциях

### **Личный вклад автора**

Автор принимал активное участие в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, разработке плана исследования, самостоятельно проводил все описанные в экспериментальной части синтеза и каталитические испытания полученных образцов. Съёмка и интерпретация ИК спектров и спектров диффузного отражения проводилась совместно с к.х.н. В.Н. Панченко. Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. К.И. Шефер. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### **Объём и структура работы**

Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 11 схем и 31 таблицу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3, глава 4), выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (179 ссылок).

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (проекты № АААА-А17-117041710082-8, АААА-А21-121011390055-8 и № АААА-А21-121011390007-7).

### **Благодарности**

Соискатель выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., Тимофеевой Марии Николаевне за неоценимую помощь в получении новых навыков экспериментальной работы и интерпретации результатов, ценные научные комментарии и оказываемое в ходе выполнения и написания диссертационной работы наставничество.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Панченко Валентине Николаевне за ценные советы и консультации в области спектральных методов анализа.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, в соответствии с которой сформулированы цели и задачи работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Глава 1** представляет собой литературный обзор, в котором проведен анализ литературных данных истории развития МОКП, их классификация и основные понятия. Рассмотрены способы синтеза ЦИК и их влияние на структуру ЦИК, морфологию и размер частиц. Проведено сравнение структурных, физико-химических и каталитических свойств ЦИК с цеолитами. Приведены примеры реакций, в которых каталитические свойства ЦИК существенно превосходят цеолиты благодаря наличию в структуре линкера функциональной группы, влияющей на гидрофобно-/гидрофильные свойства. Рассмотрены вопросы анализа физико-химических свойств спектральными методами. Показана возможность применения ЦИК как катализаторов в реакции конденсации и циклоконденсации  $\text{CO}_2$  с эпоксидами. Сделан вывод о перспективности применения ЦИК в реакции синтеза циклических карбонатов. **В заключении к первой главе**, на основании проведенного анализа российских и зарубежных источников, обоснован выбор катализаторов для исследования, сформулирована цель настоящего исследования и задачи, которые необходимо выполнить для достижения цели.

**Глава 2** посвящена методической части работы и содержит сведения об использованных в работе материалах и реагентах, методиках синтеза используемых в работе катализаторов и их исследований физико-химическими методами (ПЭМ, СЭМ, РФА, ЭСДО, ИК спектроскопия, низкотемпературная адсорбция  $\text{N}_2$ , атомно-эмиссионная спектроскопия индукционно-связанной плазмы), методика проведения каталитических экспериментов, а также анализ продуктов реакции (ГХ и ГХ-МС).

**В главе 3** приведены результаты синтеза ЦИК с разным размером частиц и ЦИК с одинаковой цеолитной топологией, но отличающихся каркасообразующим катионом металла ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ). Методом РФА была подтверждена структура полученных материалов, образованных ионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , и линкерами 2-метилимидазол (2-mIm), 2-этилимидазол (2-eIm) и имидазол-2-карбоксихальдегид (Ica) (Таблица 1).

**В разделе 3.1** рассмотрено влияние способа приготовления ZIF-8 и MAF-6 на размер частиц, текстурные и кислотно-основные свойства. Для исследования влияния размера частиц на текстурные и физико-химические свойства были синтезированы из  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  и 2-eIm три образца MAF-6 с размером частиц  $190 \pm 20$ ,  $360 \pm 30$  и  $810 \pm 30$  нм. Регулирование размера частиц достигалось изменением природы растворителя (Таблица 2). Согласно данным СЭМ (Рисунок 1), размер кристаллов в зависимости от природы спирта снижался в ряду:



Полученная корреляция объяснена действием растворителя как структурообразующего агента путем его включения в каркас за счет нековалентных взаимодействий.

По данным СЭМ, во всех образцах независимо от типа растворителя кристаллы имеют



структуру ромбического додекаэдра {110} и однородное распределение частиц по размерам (Рисунок 1).

Таблица 1 – Основные структурные характеристики изучаемых ЦИК

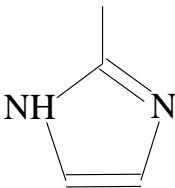
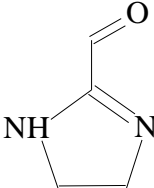
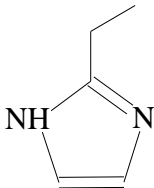
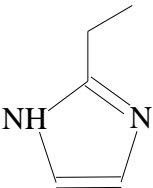
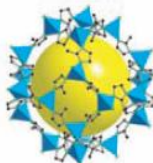
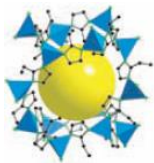
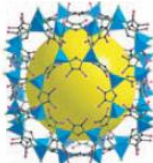
	ZIF-8 ZIF-67	ZIF-90	MAF-5(Zn) MAF-5(Co)	MAF-6(Zn) MAF-6(Co)
Формула	[Zn(mIm) <sub>2</sub> ] [Co(mIm) <sub>2</sub> ]	[Zn(Ica) <sub>2</sub> ]	[Zn(eIm) <sub>2</sub> ] [Co(eIm) <sub>2</sub> ]	[Zn(eIm) <sub>2</sub> ] [Co(eIm) <sub>2</sub> ]
Линкер				
Цеолитная топология		SOD	ANA	RHO
3D структура				
Размер канала, (Å)	11.6 11.4	11.2	7 × 10	18.7
Размер пор, (Å)	3.4 × 3.4 3.3 × 3.3	3.5 × 3.5	4.0 × 5.8	7.6 × 7.6

Таблица 2 – Текстульные свойства образцов MAF-6 с разным размером частиц и MAF-5

	Экспериментальные условия			Размер кристаллов (нм)	Текстульные свойства		
	Растворитель		$\alpha^a$		$S_{\text{ВЕТ}}$ (м <sup>2</sup> /г)	$V_{\Sigma}$ (см <sup>3</sup> /г)	$V_{\mu}$ (см <sup>3</sup> /г)
		(об./об.)					
MAF-6(S)	PrOH/циклогексан	28.5 : 1.5	0.84	190±20	1258	0.59	0.43
MAF-6(M)	EtOH/циклогексан	28 : 2	0.86	360±30	1395	0.71	0.58
MAF-6(L)	MeOH/циклогексан	27 : 3	0.98	810±30	1579	0.68	0.63
MAF-5	MeOH	-	-	58.9 ± 1.0 <sup>б</sup>	464	0.32	0.17

<sup>a</sup>  $\alpha$  – Акцепторное число растворителя (параметр кислотности, характеризующий донорную способность растворителя);  $\alpha$  циклогексана равно 0,

<sup>б</sup> Средний размер ОКР, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера.

