

ОТЗЫВ

официального оппонента Коваленко Константина Александровича
на диссертацию ЛУКОЯНОВА Ивана Андреевича

**«Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза
пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO₂: исследование физико-
химических и каталитических свойств»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа И.А. Лукоянова посвящена одной из современных областей материаловедения, связанной с исследованием металл-органических координационных полимеров (МОКП) как эффективных катализаторов важнейших процессов. С научной точки зрения целью работы является установление закономерностей между морфологией, строением, физико-химическими и каталитическими свойствами цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза циклических карбонатов.

Актуальность данного направления исследований обусловлена значительным интересом к изучению каталитических свойств различных МОКП. Возможность направленного дизайна структур, широкое разнообразие составов, постсинтетические и другие способы модификации открывают практически неограниченные перспективы для получения новых функциональных материалов, свойствами которых возможно управлять.

За счёт одновременного содержания в структуре МОКП как кислых, так и основных центров, данные соединения могут быть перспективными в создании кислотных, основных или бифункциональных катализаторов. Ежегодно публикуется огромное число работ, посвящённых каталитическим свойствам МОКП, но преобладающая их часть посвящена МОКП на основе ароматических поликарбоновых кислот. Значительно меньшее внимание уделяется соединениям, в составе которых присутствуют только N-донорные лиганды. К такому типу соединений относятся в частности цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ЦИК). Данный тип МОКП по структуре схож с цеолитами, однако каталитическая активность ЦИК часто превосходит активность цеолитов. Причины более высокой активности ЦИК по сравнению с цеолитами мало изучены. Таким образом, **актуальность** данной работы не вызывает сомнений.

Проведённые исследования и полученные результаты, включающие выявление взаимосвязи между условиями синтеза ЦИК, размером частиц, текстурными, кислотно-основными свойствами и каталитической активностью, систематические исследования влияния на физико-химические и каталитические свойства замещения катионов Zn^{2+} на Co^{2+} и функциональной группы в структуре линкера, а также продемонстрированная возможность прогнозирования каталитической активности ЦИК, позволяют рассматривать работу как комплексное исследование, содержащее значительную долю **научной новизны**.

Диссертационная работа И.А. Лукоянова изложена на 119 страницах (содержит 37 рисунков, 11 схем и 31 таблицу). Список цитируемой литературы включает 179 наименований и достаточно полно отражает успехи, достигнутые в данной области другими исследователями в последние годы.

Диссертационная работа Ивана Андреевича Лукоянова написана в традиционном стиле и состоит из *введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания результатов исследования и их обсуждение*, разделённое на две отдельные главы, *заклучения, выводов и списка литературы*.

Во *введении* автор обосновывает актуальность научного исследования и определяет цели и задачи работы.

В *литературном обзоре* приведен подробный анализ основных публикаций, относящихся к теме работы. Описаны структурные особенности ЦИК, их основные физико-химические свойства, подробно рассматриваются возможные методы синтеза, даётся краткая характеристика и особенности ЦИК, получаемых различными методами. Особое внимание автор уделяет в литературном обзоре характеристике активных центров: их природе (кислотные, основные, сильные, слабые), количеству, методам их исследования. Отдельный раздел в обзоре посвящён рассмотрению различных реакций, катализируемых ЦИК. В заключении к литературному обзору отмечается, что ЦИК обладают уникальным сочетанием текстурных и физико-химических свойства, которые могут быть настроены изменением химического состава, варьированием топологии или размеров частиц. Однако, факторы, позволяющие регулировать каталитические свойства ЦИК, изучены слабо. А рассмотренный в обзоре пример указывает на большой потенциал применения ЦИК в качестве катализаторов для получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO_2 .

Поэтому целью работы является установление основных закономерностей каталитического действия цеолитоподобных имидазолатных каркасов в реакции синтеза циклических карбонатов с использованием CO_2 .

Описание результатов исследований и их обсуждение представлено двумя отдельными главами: (1) закономерности влияния размера частиц и химического

состава ЦИК на их текстурные, физико-химические и каталитические свойства, (2) исследование каталитических свойства ЦИК. Последняя часть, безусловно, представляет собой «венец» работы и демонстрирует ее несомненную практическую значимость.

Полученные результаты изложены логично и последовательно, научные выводы сделаны на основе тщательного анализа данных различных методов и представляются **достоверными**. **Теоретическую и практическую значимость** работы составляют всестороннее исследование спектральными методами кислотно-основных свойств большого ряда ЦИК; демонстрация зависимости кислотно-основных свойств не только от химического состава и структуры, но и от размеров кристалла. Применённый системный подход к изучению физико-химических и каталитических свойств позволил сформулировать некоторые правила регулирования каталитической активности и получить представления о фундаментальных принципах, определяющих взаимосвязь «структура–свойство». Совокупность полученных данных можно использовать для прогнозирования каталитической активности не только ЦИК, но и композитов на их основе.

В диссертационной работе И.А. Лукоянова решён ряд важных **научных задач**, имеющих существенное значение для развития физической химии, материаловедения и *катализа*: анализ зависимости структуры, морфологии частиц и физико-химических свойств ЦИК от условий синтеза; исследование природы активных центров ЦИК спектральными методами; исследование каталитических свойств и установление взаимосвязей между морфологией, строением, физико-химическими и каталитическими свойствами ЦИК. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования, результаты опубликованы в рецензируемых журналах, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Диссертация И.А. Лукоянова, представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, оформлена в соответствии со всеми требованиями, предъявляемыми ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Текст диссертации содержит подробное описание разных аспектов работы, а автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно опубликованы в четырёх статьях в высокорейтинговых международных и отечественных журналах. Работа также прошла апробацию на конференциях различного уровня.

