

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

19.09.2023 №12103-65/2171.1-102

На №12104-76/б.н.-у.с. от 30.08.2023

Председателю диссертационного совета
24.1.092.02,

чл.-корр. РАН Лapidусу А.Л.

119991, г. Москва, Ленинский проспект,
47

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Дейко Григория Сергеевича на тему: «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Отзыв будет подготовлен в соответствии с требованиями и направлен в диссертационный совет в установленные сроки.

Приложение: сведения об организации – 2 стр.

Директор, чл.-корр. РАН



А.Л. Максимов

Исполнитель: Голубева Ю.М.
Тел. 84959544275
golubeva@ips.ac.ru

Сведения о ведущей организации

по диссертации Дейко Григория Сергеевича на тему: «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Полное наименование	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование	ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН (ИНХС РАН)
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Телефон	+7(495) 955-42-01
Адрес электронной почты	director@ips.ac.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.ips.ac.ru/
Название структурного подразделения, составляющего ОТЗЫВ	Лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Zotkin M.A., Alentiev D.A., Shorunov S.V., Sokolov S.E., Gavrilova N.N., Bermeshev M.V. Microporous polynorbornenes bearing carbocyclic substituents: Structure-property study // *Polymer*. 2023. V. 269. P. 125732. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125732>.
2. Alentiev D.A., Bermeshev M.V. Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives // *Polym. Rev.* 2021. V. 62. P. 400-437. 10.1080/15583724.2021.1933026.
3. Karpov G.O., Alentiev D.A., Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Lounev I.V., Gusev Y.A., Shantarovich V.P., Bermeshev M.V. Dielectric properties of addition and metathesis polynorbornenes with bulky side-substituents // *Polymer*. 2020. V. 203. P. 122759. 10.1016/j.polymer.2020.122759.
4. Alentiev D.A., Dzhaparidze D.M., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Kiseleva E.V., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Legkov S.A., Bondarenko G.N., Bermeshev M.V. Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1382.
5. Nazarov I.V., Khrychikova A.P., Medentseva E.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Yushkin A.A., Volkov A.V., Wozniak A.I., Petukhov D.I., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Ren X.-K., Bermeshev M.V. CO₂-selective vinyl-addition polymers from nadimides: Synthesis and performance for membrane gas separation

// J. Membr. Sci. 2023. V. 677. P. 121624.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121624>.

6. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Volkov A.V., Petukhov D.I., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // J. Membr. Sci. 2022. V. 641. P. 119848. 10.1016/j.memsci.2021.119848
7. M.V.Tsodikov, S.A.Nikolaev, A.V.Chistyakov, O.V.Bukhtenko, A.A.Fomkin. Formation of adsorbents from Fe-containing processing residues of lignin // Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 1387-1811, 10.1016/j.micromeso.2020.110089
8. Soldatov, A.P., . Mechanism of Hydrogen Adsorption in Graphene Nanostructures Synthesized in Membrane Pores and on Zeolites. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2019 (93), N 3, 494-500, 10.1134/S003602441903018X
9. Volnina, E.A., Kipnis, M.A., Khadziev, S.N., . Features of Butene-1 Adsorption on H-Beta Zeolite. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2019 (93), N 1, 177-180, 10.1134/S0036024419010321
10. S. V. Chuvikov, E. A. Berdonosova, A. Krautsou, J. V. Kostina, V. V. Minin, E. A. Ugolkovac and S. N. Klyamkin Peculiarities of high-pressure hydrogen adsorption on Pt catalyzed Cu-BTC metal-organic framework // Physical Chemistry Chemical Physics, 2021,23, 4277-4286, 10.1039/d0cp03900d
11. Chuprin, AS; Belova, SA; Bugaenko, MG; Vologzhanina, AV; Loktev, AS; Voloshin, YZ; Buznik, VM; Dedov, AG. Synthesis and Structure of a New Ruthenium(II) Clathrochelate and the Use of a Highly Porous Ceramic Material with an Immobilized Complex in the Oxidative Conversion of Methane. // KINETICS AND CATALYSIS, 2022 (63), N 1, 108-108. 10.1134/S0023158422010025

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук



А.Л. Максимов

«17» ноября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН на диссертационную работу Дейко Григория Сергеевича на тему «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия»

