

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02**  
**СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА**  
**ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ**  
**АКАДЕМИИ НАУК**  
**ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**  
**КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 05.12.2023 г. № 11

О присуждении Дейко Григорию Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа» по специальности 1.4.4 физическая химия принята к защите 30 августа 2023 г., протокол № 07, диссертационным советом 24.1.092.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). Диссертационный совет создан в соответствии с приказом ВАК №105/нк от 11.04.2012 (о создании совета) и № 516 от 26 мая 2017 года (о внесении изменений в составы советов). Состав диссертационного совета Д 002.222.02 утвержден в количестве 22 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России № 59 от 25.02.2009 г. Переименован в 24.01.092.02 в соответствии с номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной приказом № 118 от 24 февраля 2021 года.

Соискатель Дейко Григорий Сергеевич 1994 года рождения. В 2018 г окончил специалитет федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский

государственный университет имени М. В. Ломоносова» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», диплом с отличием ААК 2602525. В 2022 г окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) г. Москва, диплом № 107705 000151. В настоящее время работает инженером-исследователем в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

**Диссертация выполнена** в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

**Научный руководитель** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории №14 Исаева Вера Ильинична, федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

**Официальные оппоненты:**

**Фомкин Анатолий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

**Алехина Марина Борисовна**, доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева"

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

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

(ИНХС РАН), в своем **положительном заключении**, подписанном директором ИНХС РАН член-корреспондентом РАН, доктором химических наук Максимовым А.Л. (диссертационная работа и отзыв рассмотрены и обсуждены на заседании ученого совета ИНХС РАН 15 ноября 2023 года (протокол №6)) **указали**, что диссертационная работа Дейко Григория Сергеевич выполнена на актуальную тему, является завершенной научно-квалификационной работой, по критериям научной новизны, практической значимости полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 физическая химия.

Соискатель имеет **9 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **7 статей** – в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science (из них 2 – в журналах с индексом научного цитирования Q1, 2 – с индексом научного цитирования Q2) и **2 тезиса докладов** на отечественных и международных конференциях.

В диссертационной работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. **Deyko G. S., Isaeva V. I., Kustov L. M., New Molecular Sieve Materials: Composites Based on Metal–Organic Frameworks and Ionic Liquids // Petroleum Chemistry. — 2019. — №59 — P.770-787.**
2. **Дейко Г. С., В. И. Исаева, Л. М. Кустов, А. Л. Тарасов. Гидроаминирование фенилацетилена на золотосодержащих каталитических системах, нанесенных на подложки,**

модифицированные ионными жидкостями, в условиях СВЧ-активации // Ж. Физ. Хим. — 2021. — №93. — С.414-417.

3. **Deyko G. S.**, Isaeva V. I., Papathanasiou K., Chernyshev V. V., Glukhov L. M., Bisht K. K., Tkachenko O. P., Savilov S. V., Davshan N. A., Kustov L. M. Hydroamination of Phenylacetylene with Aniline over Gold Nanoparticles Embedded in the Boron Imidazolate Framework BIF-66 and Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 // ACS Applied Mat. & Int. — 2021. — №13. — P.59803-59819.
4. **Deyko G. S.**, Abramenko N., Abkhalimov E., Isaeva V. I., Pelgunova L., Krysanov E., Kustov L. M. Acute Toxicity of Cu-MOF Nanoparticles (nanoHKUST-1) towards Embryos and Adult Zebrafish // Int. J. Molec. Sci. — 2021. — №22. — P.5568-5579.
5. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Adsorption of Methane and Ethane on HKUST-1 Metal Organic Framework and Mesoporous Silica Composites // Mend. Comm. — 2023. — №33. — P.817-820.
6. **Deyko G. S.**, Glukhov L. M., Isaeva V. I., Vergun V. V., Archipov A. A., Tkachenko O. P., Nissenbaum V. D., Chernyshev V. V., Kapustin G. I., Kustov L. M. Modifying HKUST-1 Crystals for Selective Ethane Adsorption Using Ionic Liquids as Synthesis Media // Crystals. — 2022. — №12. — P.279-295.
7. **Дейко Г. С.**, Кравцов Л. А., Давшан Н. А., Исаева В. И., Кустов Л. М. Сорбция ионов свинца на композитах на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция // Журн. Физ. Хим. — 2022. — №96. — С.1180-1187.

На автореферат поступило **7 положительных отзывов**.

В них отмечены актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы. Отзывы прислали: 1) д.х.н., ведущий научный сотрудник федерального государственного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского

отделения Российской академии наук» Гордеева Л. Г.; 2) д.х.н., профессор химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова Клямкин С. Н. 3) к.х.н., старший научный сотрудник отдела механизмов каталитических реакций «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Максимчук Н. В.; 4) к.х.н., доцент, старший научный сотрудник «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Панченко В. Н.; 5) к.х.н., ведущий научный сотрудник отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Бельская О. Б.; 6) к.х.н., старший научный сотрудник «Федеральное государственное унитарное предприятие Российский Федеральный Ядерный Центр Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е. И. Забабахина» Горобинский Л.В.; 7) д.х.н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ Зломанов В. П.

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается их компетентностью в области кинетики и катализа, наличием значительного количества публикаций по данной тематике; **ведущей организации** – широкой известностью своими научными достижениями в области гетерогенного катализа и физической химии.