Работа производит положительное впечатление, все разделы диссертации взаимосвязаны и логично организованы. Текст диссертации написан хорошим языком, легко и с интересом читается, количество опечаток незначительное.

В результате изучения диссертационной работы возникают вопросы и замечания:

- 1 Вопрос об использованной терминологии. На странице 10 автор приводит классификацию **металл-органических** координационных полимеров, к которым в частности относит ковалентные органические каркасы и борорганические имидазолатные каркасы. Данные типы соединений не содержат металлов, поэтому их отнесение к металл-органическим координационным полимерам выглядит странным и неоправданным, несмотря на некоторую общность строения и свойств. Также отмечу, что общепринятой классификации МОКП на типы или группы на настоящий момент не существует, поэтому при выделении отдельных групп следовало бы указать классификационный признак.
- 2 На той же странице 10 автор указывает, что большинство МОКП являются высокопористыми соединениями с низкой кристалличностью, удельная поверхность варьируется от 500 до 5000 м²/г, а свободный объём от 55 до 91%. Очевидно, что представленные данные не соответствуют действительности. Формально к металл-органическим координационным полимерам относят огромное количество микропористых и непористых фаз (например, в результате взаимопрорастания каркасов друг в друга доступный объём даже потенциально пористого каркаса может уменьшиться до нуля). Известно большое число МОКП с удельной поверхностью менее 500 м²/г, а рекорд по максимальной площади поверхности МОКП превышает 10 000 м²/г. Также свободный объём в зависимости от состава и структуры МОКП может варьироваться в очень широких пределах, но всё же большинство МОКП обладают свободным объёмом до 50%. Свободный объём свыше 50% характерен для очень высоко пористых МОКП. Следовало дополнительно указать, что возможно указанные характеристики относятся к МОКП, интересным с точки зрения катализа.
- 3 Начиная со страницы 14 и далее по тексту работы, автор использует не вполне корректную структурную формулу имидазольного фрагмента, в котором химические связи к соседним атомам углерода проведены от атома водорода, а не азота. Подобная небрежность сохраняется и в применяемых аббревиатурах лигандов. Например, 2-mIm обозначает не только 2-метилимидазол C₄H₆N₂, как следует из подписи к таблице 2, но и анион 2-метилимидазолат C₄H₅N₂⁻ в формулах в той же таблице 2. Также стоит отметить, что столбец с химическими формулами в той же таблице 2 озаглавлен «молекулярная структура».
- 4 В экспериментальной части в таблицах 19 и 20 суммированы условия синтеза смешано металлических ЦИК и MAF-6. Было бы целесообразным

привести общую таблицу для всех синтезов для удобства сравнения условий (соотношение реагентов, растворитель).

- 5 На странице 80 приводится обсуждение изменения текстурных свойств с смешано металлических Zn,Co-ZIF, при замене металла удельная площадь поверхности возрастает с 1938 до 2058 м²/г. К сожалению, невозможно с достоверностью утверждать о тренде изменения удельной площади поверхности, поскольку разность величин не превышает ошибку её определения. Также в экспериментальной части отсутствует информация о деталях расчёта удельной площади поверхности, например, не указан диапазон давлений точек, выбранных для расчёта. В диссертации не приведены изотермы адсорбции (как первичные данные), что также не позволяет сделать вывод о корректности использования точки при $p/p_0 = 0,98$ для определения общего объёма пор. Из-за малого размера частиц при таком давлении может уже происходить конденсация адсорбата на внешней поверхности, что приводит к завышению значений пористости.
- 6 В главе 4 диссертации не приводятся данные о циклировании катализаторов, но указывается на возможность травления поверхности и её разрушения в каталитических условиях. На мой взгляд, представляет большой интерес повторное использование катализатора в нескольких каталитических циклах как для оценки сохранения свойств, так и для детального изучения возможных процессов деградации катализатора.
- 7 Остаётся не вполне понятным, на сколько возможно, согласно полученным экспериментальным данным, выделить отдельно влияние на каталитические свойства следующих факторов: морфология, количество и природа каталитических центров (ЛКЦ, ОЦ), дефектность и кристалличность, текстурные характеристики? Или все эти факторы являются вторичными, производными от более общего фактора — размер частиц ЦИК?
- 8 В выводе 6 указано, что замена Zn^{2+} на Co^{2+} в структуре ZIF-8 приводит к снижению активности в том числе из-за изменения структуры каркаса. Но ZIF-8 на основе цинка и ZIF-67 на основе кобальта являются изоструктурными аналогами, различия в их структурах незначительны.

Указанные выше замечания и вопросы носят частный характер и несколько не умаляют достоинств диссертационной работы, не снижают её значимости и общей положительной оценки.

Диссертационная работа И.А. Лукоянова является законченным научно-квалификационным исследованием; оценка актуальности, новизны, значимости, объёма и достоверности работы полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ,

предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук согласно пунктам 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции) и паспорту специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ» в пунктах: п. 2 Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования, п. 3 Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции. Высокая квалификация диссертанта не вызывает сомнений, а сам **Лукоянов Иван Андреевич безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.**

Кандидат химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия,
старший научный сотрудник
лаборатории металл–органических координационных
полимеров ФГБУН Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Коваленко Константин Александрович

05.02.2024 г.

Почтовый адрес: 630090 Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3
Телефон: +7(383)330-94-90
Электронная почта: k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Я, Коваленко Константин Александрович, согласен на обработку моих персональных данных.