

Утверждаю
Федерального государственного
учреждения науки Института
сои за
ле наук
Н лев
»

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа К.П. Ларионова посвящена одной из современных областей, находящейся на стыке неорганической химии, физической химии и материаловедения, связанной с изучением свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП), за открытие и исследование свойств которых была присуждена Нобелевская премия 2025 года по химии. Широчайшее структурное разнообразие, высокие пористость и удельная поверхность, возможность регулирования их структуры и свойств под конкретно решаемую задачу являются их несомненными преимуществами перед другими классами пористых соединений, таких как цеолиты, активированные угли, пористые оксиды и т. п. в том числе в области катализа.

Известно, что многие МОКП за счёт своей пористой структуры и наличия специфических структурных элементов, таких как ненасыщенные металлические центры, функциональные группы органических линкеров, лиганды металлоцентров, а также за счёт уникальной организации внутреннего пространства полостей способны выступать высоко эффективными и селективными катализаторами различных процессов. В литературе имеются сведения о возможности применения МОКП для селективного катализа реакций типа Анри, Кнёвенагеля, присоединения углекислого газа к эпоксидам, гидрирования и, конечно, окисления. Во многих случаях каталитическая активность определяется не только химической природой МОКП, но и детальными физико-

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

Вх. № 142

ДАТА 20.01.2026

типов: кислотно-основных превращений с участием спиртов и альдегидов, а также окислительных превращениях алкенов и серосодержащих соединений. Один из разделов обзора посвящён методам машинного обучения и их применению в исследовании химических объектов, что особенно ценно для читателей с традиционным химическим образованием, полученным ещё до широкого распространения этих инструментов.

Описание результатов исследований и их обсуждение представлено тремя отдельными главами: (1) применение методов машинного обучения для предсказания свойств Zr-МОКП UiO-66, (2) синтез Zr-МОКП и исследование их основных центров, (3) факторы, определяющие каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП в жидкофазном окислении. Таким образом, работа построена классическим образом от выдвижения гипотезы, построения модели, её уточнения на наборе известных данных, далее её экспериментальной проверки, а последняя часть, безусловно, представляет собой «венец» работы и демонстрирует её несомненную **практическую значимость**.

Полученные результаты изложены логично и последовательно, научные выводы сделаны на основе тщательного анализа данных различных методов и представляются **достоверными**. **Теоретическую и практическую значимость** работы составляют создание различных моделей машинного обучения на основе разных алгоритмов для предсказания с высокой точностью свойств образцов UiO-66 в зависимости от условий синтеза. На основе созданных моделей была реализована рекомендательная система для направленного синтеза образцов UiO-66 с заданными параметрами, которая успешно протестирована на практике. Интерпретация полученных моделей позволила не только определить ключевые параметры синтезов, но и выявить ранее неизвестные зависимости.

В диссертационной работе К.П. Ларионова решён ряд важных **научных задач**, имеющих существенное значение для развития физической химии и *катализа*: разработан оригинальный и эффективный метод определения количества основных центров, играющих важную роль в каталитических процессах, по адсорбции изомасляной кислоты, что представляется перспективным для расширения на другие МОКП этого и других типов. Экспериментально выявлено, что общая дефектность структур значительно влияет на каталитическую активность, что объясняется различиями в молекулярной диффузии. Экспериментально доказано, что в реакции окисления метилфенилсульфида каталитически активными центрами выступают основные Zr-OH группы.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием достаточного набора методов исследования, что подтверждает достоверность полученных результатов. Диссертация К.П. Ларионова, представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, оформлена в соответствии со всеми требованиями, предъявляемыми ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Текст диссертации содержит подробное описание разных аспектов работы, а автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно опубликованы в четырёх статьях в высокорейтинговых международных журналах. Работа также прошла апробацию на конференциях различного уровня.