Если предположить, что частицы MAF-6 состоят из доменов, а область когерентного рассеивания характеризует размер домена, то отношение  $D_{\text{СЭМ}}/D_{\text{РФА}}$  можно рассматривать как параметр, указывающий на связь между упорядоченными и неупорядоченными (дефектными) структурными областями в объеме частицы MAF-6. Уменьшение отношения  $D_{\text{СЭМ}}/D_{\text{РФА}}$  может указывать на изменение количества дефектов в структуре MAF-6. Полученные результаты свидетельствуют о том, что размер неупорядоченных структурных областей увеличивается с уменьшением размера частиц и изменяется в ряду:

$$\text{MAF-6(L)} < \text{MAF-6(M)} < \text{MAF-6(S)}$$

Было установлено, что размер частиц влияет и на текстульные свойства образцов MAF-6 (Таблица 2). Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) и отношение объема микропор к суммарному объему пор ( $V_{\mu}/V_{\Sigma}$ ) увеличиваются с ростом размера кристаллов.

Анализ оснóвности MAF-6 методом ИК спектроскопии с использованием  $\text{CDCl}_3$  показал, что с уменьшением размера кристаллитов возрастает интенсивность полосы при  $2242 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{2242}$ ), характеризующей взаимодей-

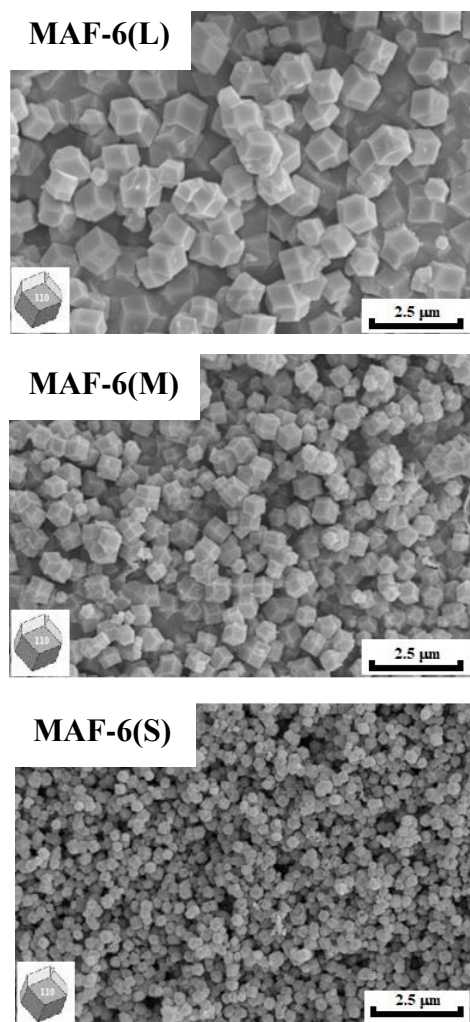


Рисунок 1 – СЭМ изображения MAF-6 образцов

ствии  $\text{CDCl}_3$  с основным центром MAF-6 (Рисунок 2А). На изменение природы ЛКЦ указывают также данные ЭСДО. В спектрах ЭСДО всех образцов регистрируются две полосы поглощения при 300 и 360 нм (Рисунок 2Б). Полоса поглощения при 300 нм соответствует переносу заряда от низкокоординированного катиона  $\text{Zn}^{2+}$  (Zn-L3 и Zn-L2) к лиганду (Рисунок 3). Полоса поглощения при 360 нм характеризует перенос заряда от высококоординированного катиона  $\text{Zn}^{2+}$  (Zn-L4) к лиганду. Соотношение интенсивностей этих полос ( $I_{300}/I_{360}$ ) может служить для качественной оценки количества Zn-L3 и Zn-L2 в образце, а значит и концентрации ЛКЦ. Как видно из Рисунок 2Б, с ростом размера кристалла MAF-6 отношение интенсивностей  $I_{300}/I_{360}$  полос снижается, что может указывать на снижение концентрации ЛКЦ. На рисунке 2В доказано существование линейной зависимости между концентрацией ЛКЦ ( $I_{300}/I_{360}$ ) и ОЦ ( $I_{2242}$ ). Подобная связь объясняется тем, что центры обоих типов образуются в результате разрыва связи между катионом  $\text{Zn}^{2+}$  и атомом N-имидазолиевого кольца.

