

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ларионова Кирилла Павловича: «Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их катализитическими свойствами в реакциях селективного жидкофазного окисления»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

1.4.14. Кинетика и катализ

Создание новых эффективных и экологически безопасных подходов (и в частности - катализаторов) к селективному окислению органических соединений входит в число приоритетных направлений развития катализитической науки. В контексте разработки новых гетерогенных катализаторов для процессов селективного жидкофазного окисления значительное внимание исследователей привлекают современные пористые материалы – трёхмерные металл-органические координационные полимеры, имеющие регулярную пористую структуру и высокую удельную поверхность, обладающие достаточной гидролитической стабильностью и предоставляющие широкие возможности по управлению их свойствами путём варьирования условий их приготовления и постсинтетической модификации.

В этой связи диссертационная работа К. П. Ларионова, посвящённая исследованию каталитической активности Zr-содержащих координационных полимеров в реакциях селективного жидкофазного окисления, является **весьма актуальной**. По мнению оппонента, основным элементом новизны данной работы является применение методов машинного обучения для создания системы практических рекомендаций к синтезу цирконийсодержащих МОКП типа UiO-66. Созданная и обученная модель, вобравшая в себя имеющийся в литературе экспериментальный материал (о 267 образцах) показала хорошую предсказательную способность и была использована в работе для приготовления образцов с выборочно заданными свойствами при сохранении прочих характеристик. Так, оказалось возможно синтезировать образцы с частицами одинакового размера, но различным содержанием основных групп Zr-OH, либо с одинаковым содержанием основных групп, но разным размером частиц, либо с одинаковыми первым и вторым параметрами, но с разной общей дефектностью и т.д. (см. например Табл. 11). Эти возможности были в полной мере использованы на следующем этапе работы для установления закономерностей каталитического действия UiO-66 в реакциях селективного окисления различных субстратов пероксидом водорода. Направленный синтез UiO-66 с варьируемыми характеристиками позволил также установить вклад

микроскопической диффузии внутри пор МОКП, обусловленной различным содержанием терефталатных молекул-линкеров, в наблюдаемую скорость каталитической реакции.

Такой подход демонстрирует значительную **научную новизну**. В целом можно констатировать, что выбор и основных объектов исследования, и подходов к работе лежит в русле наиболее актуальных направлений развития современной химии и наук о материалах.

Хотелось бы также отметить разработанный в диссертации метод определения содержания каталитически активных основных центров в UiO-66, основанный на адсорбции изомасляной кислоты из жидкой фазы, показавший высокую достоверность и способный найти применение для характеризации других МОКП.

С точки зрения **актуальности и научной новизны**, а также объёма и **значимости** проведённых исследований для гетерогенного катализа и катализа на МОКП в частности, диссертационная работа К. П. Ларионова выглядит очень достойно. Текст диссертации состоит из списка сокращений, введения, пяти глав, выводов, благодарностей, списка литературы и приложений. Работа изложена на 124 страницах, содержит 50 рисунков, 5 схемы, 14 таблиц. Список цитируемой литературы включает 176 наименований. Отмечу очень уместные и удачно сформулированы краткие заключения к каждой главе.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу литературных данных по методам синтеза и характеризации цирконийсодержащих МОКП, рассмотрению их каталитических свойств. Кроме того, изложено краткое введение в методы машинного обучения и применения их для решения основных типов задач регрессии, в том числе – для применений, связанных с исследованием металл-органических каркасов. В целом, литературный обзор даёт вполне ясное представление о предмете диссертационного исследования.

Вторая глава диссертации является экспериментальной частью, в которой описываются применённые в работе расчётные методы, приборы и реагенты, экспериментальные методики синтеза используемых в работе образцов МОКП и их характеризации, проведения модельных каталитических экспериментов, а также разработанная в ходе диссертационного исследования методика определения содержания поверхностных основных центров с помощью жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты. Экспериментальная часть даёт необходимую информацию об используемых в работе экспериментальных методах и подходах.

В третьей главе описывается проделанная автором работа по поиску и систематизации литературных данных по синтезу и свойствам Zr-МОКП UiO-66, построению и обучению расчётной модели и интерпретации выдаваемых моделью

результатов. Делается вывод о том, что использование ML-методов позволяет перейти от качественных закономерностей к количественному предсказанию свойств UiO-66.

Четвёртая глава посвящена описанию выполненных работ по направленному синтезу нескольких серий образцов UiO-66, отличающихся одной значимой характеристикой (размер частиц, содержание Zr-OH основных центров, общая дефектность) при сохранении либо малом варьировании прочих характеристик. Излагаются результаты определения содержания Zr-OH в синтезированных образцах разработанным методом с помощью жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты, проводится сравнение с другими методами.

В пятой главе излагаются результаты исследования факторов, определяющих каталитическую активность UiO-66 в жидкофазном селективном окислении метилфенилсульфида и алkenов. В этой главе, самой «кинетической и каталитической» из всех, автору удалось не только разграничить влияние различных факторов (внутренняя диффузия, число активных центров) на наблюдаемую скорость каталитической реакции, но и убедительно показать, что роль активных центров играют основные Zr-OH центры: с одной стороны, наблюдаемая скорость реакции в отсутствие диффузионных ограничений линейно коррелировала с определённым содержанием основных центров, а с другой - «травление» основных центров 1 эквивалентом HClO_4 приводило к ингибированию каталитической реакции.