В дискуссии приняли участие:

д.х.н. О.Л. Елисеев (заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода № 40), д.х.н., проф. М.В. Цодиков (заведующий лабораторией № 12 "Каталитические нанотехнологии" ИНХС им. А.В. Топчиева), д.х.н. М. Д. Веденяпина (руководитель группы жидкофазных

каталитических и электрокаталитических процессов № 34 ИОХ РАН), д.х.н. В.И. Богдан (заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), к.х.н. Е. А. Редина (старший научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 ИОХ РАН), д.х.н. проф. А. Ю. Стахеев (заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами №35 ИОХ РАН), д.х.н. проф. В. П. Зломанов (профессор по кафедре неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова).

### **ПОСТАНОВИЛИ:**

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

#### **Разработаны:**

– Новый подход к получению выбранных материалов на основе металл-органических каркасов (МОК), основанный на СВЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении. Показано, что предложенный СВЧ-метод может быть масштабирован как минимум в 20 раз для получения образцов HKUST-1 в количестве до 20 г.

– Новые металл-органические каркасы -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  на основе впервые полученной 9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты ( $\text{H}_3\text{cbzac}$ ), а также новый каркас  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  на основе 4,4'-((2,2-бис((4-карбоксифеноксид)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))дипбензойной кислоты ( $\text{H}_4\text{tcm}$ ).

**установлено**, что метод синтеза, сочетающий применение СВЧ-активации реакционной массы и ионных жидкостей (ИЖ) в качестве реакционной среды, позволяет существенно уменьшить размер частиц (от 8-25 мкм до 200-800 нм) МОК и сократить время синтеза (от 30 мин до 5 мин).

**показано**, что ИЖ остаются стабильными в условиях СВЧ-синтеза и могут быть повторно использованы в качестве растворителя при проведении данной реакции. Образцы каркаса HKUST-1, синтезированные в оптимизированных условиях, демонстрируют емкость по метану и этану, которая на ~ 25% превышает емкость аналогичных материалов HKUST-1, приготовленного по литературным методикам;

**обнаружено** влияние состава неорганического и органического структурного блока в составе МОК на примере материалов ZIF и MIL на адсорбцию метана и этана;

**исследованы** новые металл-органические каркасы  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$  и  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$  в процессах адсорбции метана и этана;

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

Показано, что микропористые адсорбенты МОК являются предпочтительными при разделении метана и этана, благодаря их существенно более высокой емкости по сравнению с мезопористыми носителями, вследствие реализации эффекта «соразмерности». Показано, что селективность исследуемых носителей определяется исключительно их химическим составом.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:**

- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ);
- рентгеноструктурный анализ (РСА);
- рентгенофазовый анализ (РФА);
- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS);
- низкотемпературная адсорбция азота

**Изложены** условия оптимизированных методик синтеза широкого спектра металл-органических каркасов – селективных адсорбентов этана.

**Изучена** взаимосвязь между адсорбционными свойствами и физико-химическими характеристиками материалов МОК.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- **разработаны и внедрены** в лабораторную практику методики синтеза как известных структур МОК, так и новых каркасов на основе ионов кальция;
- **синтезированы** новые структуры МОК на основе катионов кальция и поликарбоксилатных органических линкеров;

— **представлены** новые гибридные адсорбенты на основе матриц МОК, содержащие введенные молекулы каликс[4]аренов, которые обладают повышенной селективностью адсорбции этана по сравнению с исходным носителем.

— **определены** перспективы использования полученных гибридных материалов на основе МОК в процессах адсорбции метана и этана;

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных органических веществ проводился на сертифицированном оборудовании методом ЯМР. Синтезированные адсорбенты были исследованы с использованием комплекса современных физико-химических методов: РФА, РСА, ПЭМ и СЭМ.

**Теоретическая интерпретация** полученных экспериментальных данных по адсорбции метана и этана согласуется с известными литературными данными по физико-химическому исследованию материалов МОК.

**Идея базируется** на комплексном анализе и систематизации имеющихся в научной литературе данных по синтезу МОК и методах улучшения их емкости и селективности в процессах адсорбции метана и этана.

**Использовано** сравнение методов синтеза представительного набора металл-органических каркасов, разработанных при выполнении диссертационного исследования, а также опубликованных ранее в мировой литературе.

**Установлено**, что емкость полученных в работе материалов HKUST-1 заметно превосходит известные в литературе данные, а селективность адсорбентов на основе каркасов MIL-53 превосходит селективность носителей, известных из литературы.

**Использованы** современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), полные тексты опубликованных статей.



**Личный вклад соискателя состоит в** поиске, анализе и обобщении научной информации по синтезу и применению адсорбентов МОК в процессах адсорбции метана и этана.

Соискатель принимал участие в постановке цели и планировании исследования, самостоятельно синтезировал образцы МОК, проводил адсорбционные эксперименты, обрабатывал полученные экспериментальные данные, принимала участие в интерпретации полученных данных физико-химических методов анализа, представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Наряду с указанным, автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

**Диссертация охватывает** основные вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Опубликованные работы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

**Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая важное значение для современной физической химии, а именно: разработаны новые подходы к синтезу МОК с применением СВЧ-активации и ионных жидкостей в качестве растворителя, а также исследованы закономерности «структура-свойства» широкого круга металл-органических каркасов в процессах адсорбции метана и этана.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить **Дейко Григорию Сергеевичу** учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.4 – физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 14, против присуждения учёной степени 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета д.х.н., проф.

А.Ю. Стахеев

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

05 декабря 2023 г.

Е.А. Редина

Подписи А.Ю. Стахеева и Е.А.Рединой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец