

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Александрова Евгения Викторовича

на диссертационную работу

Ларионова Кирилла Павловича «Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их каталитическими свойствами в реакциях селективного жидкофазного окисления»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации. За открытие пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП) Сусуму Китагаве, Ричарду Робсону и Омару Яги присуждена Нобелевская премия по химии в 2025 году. МОКП привлекательны тем, что их структура и свойства могут широко и направленно варьироваться подбором составляющих неорганических и органических компонентов, способа и последовательности их связывания, размеров и функциональности пор (зависящих от состава, структуры и способа получения).

Элементы искусственного интеллекта совсем недавно стали неотъемлемую часть химии и материаловедения. Для их развития формируются новый математический аппарат и модели описания корреляций «состав-структура-свойство». Накопление информации о структуре и свойствах материалов, расчет новых дескрипторов, построение математических моделей на основе новых технологий искусственного интеллекта позволяют создавать цифровые инструменты, позволяющие за доли секунды прогнозировать оптимальные параметры синтеза кристаллов и наночастиц, обладающих полезными свойствами, такими как адсорбционная и каталитическая активность. МОКП совмещают развитую и упорядоченную поверхность пор ($100-10000 \text{ м}^2/\text{г}$ внутри кристалла) и наличие каталитических центров в порах.

Объединение вычислительных и экспериментальных исследований в диссертационной работе Ларионова Кирилла Павловича направлено на решение современной проблемы химической кинетики и катализа, а именно ускорение и удешевление поиска и разработки новых катализаторов на основе МОКП для перспективных приложений. Эта проблема решается для конкретного класса материалов, пористых металл-органических координационных полимеров с узловыми кластерами $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ в каркасе (Zr-МОКП), в приложении к решению практической задачи поиска оптимальных катализаторов селективного жидкофазного окисления тиоэфиров и алкенов водным раствором пероксида водорода.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертации Ларионова К.П. представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость:

- Впервые была разработана экспертная система для подбора условий синтеза кристаллов Zr-МОКП составов $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_x]$ (кратко обозначается UiO-66 для $\text{L} = \text{bdc}^{2-}$, дианион терефталевой кислоты) с заданными размерами частиц, пористостью, содержанием bdc^{2-} , терминальных аква- и гидроксо-групп (Zr-OH/ H_2O).

- Впервые получен набор образцов кристаллов UiO-66 с варьируемыми размерами и содержанием дефектов, необходимый для установления их влияния на каталитическую активность UiO-66 в реакции селективного окисления метилфенилсульфида пероксидом водорода.

- Предложен новый метод анализа содержания Zr-OH/ H_2O групп в Zr-МОКП.

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

В. № 141

ДАТА 20.01.2026

- Установлена зависимость между содержанием Zr-OH/H₂O групп и каталитической активностью UiO-66.

- Получен новый массив данных (скорости реакций, TOF, TON, выход, селективность и др.) и впервые проведено сравнение для каталитической активности UiO-66, MOF-801 (H₂L = фумаровая кислота), MOF-808 (H₃L = тримезиновая кислота), Zr-abtc (H₄L = 3,3',5,5'-азобензолтетракарбоновая кислота), MIP-200 (H₄L = 5,5'-метилендиизофталевая кислота) в окислении метилфенилсульфида и UiO-66, MOF-801, Zr-abtc, MIP-200 в эпоксидировании C=C связей циклогексена, 2-циклогексен-1-она и карвона.