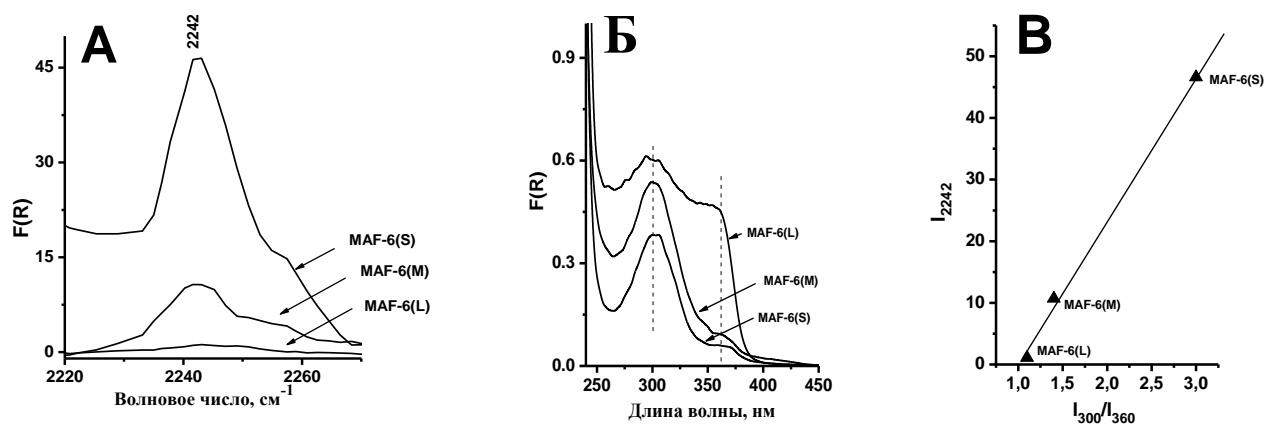


Рисунок 2 – А) ИК спектры  $\text{CDCl}_3$ , адсорбированного на MAF-6 с частицами разного размера; Б) Электронные спектры диффузного отражения MAF-6; В) Корреляция между  $I_{300}/I_{360}$ , числом основных центров ( $I_{2242}$ ) и размером частиц MAF-6

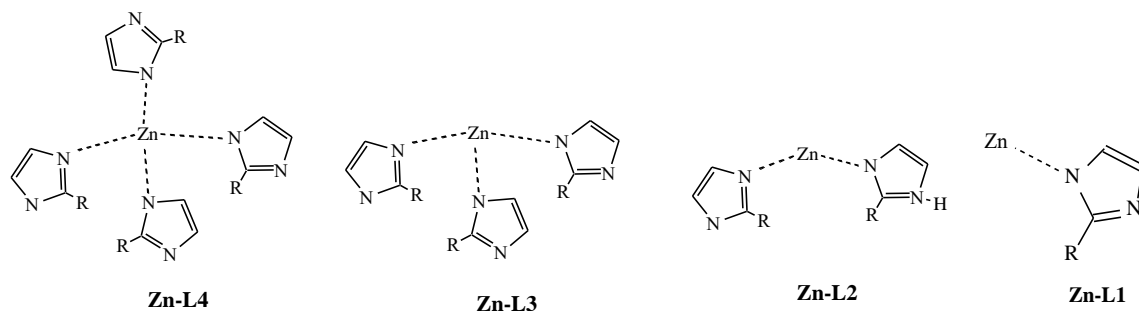


Рисунок 3 – Предполагаемые структуры активных центров

Аналогичные результаты продемонстрированы и для ZIF-8. Были синтезированы 3 образца из  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 2-mIm и  $\text{H}_2\text{O}$  с размером частиц 100-150, 190-260 и 550-770 нм. Регулирование размера частиц достигалась изменением растворителя, источника Zn и метода синтеза (Таблица 3).

Таблица 3 – Текстуальные свойства образцов ZIF-8 с разным размером кристаллов

	Условия синтеза		Размер кристаллов (нм)	Текстуальные свойства			
	Источник Zn	Растворитель		$S_{\text{ВЕТ}}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$V_{\Sigma}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_{\mu}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_{\mu}/V_{\Sigma}$
ZIF-8(S)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MeOH	100-150	1439	0.582	0.413	70.7
ZIF-8(M)	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	190-260	1567	0.775	0.662	80.2
ZIF-8(L)	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (MW)	550-770	1572	0.727	0.673	92.6

Согласно данным СЭМ (Рисунок 4), распределение частиц во всех образцах однородное. Морфология и размер частиц ZIF-8 определяются методом синтеза. В образце, полученном в растворе метанола при 40 °С, форма частиц близка к кубической со средним размером 100-150 нм (образец ZIF-8(S)). В тоже время в образцах, полученных в водном растворе, образуются крупные кристаллы, имеющие гексагональную форму (образцы ZIF-8(M) и ZIF-8(L)). Следует отметить, что в этих образцах присутствует также небольшая доля кубических частиц. Образец ZIF-8(L), полученный с использованием MW-излучения, имеет наибольший размер частиц, варьирующийся в широком диапазоне 550-770 нм, по сравнению с материалами ZIF-8(S) и ZIF-8(M).

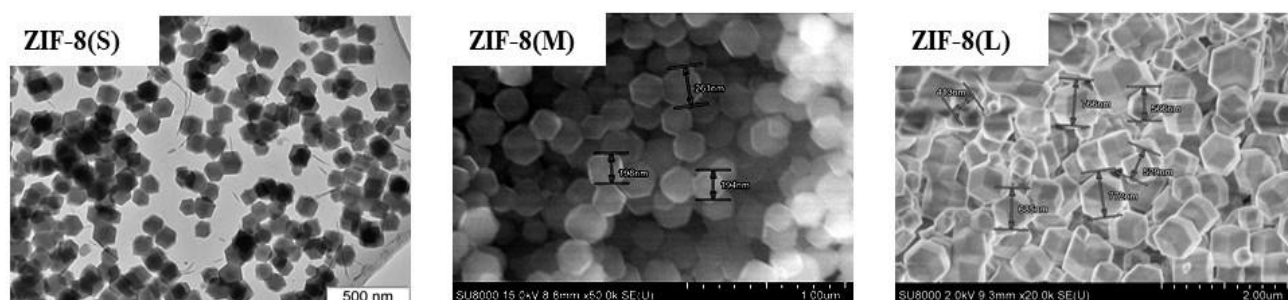


Рисунок 4 – СЭМ изображения образцов ZIF-8

Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что с увеличением размера кристаллов с 100-150 нм до 550-770 нм возрастают  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $V_{\mu}/V_{\Sigma}$  образцов с 1439 до 1572  $\text{м}^2/\text{г}$  и с 70.7 до 92.6, соответственно (Таблица 3).