Работа производит положительное впечатление, однако возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В экспериментальной части условия каталитических экспериментов приведены не полностью. В частности для некоторых реагентов указаны только концентрации взятых растворов, для других же приводится и концентрация и использованный объём. Странно выглядит условие эксперимента в разделе 2.7, в котором используется 2 мл ацетонитрила и 120 мкл раствора бифенила, а также добавляются другие реагенты, но при этом общий объём реакционной смеси оказывается равен всё равно 2 мл. Для всех экспериментов указано, что использовали «раствор бифенила в качестве внутреннего стандарта», но при этом не указан растворитель.
2. В разделе 3.4.2 отмечено, что увеличение количества модулятора в синтезе UiO-66 приводит к росту величины удельной площади поверхности, что согласуется с многочисленными литературными данными. Несколько противоречивым выглядит объяснение этого факта, основанное на одновременном увеличении как степени кристалличности, так и количества дефектов. Традиционно, увеличение количества дефектов приводит к уменьшению степени кристалличности, поэтому данный вывод требует более детальных пояснений.
3. В разделе 4.1 обсуждаются результаты синтеза образцов UiO-66 с различными размерами частиц, которые увеличиваются в ряду образцов VS-1–VS-5 от 20 нм до 250 нм. На рисунке 40 приведены микрофотографии частиц данных образцов. Для образца VS-1 сложно выделить отдельные частицы по микрофотографии, не видно их формы и в целом создаётся впечатление, что распределение частиц по размерам в этом образце достаточно широкое, тогда как другие образцы демонстрируют большую однородность по размерам. Как проводилось определение размера частиц для этого образца? Были ли построены гистограммы распределения частиц по размерам на основе снимков ПЭТ? Также указано, что «рентгенограммы набора образцов VS-1 – VS-5 показывают постепенное уширение пиков с уменьшением среднего размера частиц». К сожалению, рентгенограммы в работе не приведены. Какова ширина рефлексов для образца с самыми маленькими размерами частиц, если в таких частицах получается менее 10 элементарных ячеек по длине? Кроме того, не следовало бы называть дифрактограммы «спектрами РФА», а наблюдаемые рефлексы «пиками» (стр. 74).
4. Аналогичные вопросы, связанные с деталями определения размеров частиц, кристалличности, ширины рефлексов на рентгенограммах можно адресовать и к другим образцам, размеры частиц в которых не превышают 50 нм. По представленным на рисунках 41 и 42 микрофотографиях образцов VD-1, VB-1 и VB-2 крайне сложно судить о форме и размерах частиц. Сведения об их кристалличности не приводятся в тексте работы, а под дефектностью понимается лишь отношение количества линкеров к числу металлокластеров, т. е. рассматриваются только дефекты отсутствия линкера или металлокластера, упуская из виду, что для малых частиц важное значение могут приобретать другие

типы дефектности, например, дислокации и трещины. По-видимому, все эти факторы в конечном итоге объединяются в один кумулятивный дескриптор «размер частиц».

5. В главе 5 на трёх парах образцов было продемонстрировано влияние количества терефталатных линкеров на каталитическую активность, которое закономерно было связано с различиями в микроскопической диффузии. Дополнительно подтвердить данный вывод можно было бы с помощью рассмотрения распределения пор по размерам из данных низкотемпературной адсорбции азота. Уменьшение доли микропор с одновременным увеличением доли узких мезопор за счёт дефектов отсутствующего линкера и далее средних мезопор за счёт объединения этих дефектов в дефект отсутствующего кластера могли бы дать хорошее обоснования различий в микроскопической диффузии. Несмотря на наличие в списке сокращений аббревиатуры ВЖН (метод Барретта-Джойнера-Халенды для расчёта распределения пор по размерам), кривые распределения пор по размерам для синтезированных образцов не приводятся и не сравниваются в работе.
6. Опечатки и неточности. Текст диссертационной работы написан хорошим литературным языком, логически структурирован и понятен. Тем не менее встречаются немногочисленные опечатки и не согласованность членов предложения. Например, на стр. 53 указан реагент «метифенилсульфид», а на стр. 60 замечен «Zr₆-оксоластер». Очевидно, что имелись ввиду «метилфенилсульфид» и «оксокластер».