Новизна полученных результатов заключается в том, что соискателем с использованием методов машинного обучения разработана система количественных рекомендаций для направленного синтеза Zr-МОКП структурного типа UiO-66. Эта система была использована для синтеза серий образцов UiO-66, в которых независимо варьируется размер частиц и дефектность, что позволяет разделить влияние этих факторов на наблюдаемую скорость каталитического окисления. Предложен новый метод количественного определения основных центров Zr-OH, показавший высокую достоверность; получены убедительные свидетельства в пользу того, что именно они играют роль каталитически активных центров. Полученные данные обладают высокой **теоретической значимостью** для химии МОКП и гетерогенного окислительного катализа. Предложенные подходы к разработке предсказательных моделей на основе машинного обучения могут представлять **практическую ценность** – применяться для синтеза МОКП с произвольно варьируемыми свойствами.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации К. П. Ларионова, обеспечена большим объёмом непротиворечивого экспериментального материала, квалифицированным использованием расчётных и физико-химических методов, апробацией результатов работы на ряде профильных

научных мероприятий. Выводы в достаточной мере **отражают основное содержание** работы. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

Вместе с тем, имеется ряд замечаний к тексту диссертации.

1. Название работы сформулировано слишком широко в части описания основных объектов исследования. Возможно, более корректно было бы вместо «Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров» указать конкретно «координационных полимеров UiO-66».
2. Замечание к литературному обзору.
 - При описании подходов к созданию машинных алгоритмов для решения задач регрессии автору, на взгляд оппонента, не удалось в полной мере донести до читателя базовые положения. Изложение выполнено преимущественно в описательном ключе; для ряда понятий (например, «среднеквадратичная ошибка», «средняя абсолютная ошибка», «средняя абсолютная относительная ошибка») даже не приводятся формулы. Это упущение: полагаю, читателю полезно было бы узнать, что под этими понятиями подразумевают в машинном обучении (не совсем то, что в математической статистике).
 - с. 27. «При этом наблюдается небольшой энантиомерный избыток одного из изомеров итогового эстрадиола». Во-первых, речь здесь в действительности идёт о диастереомерном (а не энантиомерном) избытке. Во вторых, слово «итоговое» не вполне подходит, точнее было бы сказать «образующегося».
3. Замечания к экспериментальной части.
 - В разделе, описывающем синтез различных серий UiO-66, не приведены результаты характеризации этих образцов. За этими данными нужно идти в Приложения, т.е. в конец текста, что несколько хаотизирует процесс ознакомления с работой.
 - Не вполне понятно, что имелось в виду под «активацией в динамическом вакууме»: каковы были параметры динамического вакуума и как обеспечивалась их воспроизводимость?
4. Замечание к Главе 3. В разделах 3.4.1 и 3.4.2 приводится описание некоторых свойств разработанных моделей, в частности – влияние некоторых основных условий синтеза (соотношение реагентов, наличие/отсутствие модулятора) на предсказанные свойства (удельная поверхность, размер частиц) свойств UiO-66. Это исследование модели представлено как бы в некотором «вакууме», поскольку сопоставление с имеющимися в литературе экспериментальными данными не приводится.

5. Замечание к Главе 4. Табл. 9: для образца VB-1 наблюдаются максимальные (кратные) расхождения между величинами определённых тремя методами концентраций Zr-OH групп. В чём причина таких существенных расхождений?
6. Замечание к Главе 5. На Рис. 49 образцы МОКМ VS-3 и VS-4 демонстрируют существенное отклонение от линейной корреляции между содержанием Zr-OH центров и начальной скоростью окисления метилфенилсульфида. Это отклонение в тексте никак не обсуждается.
7. Замечания к выводам.
 - Вывод 4. Обсуждая влияние дефектности на каталитическую активность UiO-66, предпочтительно было бы описать характер (или механизм) этого влияния. В текущем виде вывод демонстрирует нехватку конкретики.
 - Вывод 5. Не уверен, что можно говорить о *линейной зависимости* между «количество» (лучше было бы сказать «содержанием») основных центров и начальной скоростью окисления метилфенилсульфида. Поскольку от образца к образцу, помимо содержания Zr-OH центров, варьировались в той или иной степени и иные параметры, более корректно было бы говорить о «корреляции», а не «зависимости».
 - Формулировка вывода 6 неудачна (не позволила расшифровать смысл, заложенный в него автором).
8. Орфографических опечаток в работе очень мало, но есть замечания к русскому научному языку, которым написана работа. Автор систематически ошибается в пунктуации, не проводит различия между понятиями «число», «количество», «содержание» (так, в тексте присутствуют и «количество окислителя», и «количество промывок», и «количество линкеров», и «количество основных центров»), допускает несогласованные предложения («До сих пор нет общепринятых стандартов в методологии проведения исследований, что связано как с малым промежутком времени, прошедшим с момента открытия первого Zr-МОКП UiO-66, так и из-за наличия большого количества различных структурных особенностей данных соединений») и т.д.

Вместе с тем, указанные замечания не затрагивают основных итогов и выводов работы, которые основаны на надёжных экспериментальных и расчётных данных и данных, имеющихся в литературе. **Автореферат** и опубликованные работы **отражают** основное содержание диссертации. Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях в международных и российских научных изданиях и 12 тезисах конференций; разработанное программное обеспечение находится в открытом доступе.

В целом, диссертация К. П. Ларионова «Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их катализитическими свойствами в реакциях селективного жидкофазного окисления» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится **решение научной задачи создания системы рекомендаций для направленного синтеза образцов UiO-66 с желаемыми свойствами на основе моделей машинного обучения, использованной для изучения особенностей механизма катализического действия МОКП UiO-66 в реакциях селективного жидкофазного окисления и имеющей значение для развития соответствующих областей знания.** Диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор – Ларионов Кирилл Павлович – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Брыляков Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией селективного окислительного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 [499] 137-71-81

Электронный адрес: brilyakov@ioch.ru

Дата « 11 » декабря 2025 г.

Доктор химических наук,
Профессор РАН

Брыляков К.П.

Учёный



Коршевец И.К.