**В разделе 3.2** приведены результаты исследования влияния каркасообразующего катиона металла ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ) на текстуальные и физико-химические свойства. Для этого были синтезированы смешанные образцы Zn,Co-ZIF со структурой SOD с различным атомным соотношением Zn/Co (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100).

Образование ZIF-8, ZIF-67 и смешанных Zn,Co-ZIF было подтверждено методом ИК спектроскопии (Рисунок 5А). В ИК спектре ZIF-8 п.п. 419  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Zn-N}}$ ) указывала на образование

связи между ионами  $Zn^{2+}$  и атомом азота 2-mIm. Замещение ионов  $Zn^{2+}$  на ионы  $Co^{2+}$  приводило к смещению этой полосы в сторону большего волнового числа. Сдвиг полосы можно объяснить различием прочности связи  $Co^{2+}\cdots N$  по сравнению с  $Zn^{2+}\cdots N$ . Ранее синий сдвиг был продемонстрирован при исследовании зарождения и роста тонких пленок ZIF-67 и ZIF-8 в литературе. П.п.  $760\text{ см}^{-1}$  (изгиб кольца вне плоскости),  $1180$  и  $1150\text{ см}^{-1}$  (изгиб кольца в плоскости имидазола), смещаются в сторону меньших волновых чисел с увеличением количества ионов  $Co^{2+}$  в каркасе ZIF-8, в отличие от п.п.  $\nu_{Zn-N}$  (Рисунок 5А). Такое поведение можно объяснить небольшими изменениями структуры (Таблица 1). Согласно расчету DFT, длины связи  $M\cdots N$  составляют  $1.98$  и  $1.96\text{ \AA}$  для ZIF-8 и ZIF-67, соответственно (Рисунок 5В). Замещение  $Zn^{2+}$  на  $Co^{2+}$  приводит к увеличению валентных углов  $C1-N-M$  и  $C2-N-M$  с  $127.0$  до  $128.3$  и с  $128.8$  до  $129.6^\circ$ , соответственно (Рисунок 5В). При этом валентный угол  $N-C2-C3$  уменьшается с  $123.2$  до  $122.2^\circ$ . Несомненно, эти изменения влияют на взаимодействие группы  $-CH_3$  с ионами металлов  $Co^{2+}/Zn^{2+}$ .

Текстурные свойства смешанных Zn,Co-ZIF образцов также зависят от содержания  $Co^{2+}$  в структуре (Таблица 4). Согласно полученным данным, увеличение содержания  $Co^{2+}$  приводит к росту удельной поверхности и вклада объема микропор в общий объем пор ( $V_\mu/V_\Sigma$ ). Так, после замещения 25% ионов  $Zn^{2+}$  ионами  $Co^{2+}$  удельная поверхность и  $V_\mu/V_\Sigma$  изменяются с  $1938$  до  $1965\text{ м}^2/\text{г}$  и с  $0.90$  до  $0.95$ , соответственно. Удельная поверхность ( $2058\text{ м}^2/\text{г}$ ) и ( $V_\mu/V_\Sigma$ ) ( $1.0$ ) ZIF-67 выше по сравнению с ZIF-8, что, вероятно, объясняется небольшим отличием каркаса, а именно размером полостей и окон (Таблица 1).

Таблица 4 – Текстурные свойства образцов ZIF-8/ZIF-67

	$D_{PFA}^a$ (нм)	$S_{ВЕТ}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$V_\Sigma$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_\mu$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$\frac{V_\mu}{V_\Sigma}$
ZIF-8	$54.5\pm 1.3$	1938	0.80	0.72	0.90
ZIF-8(0.75/0.25)	$67.8\pm 1.0$	1965	0.77	0.73	0.95
ZIF-8(0.5/0.5)	$65.8\pm 1.7$	2024	0.75	0.74	0.99
ZIF-8(0.25/0.75)	$55.3\pm 2.5$	2011	0.76	0.73	0.96
ZIF-67	$75.9\pm 4.4$	2058	0.75	0.75	1.00

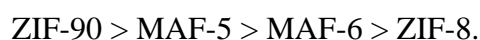
<sup>a</sup> Средний размер ОКР, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера.

**В разделе 3.3** представлены результаты исследования основных свойств ЦИК методом ИК-спектроскопии с использованием  $CDCl_3$  в качестве молекулы зонда, который является слабым основанием и практически не взаимодействует с ЛКЦ и протонными центрами. Этот метод был успешно использован для анализа основности металл-органических каркасов, таких как

MIL-100(Al); Cu(BTC)<sub>2</sub>; UiO-66, NH<sub>2</sub>-UiO-66 и MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>. Сила основных центров, определенная этим методом, рассчитанная по формуле (1) как протонное сродство (РА) приведена в Таблице 5.