Указанные выше замечания и вопросы носят частный характер и несколько не умаляют достоинств диссертационной работы, не снижают её значимости и общей высокой положительной оценки.

Диссертационная работа К.П. Ларионова является законченным научно-квалификационным исследованием; оценка актуальности, новизны, значимости, объёма и достоверности работы полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук и паспорту специальности 1.4.14 – кинетика и катализ в пунктах: п. 2 Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования., п. 3 Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности, п. 5 Научные основы приготовления катализаторов, строение и физико-химические свойства катализаторов, п. 6 Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий, математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов.

химическими характеристиками конкретно использованного образца, включая размер частиц, степень кристалличности/дефектности, объём пор, удельная площадь поверхности, количество активных основных или кислотных центров и т. п. К сожалению, работ, в которых проводится детальный анализ влияния различных факторов на целевые каталитические свойства, не так уж и много по отношению к общему числу работ. Отчасти, такое положение дел связано с технической сложностью задачи, а именно необходимостью целенаправленного синтеза большого количества образцов МОКП, отличающихся друг от друга лишь несколькими ключевыми характеристиками в заранее заданных пределах. Объём такой экспериментальной работы, по-видимому, представляется чрезмерно большим для большинства исследовательских групп в мире, что выдвигает требование поиска новых более эффективных подходов для решения этой задачи. Применение современных и актуальных наработок в области машинного обучения может стать своеобразной «палочкой-выручалочкой» для поиска взаимосвязей между синтетическими условиями и ключевыми характеристиками и свойствами образующихся образцов. Настоящая работа имеет цель поиск таких взаимосвязей в том числе с применением методов машинного обучения и их экспериментальной проверки, поэтому **актуальность** данной работы не вызывает сомнений.

В рамках проведённого исследования впервые была разработана рекомендательная система для направленного синтеза UiO-66 с заданными свойствами на основе методов машинного обучения. Её применимость была проверена на практике, получены серии образцов UiO-66, в которых независимо варьируются размер частиц и дефектность, что позволило систематически исследовать влияние отдельно каждого из этих факторов на каталитические свойства. Кроме того, был предложен новый метод количественного определения соотношения гидроксо- и аква-лигандов в металлоцентрах, от которого существенным образом зависят каталитические свойства. Было впервые показано, что существует линейная корреляция между этими параметрами. Проведённые исследования и полученные результаты позволяют рассматривать работу как комплексное исследование, содержащее значительную долю **научной новизны**.

Диссертационная работа К.П. Ларионова изложена на 124 страницах (содержит в основной части 50 рисунков и 14 таблиц, а также 23 рисунка и 3 таблицы в приложении). Список цитируемой литературы включает 176 наименования и достаточно полно отражает успехи, достигнутые в данной области другими исследователями в последние годы.

Диссертационная работа Кирилла Павловича Ларионова написана в традиционном стиле и состоит из: *введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания результатов исследования и их обсуждения*, разделённого на три отдельные главы, *заключения, выводов, списка использованной литературы и приложения*.

Во *введении* автор достаточно полно обосновывает актуальность научного исследования и определяет цели и задачи работы.

В *литературном обзоре* приведен подробный анализ основных публикаций, относящихся к теме работы. Рассмотрены особенности строения, методы синтеза цирконий-содержащих МОКП и методы их характеристики. Достаточно подробно рассмотрены каталитические свойства МОКП этого семейства в реакциях различных

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции. Высокая квалификация диссертанта не вызывает сомнений, а сам **Ларионов Кирилл Павлович** безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Отзыв заслушан и одобрен на семинаре Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 334 от 16 января 2026 г.

Отзыв подготовил:

Коваленко Константин Александрович

Кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, старший научный сотрудник лаборатории металл–органических координационных полимеров
ФГБУН Института неорганической химии РАН

16.01.2026 г.

Почтовый адрес: 630090 Новосибирск

Телефон: +7(383)330-94-90

Электронная почта: k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Согласны на обработку персональных данных