

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –

проректор по научно-исследовательской  
работе

доктор технических наук, доцент

А.Б. Прокофьев



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева»

Диссертация «Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров» по специальности 02.00.04 – Физическая химия, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполнена Головым Андреем Анатольевичем на кафедре физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет).

Голов Андрей Анатольевич, 1990 года рождения, в 2014 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет»<sup>1</sup> по специальности «Химия».

В период подготовки диссертации соискатель Голов А. А. с 2014 г. по 2018 г. обучался в очной аспирантуре федерального государственного автономного

---

<sup>1</sup> На основании приказа Министерства образования и науки РФ № 608 от 22 июня 2015г. федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет» реорганизован в форме присоединения к федеральному государственному автономному образовательному учреждению высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)».

На основании приказа Министерства образования и науки РФ № 379 от 6 апреля 2016 г. федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)» переименован в федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» (сокращённое название – Самарский университет).

образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева». В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Межвузовского научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) при Самарском университете.

Справка № 26 о сроках обучения в аспирантуре и сдаче кандидатских экзаменов выдана 11 марта 2019 г. федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Блатов Владислав Анатольевич, директор Межвузовского научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет».

По результатам рассмотрения диссертации Голова А. А. на тему «Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, на расширенном заседании кафедры физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», протокол № 9 от 11 апреля 2019 г., принято следующее заключение.

**Актуальность работы.** Микропористые (с диаметром пор менее 20Å) кристаллические вещества образуют обширный класс, представленный неорганическими, органическими и гибридными (металл-органическими) соединениями. Материалы на их основе имеют широкое промышленное применение. В частности, цеолиты активно используются как сорбенты и основа для катализаторов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Ковалентно-органические каркасы и металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными катализаторами, газовыми контейнерами, молекулярными ситами и химическими датчиками.

Главной отличительной особенностью указанных материалов является развитая система внутрискелетных полостей и каналов («свободное пространство»), определяющая их сорбционные и каталитические свойства. Таким образом, для успешного прогнозирования данных свойств, а также направленного поиска и дизайна новых функциональных микропористых материалов необходима информация о геометрии и топологии свободного пространства в их структурах.

Одной из современных методик направленного поиска материалов является скрининг большого числа известных или гипотетических структур (анализ «биг-дата»). Современные подходы к проектированию кристаллических веществ позволяют создавать базы данных, содержащие сотни тысяч структур. Как правило,

дизайн структур производится посредством выбора многоатомных строительных единиц (СЕ) и топологических мотивов их связывания. Однако в настоящее время отсутствует полная и структурированная информация по СЕ микропористых кристаллических веществ. Кроме того, не проводился систематический поиск корреляций между составом, геометрико-топологическими свойствами и характеристиками свободного пространства структур микропористых материалов. Это существенно ограничивает возможности их направленного поиска и дизайна.

В связи с этим **целью данной работы** являлось установление взаимосвязей между геометрическими и топологическими параметрами систем полостей и каналов, структурными особенностями и сорбционными свойствами известных и гипотетических микропористых кристаллических материалов (цеолитов, каркасных металл-органических координационных полимеров, а также 3-периодических аллотропов углерода, полученных методами математического моделирования).

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

— разработка универсального метода расчёта геометрико-топологических характеристик полостей и каналов в структурах кристаллических веществ;

— разработка и программная реализация универсального метода поиска внутрискруктурных систем каналов, доступных для заданной молекулы-зонда;

— расчёт геометрико-топологических параметров систем полостей и каналов в известных структурах цеолитов, каркасных МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода;

— разработка и программная реализация универсального метода декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы;

— установление взаимосвязей между сорбционными свойствами микропористых материалов (цеолитов, МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода) и геометрико-топологическими параметрами систем полостей и каналов в их структуре;

— классификация и создание базы данных СЕ и способов их связывания в каркасных МОКП.

**Основные научные результаты и положения**, выносимые на защиту:

— систематика геометрических и топологических характеристик полостей и каналов в структурах 13725 каркасных МОКП, 239 цеолитах и 522 3-периодических аллотропах углерода;

— взаимосвязи между сорбционными и геометрико-топологическими структурными свойствами цеолитов, МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода;

— систематика 5286 металл-содержащих и 2892 органических строительных единиц, полученных декомпозицией 8755 структур каркасных МОКП;

— методика расчета геометрических параметров отдельных внутрискелетных полостей и её приложение для направленного поиска структуро-направляющих агентов (СНА) с целью синтеза цеолитов с заданной топологией каркаса на примере структуры гипотетического цеолита ISC-2;

— новый универсальный метод расчёта геометрических и топологических характеристик систем полостей и каналов в структурах кристаллических веществ;

— новый универсальный метод декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы.