$$\log \nu_{C-D} = 0.0066 \cdot PA - 4.36 \quad (1)$$

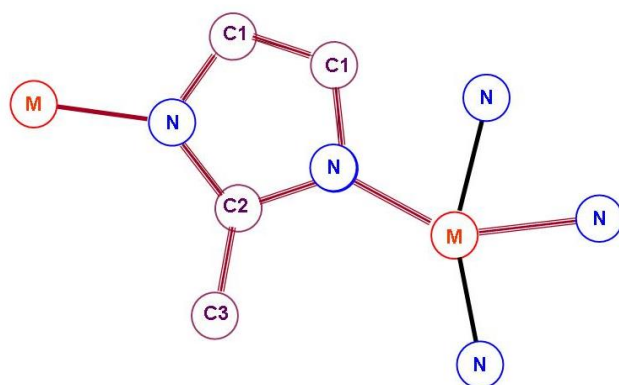
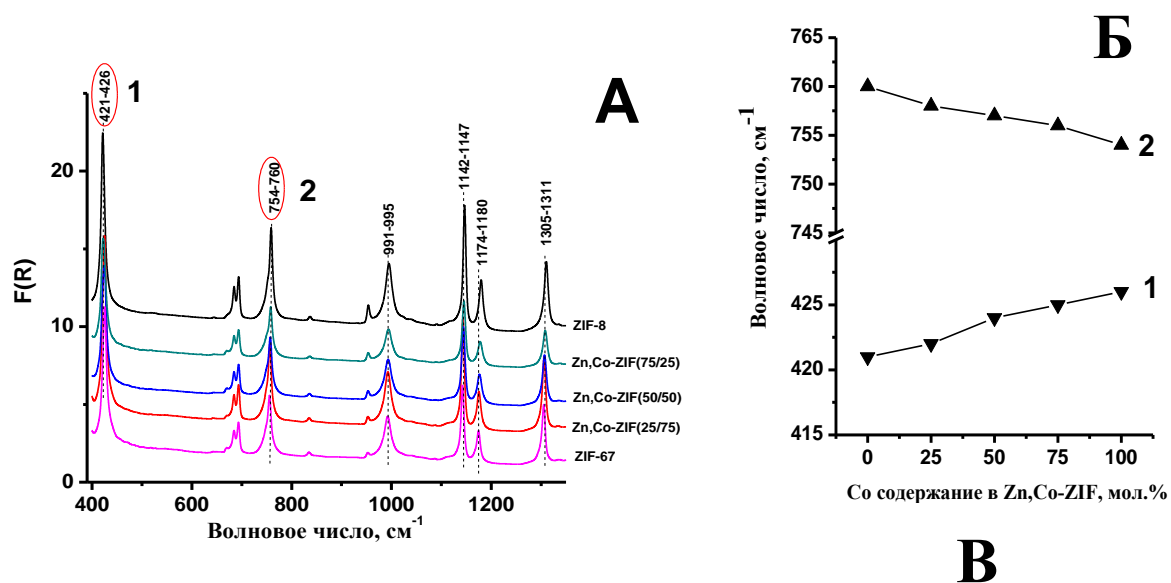
Представленные данные ясно демонстрируют, что сила основных центров для 2-mIm равна 963 кДж/моль, в то время РА для самых сильных центров ZIF-8 не превышает 858 кДж/моль. Это различие РА может быть связано с образованием связи между Zn<sup>2+</sup> и атомом азота имидазольного кольца (Zn $\cdots$ N) в структуре ZIF-8. Аналогичное различие силы основных центров наблюдается между 2-eIm (978 кДж/моль), MAF-5 и MAF-6. В целом, сила основных центров ЦИК снижается в ряду:



Наличие более сильных основных центров в структуре MAF-5 и MAF-6 по сравнению с ZIF-8, вероятно, связано с органическим линкером, обладающим сильной основностью. Это предположение согласуется с различием рK<sub>a</sub> сопряженных кислот 2-mIm (7.85) и 2-eIm (8.0).

Таблица 5 – Спектральные характеристики ( $\nu_{C-D}$ ) для различных каталитических систем по данным адсорбции CDCl<sub>3</sub>

	$\nu_{C-D}$ (см <sup>-1</sup> )	РА (кДж/моль)
2-mIm	-	963.4
2-eIm	-	978
ZIF-90	2253	877
	2210	940
	2147	982
ZIF-8	2255	812
	2245	858
MAF-6	2250	839
	2242	870
MAF-5	2253	839
	2243	864
	2235	884



	ZIF-8	ZIF-67
M-N, (Å)	1.98	1.96
Угол, (град)		
C1-N-M	127.0	128.3
C2-N-M	128.8	129.6
N-C2-N	113.4	115.6
N-C2-C3	123.2	122.2
C1-N-C2	105.0	104.0
N-M-N	109.5	109.5

Рисунок 5 – (А) ИК спектры ZIF-8, ZIF-67 и смешанных Zn,Co-ZIF. (Б) Корреляции между количеством  $\text{Co}^{2+}$  в смешанных Zn,Co-ZIF и положением полос в ИК спектрах образцов. (В) Схематическое изображение длин связей и валентных углов в структуре ZIF-8 и ZIF-67

**В заключении третьей главы** суммированы основные результаты данного блока работы и сделано предположение о возможности настройки каталитических свойств ЦИК путём изменения размера частиц и химического состава.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования влияния размера частиц и химического состава на каталитические свойства ЦИК в реакции циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к ПО при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $0.8\text{ МПа}$   $\text{CO}_2$ .

**В разделе 4.1** исследовано влияние размера частиц MAF-6 на выход ПК в присутствии и без  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  в оптимальных условиях. Основные результаты представлены в Таблице 6. Корреляция между размером кристаллов MAF-6 и выходом ПК показана на Рисунке 6А. Видно, что

выход ПК снижается с увеличением размера кристаллов. Это явление можно объяснить несколькими причинами. Прежде всего, эффект можно объяснить ростом диффузионных ограничений благодаря изменению отношения  $V_{\mu}/V_{\Sigma}$  образца (Таблица 2). Отметим, что данная корреляция может указывать на то, что для высокой каталитической активности материалов наиболее важны мезопоры.