Природный газ является одним из основных источников легких углеводородов, представляющих огромный интерес для получения широкой серии олефинов. Ключевая проблема в процессах переработки природного газа – реализация эффективного выделения фракции C_{2+} . В частности, особый интерес вызывает процесс разделения смесей метана и этана, который оказывается ресурсо- и энергозатратным. Для решения данной проблемы было предложено, помимо традиционных подходов, несколько перспективных стратегий, например, мембранное газоразделение. Среди предложенных подходов разделение с использованием пористых материалов представляется наиболее перспективным с точки зрения как энергозатрат, так и эффективности самого процесса. В качестве адсорбентов для легких углеводородов в промышленности активно используют углеродные материалы, цеолиты, кремнеземы и пр. Вместе с тем, для большинства данных сорбентов величина адсорбции этана достигает равновесного значения уже при невысоких давлениях в отличие от адсорбции метана. Это негативно

сказывается на емкости и селективности таких адсорбентов в процессах разделения метана и этана. Поэтому разработка эффективных адсорбентов для разделения легких углеводородов является одной из актуальных задач современной физической химии. Перспективными сорбентами для решения данной проблемы являются металл-органические каркасы, в том числе, синтезированные и систематически изученные в диссертационной работе Дейко Г.С., благодаря широким возможностям варьирования их строения и высокой пористости.

Диссертационная работа Дейко Г.С. имеет классическую структуру и состоит из восьми глав: Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части, Обсуждения результатов (представлены в виде пяти разделов), Выводов, Благодарности, Списка опубликованных работ и Списка литературы. Работа изложена на 225 страницах, содержит 50 таблиц, 3 схемы и 118 рисунков, список цитируемой литературы включает 259 наименований.

Во *Введении* автор формулирует актуальность данного исследования, его научную новизну, цель и задачи работы, практическую значимость, методы исследования, а также личный вклад в выполненное исследование.

Обзор литературы посвящен основным методам синтеза МОК и областям их применения. Первоначально автор рассматривает переработку природного газа и подходы к разделению метана и этана. Далее представлена глава, описывающая концепцию МОК и ключевых параметров, определяющих функциональность МОК. В следующем разделе рассматриваются строение и методы синтеза МОК. Каждому методу синтеза посвящена отдельная подглава. Две следующие главы посвящены разработке композитов на основе МОК и созданию материалов на основе МОК для разделения газов. Всего автором проанализировано более двухсот пятидесяти литературных источников, охватывающих, главным образом, период за последние пятнадцать лет. В конце обзора представлено сравнение по различным классам адсорбентов, а также данные по адсорбции метана и этана, сделаны выводы о наиболее перспективных направлениях развития пористых материалов для разделения этана и метана.

Обсуждение результатов – основная часть диссертационного исследования посвящена систематическому исследованию сорбционных свойств металл-органических каркасов и материалов на их основе по отношению к метану и этану.

Работа включает в себя как синтез ранее неописанных металл-органических каркасов, так и глубокое и всесторонне исследование уже известных пористых материалов данного типа. В результате предложен новый эффективный подход к синтезу металл-органических каркасов с использованием ионных жидкостей (ИЖ) и СВЧ-активации, синтезированы ранее неизвестные металл-органические каркасы на основе Ca^{2+} и кислот H_4tcm и H_3cbzac , получены и изучены композиты на основе металл-органических каркасов различной природы. Украшением работы является установление ценных взаимосвязей «структура-адсорбционные свойства».

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы. В методиках синтеза приводятся все необходимые детали экспериментов и исчерпывающие данные по идентификации продуктов реакций с применением современных физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ. Все разработанные методы представляются достаточно простыми и надежными для воспроизведения и наработки продуктов с целью дальнейшего исследования их свойств, в том числе, изучения микроструктуры и пористой структуры. Полученные в работе металл-органические каркасы изучены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, для них проведена оценка сорбционной емкости по метану и этану в диапазоне давлений от 1 атм до 50 атм.

Выводы в заключении работы полностью подтверждают основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

Список литературы оформлен по правилам и содержит 259 наименований литературных источников.

Достоверность представленных в работе результатов обеспечивалась за счет использования сертифицированного научного оборудования и применения комплекса современных физико-химических методов анализа для установления строения и исследования свойств полученных соединений (ЯМР спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, и др.).

Собственные труды автора представлены в 7 статьях в журналах из перечня ВАК Министерства образования и науки РФ. Основные результаты научного исследования достаточно хорошо апробированы и докладывались на всероссийской

и международной конференциях. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации, он логично структурирован и содержит всю необходимую информацию.