Разработанные модели машинного обучения и экспертная система позволяют оперативно, дешево (без проведения предварительных экспериментов) и точно решать прямую и обратную задачу, соответственно. Возможно спрогнозировать характеристики кристаллов UiO-66 для выбранных условий синтеза и активации и наоборот подобрать условия синтеза под требуемый набор характеристик продукта. Такая система полезна ученым, исследующим новые приложения Zr-МОКП, специалистам в области хеминформатики, как пример эффективной методики прогноза характеристик материалов, и технологам в оптимизации технологии получения Zr-МОКП. Разработанный метод определения содержания Zr-OH/H₂O групп полезен в аналитической химии и катализе, как относительно доступный, достаточно точный и не дорогой способ анализ состава и контроля качества катализаторов на основе Zr-МОКП. Результаты исследования восполняют недостаток понимания взаимосвязей строения и каталитических свойств Zr-МОКП, интерес к которым растет с каждым годом и потенциально может вылиться в создание новых производственных технологий органических соединений, получаемых жидкофазным окислением перекисью водорода.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность представленных в работе научных положений обоснована использованием комплекса современных физико-химических методов исследования вещества, регламентируемых и воспроизводимых методик синтеза, современного прецизионного аналитического оборудования, а также детальным сравнением полученного массива данных со всеми доступными литературными сведениями. Высокая научная обоснованность сделанных выводов и рекомендаций опирается на современные физические и химические представления о протекании гомогенных и гетерогенных каталитических превращений, методы синтеза и изучения состава, строения и свойств микропористых кристаллов координационных полимеров, математически строгие и воспроизводимые методы хеминформатики, в том числе машинного обучения и дифференциальной эволюции. Основные результаты работы представлены в 11 научных работах, в том числе в 4 научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных химических изданиях по кинетике и катализу с индексацией РИНЦ, Scopus, Web of Science, и 7 тезисах докладов на престижных научных конференциях (в том числе 5 международных) по кинетике и катализу.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация Ларионова К. П. состоит из введения, пяти глав, выводов, благодарностей, списка литературных источников и приложения. Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи диссертационного исследования, личный вклад диссертанта в их решение. Представлены основные положения выполненного исследования, подчеркивается их новизна, практическая значимость, достоверность, апробация.

В первой главе представлен литературный обзор методов синтеза и характеристики Zr-МОКП, каталитических свойств Zr-МОКП, методов машинного обучения в исследованиях

МОКП. Из обобщения литературных данных делается вывод, что морфология, наличие дефектов, адсорбционные и каталитические свойства кристаллов Zr-МОКП обусловлены условиями синтеза и особенностями строения каркасов, образованного координацией линкеров с октаэдрическими оксометаллатными кластерами. Однако, для этого класса материалов такие корреляции описаны лишь на качественном уровне, без точных количественных соотношений. Несмотря на простоту строения Zr-МОКП, учет вариабельности состава, дефектов кристаллической решетки и морфологии частиц приводит к большому разнообразию свойств продукта. Имеется недостаток знаний о природе и роли каталитических центров и текстурных характеристик Zr-МОКП в кислотно-основных и окислительных реакциях, в том числе процессах окисления органических тиоэфиров.

Во второй главе представлены методы вычислений, приборная и материальная основа экспериментов, методики синтеза, регламентированные и новые (предлагаемые автором) аналитические методики характеристики Zr-МОКП и каталитических реакций с их участием, в том числе метод определения активных центров адсорбцией изомасляной кислоты и каталитическое окисление метилфенилсульфоксида, циклогексена и α,β -ненасыщенных кетонов водным раствором пероксида водорода.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты применения методов машинного обучения для предсказания свойств кристаллов UiO-66. Рассмотрено создание трех моделей машинного обучения для предсказания удельной поверхности, дефектности и размера частиц UiO-66. Показано, что полученные модели имеют высокую точность. Модели воспроизводят уже известные из литературы качественные закономерности, но уже с количественным прогнозом, обнаруживают новые, не очевидные, зависимости. Продемонстрирована работоспособность рекомендательной системы для предсказания оптимальных условий синтеза UiO-66.

В главе 4 рассмотрены основные особенности синтеза и характеристики трех серий образцов UiO-66: с варьированием размера частиц, дефектности (содержания bdc^{2-}), количества основных центров. Показана применимость предлагаемого метода оценки количества основных центров ($\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$) в составе UiO-66 в сравнении с известными методами.

Пятая глава содержит анализ факторов, определяющих каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП в жидкофазном окислении метилфенилсульфида и алкенов. Продемонстрировано, снижение каталитической активности с ростом размера частиц UiO-66. Дается рекомендация работать с образцами UiO-66, имеющими размер частиц 20 нм. Установлено положительное влияние $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп на каталитическую активность UiO-66. Доказывается определяющее влияние именно основных свойств $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп на каталитическую активность по механизму гетеролитической активации пероксида водорода с диффузионными ограничениями доступа к активным центрам. Показано, что наночастицы UiO-66 проявляют наиболее высокую удельную каталитическую активность в ряду исследованных Zr-МОКП, сравнимые с лучшими катализаторами на основе металл-замещенных силикатов и металл-органических каркасов.

Таким образом, основное содержание диссертационной работы состоит из результатов исследования значимых для фундаментального понимания каталитических процессов селективного жидкофазного окисления тиоэфиров и алкенов водным раствором пероксида водорода в микропористой структуре металл-органических координационных полимеров с кластерами $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ на основе корреляций между характеристиками состава и строения кристаллов Zr-МОКП и условиями проведения реакций.