Таблица 6 – Циклоприсоединение  $\text{CO}_2$  к пропиленоксиду в присутствии бинарных систем ЦИК/[n-Bu<sub>4</sub>N]Br

ЦИК	Конверсия ПО (%)	Выход ПК (%)
MAF-6(L)	65.0	64.3
MAF-6(M)	67.6	67.2
MAF-6(S)	80.5	79.6
ZIF-8(L)	49.6	49.1
ZIF-8(M)	58.3	57.7
ZIF-8(S)	67.9	67.2

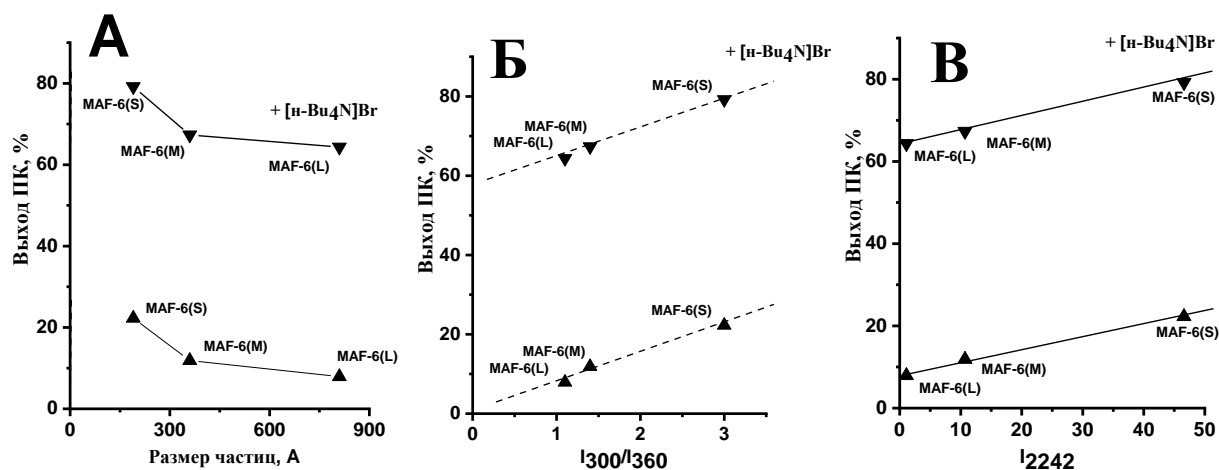


Рисунок 6 – (А) Зависимость выхода ПК от размера частиц MAF-6. (Б) Корреляция между выходом ПК и отношением интенсивностей полос 330 и 360 нм в ЭСДО ( $I_{300}/I_{360}$ ). (В) Корреляция между выходом ПК и интенсивностью полосы  $2242\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре адсорбированного  $\text{CDCl}_3$

Различие в количестве и локализации активных центров может быть еще одной причиной зависимости активности MAF-6 от размера кристалла. Корреляция между выходом ПК и количеством ЛКЦ ( $I_{300}/I_{360}$ ) показана на Рисунке 6Б. Хорошо видно, что выход ПК линейно коррелирует с количеством активных центров, образованных низко координированными ионами  $\text{Zn}^{2+}$  (Zn-L2 и Zn-L3). Кроме того, выход ПК также хорошо коррелирует с изменением количества основных центров (Рисунок 6В). С их увеличением ( $I_{2242}$ ) выход ПК возрастает. Обе корре-



ляции указывают на то, что как ЛКЦ, так и ОЦ играют важную роль в механизме реакции. Высокий выход ПК удалось получить в присутствии образца МАФ-6(С), содержащего большое количество активных центров. Эти тенденции согласуются со структурой и текстурными свойствами образцов МАФ-6. Низкая активность МАФ-6(Л) при большом размере частиц обусловлена малым количеством активных центров, из-за высокого структурного порядка частиц. Такая взаимозависимость указывает на то, что активные центры образованы дефектами и расположены в областях, близких к поверхности кристаллитов.

Аналогичные зависимости установлены и для ZIF-8 (Рисунок 7). Так же, как и в случае МАФ-6, выход ПК зависит от размера частиц.

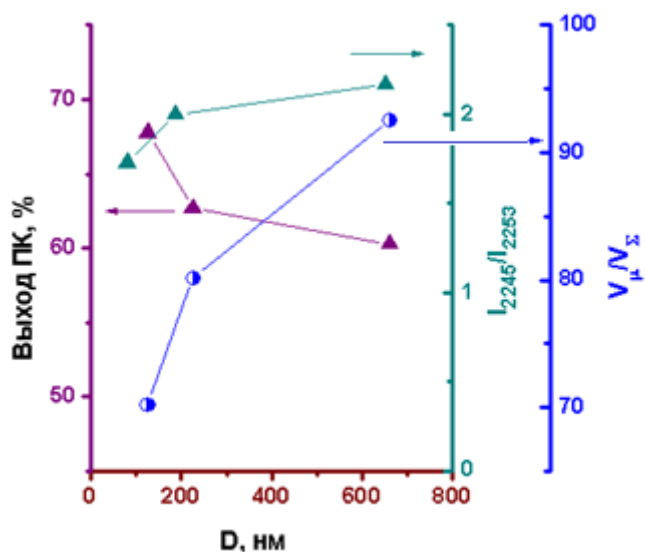


Рисунок 7 – Влияние размера частиц МАФ-6 на выход ПК, отношение  $I_{2245}/I_{2253}$  и  $V_{\mu}/V_{\Sigma}$

**Раздел 4.2** посвящен исследованию влияния химического состава ЦИК на каталитические свойства в реакции получения пропиленкарбоната. Для изучения такого влияния было выбрано две системы: (1) смешанные Zn,Co-ZIF образцы и (2) МАФ-5 и МАФ-6, образованные ионами  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Основные результаты приведены в Таблице 7. Как видно из данных этой Таблицы, активности Zn-содержащих систем выше по сравнению с Co-содержащими системами. Различие было объяснено небольшими изменениями (а) структуры каркаса (Таблица 1) и (б) текстурных свойств (Таблица 4), влияющих на доступность активных центров для реагентов.

Другой причиной низкой активности Co-содержащих ЦИК может быть разное количество активных центров и сила взаимодействия между Co-образованными активными центрами и реагентами.

Аналогичные зависимости установлены и для МАФ-5, МАФ-6 образованных ионами  $Co^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (Таблица 7). На основании данных, полученных для смешанных Zn,Co-ZIF материалов,

можно утверждать, что это отличие также связано с доступностью активных центров для реагентов и силой взаимодействия с CO<sub>2</sub> и пропиленоксидом.