**Научная новизна** работы заключается в том, что впервые проведена наиболее полная систематика характеристик свободного пространства структур каркасных МОКП, цеолитов и 3-периодических аллотропов углерода. Построена наиболее полная база данных СЕ каркасных МОКП. Разработаны универсальные методы анализа свободного пространства в кристаллических структурах, поиска СНА для синтеза цеолитных каркасов с заданной топологией, декомпозиции структур на строительные единицы. Найдены взаимосвязи между сорбционными и геометрико-топологическими структурными свойствами пористых веществ.

**Практическая значимость.** Рассчитанные нами геометрические параметры полостей и каналов в структурах ряда цеолитов внесены в базу данных PDF4+ Международного центра по дифракционным данным (ICDD, <http://www.icdd.com/>). Разработанные методы расчёта геометрических параметров систем полостей и каналов и отдельных внутрискелетных полостей делают возможным направленный поиск СНА для синтеза цеолитов с заданной топологией, а также поиск новых ион-проводящих кристаллических веществ. Созданная база данных по геометрико-топологическим характеристикам полостей и каналов кристаллических структур и найденные взаимосвязи данных величин с сорбционными свойствами могут быть использованы для направленного поиска новых сорбентов. Созданная база данных СЕ каркасных МОКП позволяет проводить дизайн новых пористых материалов.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов определяется математической строгостью использованных алгоритмов, а также согласием с экспериментальными данными и исследованиями других авторов.

Результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции «Наука будущего» (Россия, Санкт-Петербург, 2014), всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» (Россия, Самара, 2015), 29-ом европейском собрании кристаллографов (Хорватия, Ровинь, 2016), II международной конференции «Наука будущего» (Россия, Казань, 2016), 13 международной конференции «Современные углеродные нано-структуры» (Россия, Санкт-Петербург, 2017), XI Европейской конференции по теоретической и расчётной химии (Испания, Барселона, 2017).

**Личный вклад автора** заключался в поиске и анализе литературных данных, создании алгоритмов и написании программ расчёта геометрико-

топологических характеристик свободного пространства в кристаллических материалах и декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы, разработке методики поиска США для синтеза цеолитных каркасов, применении разработанных алгоритмов к выборкам пористых кристаллических структур, а также анализе и систематизации полученных результатов. Создание базы данных по 3-периодическим аллотропам углерода проводилось при участии к.ф.-м.н. Кабанова А. А. и профессора Миланского государственного университета Прозерпио Д. М. Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

**Полнота опубликования результатов.** Соискатель имеет по теме диссертации 17 работ, из них 8 опубликованы в рецензируемых научных изданиях (7 – в изданиях, входящих в базу Scopus; 8 – в изданиях, входящих в перечень, рекомендованный ВАК Минобрнауки России), 6 работ опубликованы в сборниках научных трудов, материалах международных и всероссийских конференций, а также 3 свидетельства о государственной регистрации баз данных.

Общий объем публикаций 5 печатных листов, объем принадлежащего соискателю опубликованного по теме диссертации материала составляет 3 печатных листа.

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

В диссертации отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем учёной степени в соавторстве, без ссылок на соавторов.

### **Решение о рекомендации работы к защите**

Диссертационная работа Голова А.А. является фундаментальным исследованием, выполненным на современном научно-методическом уровне, что позволило закрыть ряд имевшихся пробелов в области микропористых кристаллических сорбентов. Диссертация написана четким языком, хорошо оформлена, она полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертационная работа «Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров» Голова Андрея Анатольевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.**

Заключение принято на заседании кафедры физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева». Присутствовало на заседании 16 чел., в том числе 4 человека без ученой степени. В голосовании участвовали 12 человек,

имеющих ученую степень (3 доктора и 9 кандидатов химических наук).

Результаты голосования: «за» – 12 (двенадцать) чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 9 от 11 апреля 2019 г.

Зав. кафедрой физической химии и  
хроматографии,  
доктор химических наук, профессор



Онучак Людмила Артёмовна