

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации
Лукоянова Ивана Андреевича

«Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза
пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO_2 : исследование физико-химических и
каталитических свойств»

по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа Лукоянова И. А. посвящена выявлению взаимосвязи между физико-химическими характеристиками цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ЦИК) и их каталитическими свойствами в реакции присоединения диоксида углерода к пропиленоксиду с получением ценного пропиленкарбоната. Объекты исследования - структуры ЦИК - принадлежат к относительно новому классу нанопористых гибридных материалов - металл-органических каркасов (МОК), формируемых согласно принципам самосборки на основе неорганических и органических строительных блоков. Модульная природа МОК (и, соответственно, ЦИК) обеспечивает возможность тонкой настройки и адаптации их структурных, композиционных, морфологических и текстурных свойств под специфическую задачу (адсорбционную, каталитическую и т.д.) путем рационального подбора строительных блоков каркаса, т.е., ионов или малых кластеров металлов и полифункциональных органических молекул – линкеров. Топологии гибридных материалов ЦИК, каркас которых образован ионами переходных металлов и замещенными имидазолатными линкерами, подобна топологии неорганических цеолитов. Такое подобие способствует повышенной химической и термической стабильности этих гибридных носителей (определяемых в некоторых литературных источниках, как «органические цеолиты»), что расширяет область потенциального практического применения ЦИК.

Целью настоящего диссертационного исследования является определение влияния отличительных характеристик материалов ЦИК, таких как структурные, композиционные, морфологические и текстурные, на их каталитическое поведение в исследуемых реакциях. Выявление этих эффектов важно для понимания природы улучшения их активности и селективности в некоторых практически важных процессах, по сравнению с традиционными гетерогенными системами, прежде всего, с цеолитами.

Актуальность работы Лукоянова И.А. связана с разработкой и созданием эффективных катализаторов с прогнозируемыми функциональными свойствами для фиксации и трансформации диоксида углерода как универсального и исключительно доступного строительного блока C1 в продукты с добавленной стоимостью. Указанные процессы утилизации CO_2 соответствуют принципам стратегии устойчивого развития, а их реализация позволяет, в значительной степени, служить решению проблемы истощения не возобновляемых источников сырья.

Новизна диссертационного исследования Лукоянова И.А. выражается, прежде всего, в установлении взаимосвязей между методом синтеза материалов ЦИК, их

физико-химическими характеристиками, структурными, композиционными, морфологическими, текстурными и кислотно-основными и каталитическими свойствами в исследуемой реакции. Примером такой зависимости является влияние координационного центра, иона Co^{2+} или Zn^{2+} , на содержание дефектов в матрицах ЦИК вида MAF-6 и ZIF-8, и, вследствие этого, на их каталитическую активность. Выявленные закономерности вносят определенный вклад в создание гетерогенных каталитических систем на основе этих цеолитоподобных каркасов с контролируемыми функциональными свойствами.

Практическая ценность проведенного исследования обусловлена разработкой способов получения материалов MAF-6 и ZIF-8 с необходимым размером частиц, а также определением путей повышения активности и стабильности таких катализаторов в процессе синтеза пропиленкарбоната. Выполненное диссертационное исследование будет способствовать разработке и созданию усовершенствованных каталитических систем на основе МОК, включая материалы ЦИК.

Теоретическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе Лукоянова И.А., связана с выявлением фундаментальной взаимосвязи «Структура - активность» на примере цеолитоподобных имидазолатных каркасов MAF-6 и ZIF-8, что позволяет заложить основы рационального дизайна этих гетерогенных каталитических систем. Теоретическая значимость настоящего исследования выражается также в детальной физико-химической характеристизацией методами РФА, ИКС, ЭСДО, СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота синтезированных каталитических материалов на основе ЦИК.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в данной работе, не вызывает сомнения и связана с проведением исследований, лежащих в их основе, на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современного сертифицированного оборудования. Экспериментальные данные согласуются как между собой, так и с известными теоретическими и экспериментальными положениями других авторов, опубликованных для аналогичных объектов исследования. Помимо этого, научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе Лукоянова И.А. прошли апробацию в виде докладов, представленных автором на всероссийских и международных конференциях.

Результаты проведенного исследования полностью отражены в публикациях в российских и международных журналах (4 статьи), а также представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание, основные положения и результаты диссертационной работы.

По автореферату Лукоянова И.А. имеются следующие замечания

1. С 3. «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.» Стоило бы перечислить (привести примеры этих процессов) процессы. В высокотемпературных процессах, лежащих в основе нефтехимии, «классическими» катализаторами которых являются цеолиты, материалы ЦИК не могут применяться из-за сниженной стабильности в

гидротермальных условиях. Что в данном случае служит мерой каталитической активности? В каких аспектах наблюдается подобие структур ЦИК и цеолитов?

2. С. 5. «Для подтверждения их фазового и химического состава были использованы рентгенофазовый анализ». Каким образом химический состав образцов ЦИК был подтвержден методом РФА?

3. Таблица 2. Способ Дебая-Шеррера для расчета ОКР кристаллов является полуколичественным, и при использовании его для оценки размеров нанокристаллов наблюдаются большие погрешности, иногда до одного порядка.

4. Выводы. Спорным является заключение «Установлено, что с уменьшением размера частиц активность материалов возрастает из-за увеличения количества активных центров». Скорее, повышается доступность активных центров для реагентов.

5. В автореферате имеются неизбежные опечатки.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают высокую оценку диссертационной работы. Можно заключить, что диссертационная работа ««Цеолитоподобные имидазолатные каркасы как катализаторы синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO_2 : исследование физико-химических и каталитических свойств»» соответствует требованиям действующего Положения о порядке присуждения ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лукоянов Иван Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.14.4. Кинетика и катализ.

Исаева Вера Ильинична

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),
ведущий научный сотрудник
лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№ 14),
Федеральное государственное учреждение науки Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Тел: +7

e-mail:

<https://zioc.ru>

Я, Исаева Вера Ильинична, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела А. И. Лукоянова

05.02.2024 г.

Коршевец И.К.