Таблица 7 – Реакция пропиленоксида с CO<sub>2</sub> в присутствии образцов ЦИК<sup>a</sup>

№	ЦИК	Конверсия (%)	Селективность (%)
1	MAF-5(Zn)	67.3	> 99
2	MAF-5(Co)	62.5	> 99
3	MAF-6(Zn)	80.5	> 99
4	MAF-6(Co)	65.2	> 99
5	ZIF-8	67.9	> 99
6	Zn,Co-ZIF(25/75)	63.6	> 99
7	Zn,Co-ZIF(50/50)	60.3	> 99
8	Zn,Co-ZIF(75/25)	51.4	> 99
9	Zn,Co-ZIF(75/25)	58.9	> 99
10	ZIF-67(Co)	55.4	> 99

<sup>a</sup> Экспериментальные условия: 24 ммоль ПО, 8 атм CO<sub>2</sub> (при загрузке), 0.85 ммоль катализатора, 0.85 ммоль [n-Bu<sub>4</sub>N]Br, 80 °C, 5 ч.

В разделе 4.3 описано исследование влияния структуры на активность ЦИК. Основные результаты приведены в Таблице 7. Хорошо видно, что выход ПК снижался в ряду:



Этот ряд объяснен несколькими причинами. В первую очередь, это могло быть связано с различием их строения (Таблица 1).

Структура ZIF-8 с цеолитной топологией содалита (SOD имеет большую полость (11.6 Å), соединенную между собой узкими каналами (3.4 Å). MAF-5 с топологией ANA (Analcime) имеет каналы (4.0 × 5.8 Å) и вытянутую эллипсоидальную полость (7.0 × 10.0 Å). В то же время MAF-6 с цеолитной топологией RHO имеет большую полость (около 18.7 Å) и каналы (около 7.6 Å). Более высокая разупорядоченность каркаса и меньший размер полости MAF-5 по сравнению с MAF-6 могут приводить к снижению доступности активных центров для реагентов и увеличению диффузионных ограничений. В целом, как видно из Рисунка 8, выход ПК линейно возрастает с увеличением размера канала, то есть с увеличением размера поры. Аналогичная тенденция наблюдалась и для реакции циклоконденсации CO<sub>2</sub> и стиролоксида (Рисунок 8).

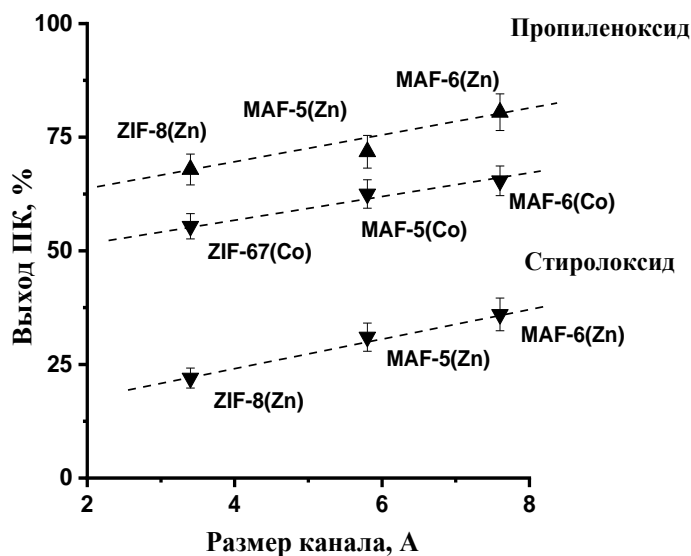


Рисунок 8 – Влияние размера каналов ЦИК на конверсию пропиленоксида и стиролоксида (Условия эксперимента (а): 17.8 ммоль пропиленоксида, 0.85 ммоль катализатора, 0.85 ммоль [H-Bu<sub>4</sub>N]Br, 0.8 МПа CO<sub>2</sub>, 80 °С, 5 ч); (б) 20 ммоль стиролоксида, 0.85 ммоль катализатора, 1.2 МПа CO<sub>2</sub>, 50 °С, 24 ч)

**Раздел 4.4** посвящен анализу эффективности изученных систем. Исследовано влияние размера кристаллов MAF-6 на их стабильность в ходе реакции. Данные СЭМ и химического анализа показали, что размер кристаллов влияет на их стабильность. Количество вымытого Zn<sup>2+</sup> из MAF-6(S) в ходе реакции было примерно в 3.5 раза больше (1.43 мас.%) по сравнению с MAF-6(L). Для образца MAF-6(L) наблюдалось механическое разрушение частиц в результате перемешивания, в то время как в случае MAF-6(S) с мелкими частицами имеют место и более глубокие повреждения кристаллов. Значительное количество удаленных из структуры ионов Zn<sup>2+</sup> в случае MAF-6(S) было связано с большим количеством дефектных мест, образованных Zn-L2 и Zn-L3 и свободными N-фрагментами, принадлежащими линкерам. С уменьшением размера кристаллов их количество возрастает и, соответственно, увеличивается количество выщелачиваемых Zn<sup>2+</sup> и 2-*e*Im полярными реагентами.

**В заключении четвертой главы** приводятся краткие результаты работы, посвященной изучению каталитических свойств ЦИК. Сделано предположение о том, что частицы меньшего размера способствуют эффективному массопереносу и диффузии, обеспечивая лучшее взаимодействие между реагентами и активными центрами, а также о возможности точной настройки химического состава, обеспечивающего эффективную степень контроля над каталитическим поведением этих каркасов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

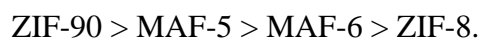
В результате проведенных исследований в рамках настоящей диссертационной работы были получены следующие результаты:

1. Впервые проведено комплексное исследование основных закономерностей каталитического действия цеолитоподобных имидазолатных каркасов с цеолитной топологией SOD, RHO и ANA на основе катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и линкеров (2-mIm, 2-eIm, Ica), содержащих имидазолатный фрагмент с различными функциональными группами в реакции синтеза циклических с использованием  $CO_2$ .