Научная новизна диссертационной работы Дейко Г.С. включает следующие основные результаты:

1. Разработан новый подход к синтезу материалов HKUST-1 с контролируемым размером частиц с использованием СВЧ-активации и ионных жидкостей в качестве реакционной среды. Показана принципиальная возможность контроля размера получаемых данным методом кристаллитов HKUST-1 в нанодиапазоне, а также продемонстрирована возможность повторного использования ионных жидкостей в качестве растворителей в таких синтезах.
2. Детально изучено влияние как органического, так и неорганического структурного блока металл-органических каркасов на адсорбционные свойства. Показано, что введение ионов Co^{2+} вместо Zn^{2+} в структуру ZIF приводит росту адсорбционной емкости по метану и этану.
3. Получены новые металл-органические каркасы на основе Ca^{2+} и кислот H_4tcm и H_3cbzac , структура которых установлена методом PCA. Исследована пористая структура и сорбционная емкость данных металл-органических каркасов после термообработки в вакууме.
4. Показано, что композиты на основе частиц HKUST-1 и пористых кремнеземов обладают заметно более высокими IAST селективностями по сравнению с исходными кремнеземами.
5. Введение «гостевых» молекул каликсаренов с сульфо-группами в матрицу $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ позволяет одновременно увеличивать сорбционную емкость по этану и идеальную селективность разделения смесей метана и этана.
6. Проведено систематическое изучение различных металл-органических каркасов в процессах селективной адсорбции метана и этана, что позволило установить ценные закономерности «структура-адсорбционные свойства». Показано, что селективность изученных металл-органических каркасов определяется, главным образом, их химическим составом, а для достижения

большей емкости предпочтительным является получение и использование микропористых металл-органических каркасов.

Работа Г.С. Дейко, посвящённая разработке новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа и систематическому изучению сорбционных свойств разработанных адсорбентов, полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия».

В работе отсутствуют серьезные недостатки, однако следующие вопросы, носящие в большей степени дискуссионный, методический характер, все же возникли:

1. Меньший размер частиц образцов HKUST-1 в случае синтеза в среде ИЖ автор объясняет ингибированием роста кристаллов за счет взаимодействия ИЖ с центрами кристаллизации HKUST-1. Выходы образцов HKUST-1, полученных в разных средах (ИЖ, ДМФА-вода и др.), близки и варьируются в пределах 40-89%. Не может ли быть связан сниженный размер частиц образцов HKUST-1, синтезированных в ИЖ, с большим количеством центров кристаллизации?
2. В результате исследования влияния различных факторов на сорбционную емкость материалов HKUST-1 установлено, что одним из факторов, определяющих емкость, является размер кристаллов. Пробовал ли диссертант получить и исследовать сорбционные свойства образцов HKUST-1 характеризующиеся одинаковыми (близкими) удельными поверхностями и объемом пор, но разным размером кристаллов?
3. Замена ионов Zn^{2+} на ионы Co^{2+} в структуре ZIF приводит к росту адсорбционной емкости по метану и этану. Использовался ли данный результат в дизайне и последующем синтезе новых металл-органических каркасов?
4. Селективность сорбции (разделения) метана и этана для изученных металл-органических каркасов определяется их химическим составом. Возможно ли увеличение селективности сорбции для металл-органических каркасов за счет введения алкильных групп (например, этильных), имеющих схожее строение с молекулами этана, в органические фрагменты таких материалов?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и не снижают общего положительного впечатления от данной работы, выполненной тщательно и на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Таким образом, представленная на рассмотрение диссертация Г.С. Дейко является законченной квалификационной работой, характеризующейся целостностью и внутренним единством. Диссертация полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями Постановления Правительства РФ от 26 октября 2023 года № 1786), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Дейко Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовил заместитель директора по научной работе ИНХС РАН, д.х.н., доцент Бермешев Максим Владимирович.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании секции «Физика, химическая физика, физическая и коллоидная химия» Ученого совета ИНХС РАН от 15 ноября 2023 г. протокол заседания №6 от «15» ноября 2023 г.

На обработку персональных данных согласен.

Бермешев Максим Владимирович



«17» ноября 2023 г.

E-mail: bmv@ips.ac.ru, тел.: +7(495) 647-59-27.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: director@ips.ac.ru; тел.: 8 (495) 955-42-01. Сайт организации: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись доктора химических наук, заместителя директора по научной работе Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костина

МП

«17» ноября 2023 г.