При ознакомлении с диссертационной работой и авторефератом возник ряд **вопросов и замечаний**:

1. В тексте не приведены систематические названия (ИЮПАК) исследованных Zr-МОКП как координационных соединений с мостиковыми лагандами и полимерным строением. Есть отклонения также в определении (на стр. 12 диссертации) МОКП и топологической номенклатуры (стр. 15) от рекомендаций ИЮПАК. Например, в обозначении «нано-рео», последняя часть относится к топологическому типу **reo**, которые следует использовать в латинице и выделять жирным шрифтом. Кроме того, во многих местах стехиометрические коэффициенты в формулах соединений не представлены нижним индексом.

Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005, IUPAC Red Book

Batten, Stuart R., Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Öhrström, Michael O'Keeffe, Myunghyun Paik Suh, and Jan Reedijk. "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)." (2013).

Bonneau, Charlotte, Michael O'Keeffe, Davide M. Proserpio, Vladislav A. Blatov, Stuart R. Batten, Susan A. Bourne, Myoung Soo Lah et al. "Deconstruction of crystalline networks into underlying nets: Relevance for terminology guidelines and crystallographic databases." *Crystal Growth & Design* 18, no. 6 (2018): 3411-3418.

2. В тексте диссертации не хватает более подробных формулировок о преимуществах предлагаемого метода определения числа Zr-OH/H₂O групп на основе адсорбции изомасляной кислоты на Zr-МОКП. Возможно, этот метод значительно доступнее, из-за наиболее широкого распространения хроматографии среди всей аналитической техники.

3. В качестве причины необратимой адсорбции изомасляной кислоты на Zr-МОКП приводится перенос протона на Zr-OH группу с образованием Zr-OH₂⁺. При этом после активации (в отсутствие Zr-OH групп), как видно на рис. 45, изомасляная кислота также необратимо адсорбируется на UiO-66, хотя и в меньших количествах. Возможно, часть молекул изомасляной кислоты и ее аниона все же образуют координационные связи с Zr(III/IV) в активированном образце и вытесняет OH/H₂O из его координационной сферы в гидратированном образце.

4. На стр. 7 диссертации в качестве недостатков мезопористых титан-силикатных катализаторов приводятся меньшая стабильность и селективность в силу более высокой гидрофильности. Оценивалась ли автором диссертации стабильность и гидрофильность/гидрофобность исследованных Zr-МОКП?

5. Один из основных выводов работы состоит в установлении порога (20 нм) размера частиц кристаллов UiO-66 для диффузионного контроля адсорбции субстрата и его последующей каталитической конверсии в порах каркаса. Он сделан на основе сравнения скорости реакции на частицах разных размеров. Однако, следовало бы представить результаты измерения адсорбции молекул субстрата (по снижению его концентрации в растворе) в отсутствие окислителя и присутствии Zr-МОКП на разных временах выдержки, в том числе для доказательства их проникновения (диффузии) в поры UiO-66.

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и носят уточняющий и рекомендательный характер.

Заключение. Диссертация Ларионова Кирилла Павловича на тему «Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их каталитическими свойствами в реакциях

селективного жидкофазного окисления» определена мной, как самостоятельная завершенная научно-квалификационная работа, в которой установлены закономерности влияния строения и морфологии кристаллов UiO-66 и других металл-органических координационных полимеров с кластерами $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ на их каталитические свойства в окислении тиоэфиров и алкенов водным раствором пероксида водорода. Содержание диссертации полностью соответствует научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. Автореферат и публикации в полной мере и точности отражают основное содержание диссертационной работы. Диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), в том числе в плане актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов, предъявляемым к кандидатским диссертационным работам, и автор работы, Ларионов Кирилл Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Я, Александров Евгений Викторович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Директор Центра НТИ «Цифровое материаловедение:

новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э.

Баумана, доктор химических наук (1.4.4 – Физическая химия)

Александров

Евгений

Викторович

Полное название организации: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Почтовый адрес: 105005, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, д. 5, с. 1, <https://bmstu.ru/>

Телефон: +7 (499) 263 63 91, +79178126387

Факс: +7 (499) 267 48 44

Электронная почта: bauman@bmstu.ru, aleksandrov@bmstu.ru, aleksandrov_ev1@mail.ru.

Дата составления: 12.01.2026 г.