2. С применением оригинальных и оптимизированных литературных методик были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (электронная спектроскопия диффузного отражения, ИК спектроскопия, низкотемпературная адсорбция  $N_2$ , рентгенофазовый анализ) цеолитоподобные имидазолатные каркасы: ZIF-8, ZIF-67, MAF-5, MAF-6, ZIF-90 и смешанные Zn,Co-ZIF.

3. Показано, что размер частиц цеолитоподобных имидазолатных каркасов MAF-6 и ZIF-8 влияет на их текстурные и кислотно-основные свойства. С увеличением размера частиц удельная поверхность и доля микропор материалов возрастает, а количество активных центров снижается.

4. Впервые изучены основные свойства методом ИК спектроскопии с использованием  $CDCl_3$  в качестве молекулы зонда цеолитоподобных имидазолатных каркасов. Показано, что сила основных центров снижается в ряду:



5. Изучены каталитические свойства полученных цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и  $CO_2$ . Показано, что при давлении 0.8 МПа  $CO_2$ , 80 °С и в присутствии добавки  $[n-Bu_4N]Br$  реакция протекает с селективностью 99%.

6. Найдены общие закономерности в каталитическом поведении цеолитоподобных имидазолатных каркасов и установлены взаимосвязи между морфологией, строением и их физико-химическими и каталитическими свойствами:

- Установлено, что с уменьшением размера частиц активность материалов возрастает из-за увеличения количества активных центров. Максимальный выход пропиленкарбоната составляет 79.6 % за 5 ч в присутствии MAF-6 с размером частиц 190 нм.

- Замещение ионов  $Zn^{2+}$  на  $Co^{2+}$  в структуре ZIF-8 приводит к снижению активности из-за изменения структуры каркаса и природы активных центров.

- Установлено, что активность цеолитоподобных имидазолатных каркасов зависит от природы функциональной группы в структуре органического лиганда (-CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и -CHO) и размера канала.

### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Timofeeva, M.N., **Лукоянов, И.А.**, Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Bhadra, B.N., Jung, S.H. Zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and MAF-5 as highly efficient heterogeneous catalysts for synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – No. 58. – P. 10750-10758.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00655>

2. Timofeeva, M.N., **Лукоянов, И.А.**, Panchenko, Gerasimov, E.Yu., Biswa Nath Bhadra, Jung, S.H. Effect of MAF-6 crystal size on its physicochemical and catalytic properties in the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide // *Catalysts*. – 2021. Vol. 9. – No. 11.- P. 1061.

<https://doi.org/10.3390/catal11091061>

3. Тимофеева, М.Н., **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Джунг, С.Х. Влияние размерных эффектов на каталитические свойства цеолитоподобных имидазолатных каркасов // *Известия АН, серия химическая*. – 2022. – No. 4. – P. 599-612.

<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3458-6>

4. Timofeeva, M.N., **Лукоянов, И.А.**, Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Mel'gunov, M.S., Bhadra, B.N., Jung, S.H. Tuning the catalytic properties for cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide on zeolitic-imidazolate frameworks through variation of structure and chemical composition // *Molecular Catalysis*. – 2022. – No. 529. – P. 112530.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112530>

### Список докладов, сделанных на научных конференциях

1. Timofeeva, M.N., **Лукоянов, И.А.**, Panchenko, V.N., Jung, S.H. Investigation of physicochemical and catalytic properties of zeolitic imidazolate frameworks // International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019", 18-22 November 2019, Moscow, Russia

2. Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., **Лукоянов, И.А.**, Jung, S.H. Zinc zeolitic imidazolate frameworks as base catalysts: Tuning catalytic properties via variation of basicity and crystal size // 4th International Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology (BEEM2020), 6-9 September 2020, Songdo Convensia, Incheon, Korea

3. **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Герасимов, Е.Ю., Чен, С.Х., Тимофеева, М.Н. Цеолитоподобные имидазолатные каркасы MAF-6 и MAF-5 - новые каталитические системы для синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO<sub>2</sub>, // Всероссийская научно-практическая

конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», Пермь, Россия, 22-23 апреля 2021 г.

4. **Lukoyanov, I.A.**, Gerasimov, E.Yu., Panchenko, V.N., Shefer, K.I., Timofeeva, M.N., Jhung, S.H. Zn- and Co-zeolite imidazolate frameworks as effective catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Novosibirsk, Russia, May 16-19, 2021

5. Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Lukoyanov, I.A., Jhung, S.H. The effect of particle size of Zeolitic Imidazolate Frameworks on its catalytic properties // 2<sup>nd</sup> International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20-22 May 2021 from Budapest, Hungary, online event (oral presentation)

6. Тимофеева, М.Н., **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Герасимов, Е.Ю., Чен, С.Х. Структурно-размерные эффекты в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и СО<sub>2</sub> в присутствии цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021 г, г. Казань, Россия

7. **Лукоянов, И.А.**, Панченко, В.Н., Тимофеева, М.Н. Влияние структуры и химического состава на каталитические свойства цеолитоподобных Zn,Co-имидазолятных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из СО<sub>2</sub> и пропиленоксида // VI Школа молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы", 06-11 сент. 2022 г, г. Красноярск, Россия.

8. **Лукоянов, И.А.**, Тимофеева, М.Н., Панченко, В.Н., Шефер, К.И., Мельгунов, М.С. Синтез пропиленкарбоната из пропиленоксида и СО<sub>2</sub> в присутствии цеолитоподобных имидазолятных каркасов: эффект структуры и химического состава // X Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Россия, Томск, 25–28 апреля 2023 г, г. Томск, Россия.

**ЛУКОЯНОВ Иван Андреевич**

**Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза  
пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO<sub>2</sub>:  
исследование физико-химических и каталитических свойств**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 28.11.2023. Заказ № 66.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>