

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Ларионов Кирилл Павлович

Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их каталитическими свойствами в реакциях селективного жидкофазного окисления

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Евтушок Василий Юрьевич

Новосибирск - 2025

Оглавление

Список сокращений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Zr-содержащие металлоорганические координационные полимеры	12
1.1.1. Методы синтеза Zr-МОКП и особенности строения	12
1.1.2 Методы характеристики Zr-МОКП	16
1.2 Каталитические свойства Zr-МОКП	25
1.2.1. Кислотно-основные превращения	25
1.2.2 Окислительные превращения	28
1.2.3. Особенности методологии исследования Zr-МОКП для каталитических применений	36
1.3. Методы машинного обучения	37
1.3.1. Краткая история развития области машинного обучения.....	37
1.3.2. Основные этапы в создании модели машинного обучения для задачи регрессии	39
1.3.3. Наиболее распространенные методы машинного обучения для задач регрессии	44
1.3.4. Применение методов машинного обучения в исследовании металл-органических каркасов.....	49
Заключение к литературному обзору.....	52
Глава 2. Экспериментальная часть	53
2.1. Расчетные методы	53
2.2. Приборы.....	53
2.3. Материалы и реагенты.....	53
2.4. Синтез образцов Zr-МОКП	54

2.5. Определение состава образцов UiO-66 методами ЯМР и ИСП-АЭС.....	57
2.6. Жидкофазная адсорбция изомасляной кислоты	57
2.7. Окисление метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода..	58
2.8. Окисление метилфенилсульфоксида водным раствором пероксида водорода	58
2.9. Окисление циклогексена водным раствором пероксида водорода.....	59
2.10. Окисление α , β -ненасыщенных кетонов водным раствором пероксида водорода.....	59
2.11. ИК-спектроскопия с молекулами зондами	59
Глава 3. Применение методов машинного обучения для предсказания свойств Zr-МОКП UiO-66	60
3. 1. Сбор и анализ данных о синтезе и свойствах UiO-66	60
3. 2. Обучение моделей и экспериментальная оценка их точности	62
3. 3. Поиск оптимальных условий синтеза для материала с заданными свойствами	65
3. 4. Интерпретация моделей	67
3.4.1. Ранжирование условий синтеза.....	67
3.4.2. Попарное влияние условий синтеза UiO-66 на его свойства	68
Заключение к главе 3	73
Глава 4. Синтез Zr-МОКП и исследование их основных центров	74
4.1. Синтез и характеристика образцов	74
4.2. Определение числа Zr-OH/H ₂ O групп	77
4.3. Характеризация Zr-OH/H ₂ O групп методом ИК-спектроскопии	80
Заклучение к главе 4	82
Глава 5. Факторы, определяющие каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП в жидкофазном окислении метилфенилсульфида и алкенов	83

5.1. Влияние размера частиц и общей дефектности на диффузионные ограничения	83
5.2. Роль Zr-OH/H ₂ O групп в жидкофазном окислении метилфенилсульфида ...	87
5.3. Сравнение каталитической активности UiO-66 с другими Zr-МОКП и литературными данными	89
5.4. Исследование Zr-МОКП различной структуры в эпоксидировании C=C связей	91
Заключение к главе 5	94
Выводы	95
Благодарности.....	96
Список литературы.....	97
Приложения	109

Список сокращений

В настоящей работе использованы символы и сокращения в соответствии с рекомендациями Комиссии по номенклатуре Международного Союза Чистой и Прикладной Химии (IUPAC), а также следующие обозначения:

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ГХ – газовая хроматография

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ИК-спектр – инфракрасный спектр

ИСП-АЭС – метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

МОКП – металл-органический координационный полимер

МФС – метилфенилсульфид

МФСО – метилфенилсульфоксид

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЕМПО – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) оксил

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

AcOH – уксусная кислота

BzOH – бензойная кислота

H₂BDC – терефталевая кислота (BDC²⁻ соответственно анион терефталевой кислоты)

BMPO – третбутиловый эфир 2-метил-3,4-дигидро-2H-пиролл-2-карбоксилата 1-оксида

ВЖ – метод Барретта-Джойнера-Халенды

BdB – метод Брукхофа – де Бура

DFT – метод функционала плотности

MeCN – ацетонитрил

MAS – вращение под магическим углом

MSE – средняя квадратическая ошибка

MAE – средняя абсолютная ошибка

MAPE – средняя абсолютная процентная ошибка

TS-1 – титан-силикалит-1

Введение

Селективное окисление органических соединений занимает значительную долю промышленных процессов производства химической продукции [1,2]. В основном это каталитические газофазные и жидкофазные процессы получения этилен оксида, формальдегида, акролеина, малеинового и фталевого ангидридов и т.п, в которых в качестве окислителя используется кислород. Суммарный объем годового производства вышеназванных соединений составляет около ~50 млн тонн, что сравнимо с годовыми объемами производства аммиака (~150 млн тонн) или серной кислоты (~260 млн тонн), которые используются для производства удобрений.

Однако далеко не все окислительные процессы проводятся в газовой фазе или с использованием кислорода. Возможность проводить процесс в газовой фазе ограничена стабильностью и летучестью органических субстратов/продуктов при повышенных температурах, которые, как правило, значительно снижаются при переходе от простых молекул к более сложным, разнообразие которых значительно больше. Использование же кислорода в качестве окислителя представляется оптимальным выбором, но во многом осложнено тем, что кислород в основном состоянии является триплетным бирадикалом, что препятствует его реакциям с органическими субстратами. Таким образом, для преодоления активационного барьера взаимодействия с довольно инертными простыми молекулами при использовании кислорода в качестве окислителя часто требуется повышенная температура, что приводит к проблемам, описанным ранее.

Тем не менее, кислород иногда используется и в жидкофазных процессах, например, при получении терефталевой кислоты или в кумольном процессе [1]. Однако радикалы, участвующие в окислении кислородом, препятствуют достижению высокой селективности в случае, если субстрат предоставляет несколько возможных мест для атаки. Одним из способов преодоления этой проблемы является активация кислорода в присутствии жертвенного восстановителя (чаще всего изобутиральдегида), что, впрочем, ограничивает возможный круг реакций и часто экономически нецелесообразно.

Учитывая вышеназванные сложности в активации кислорода, значительные усилия направлены сегодня на разработку каталитических систем активации H_2O_2 – второго по содержанию активного кислорода окислителя, к тому же не образующего в реакциях никаких побочных продуктов кроме воды. Помимо этого, H_2O_2 производится в значительных объемах и, вопреки распространенному мнению, не является слишком дорогим реагентом (стоимость H_2O_2 составляет 10\$ за кмоль, тогда как стоимость HNO_3 составляет 17\$ за кмоль) [3].

В настоящее время известно множество катализаторов, активирующих H_2O_2 для реакций жидкофазного селективного окисления органических соединений [4,5]. В основном это соединения переходных металлов, легко образующие с H_2O_2 активные пероксокомплексы. Наиболее известный катализатор – это микропористый титан-силикат TS-1, использующийся в нескольких промышленных процессах окисления пероксидом водорода [4]. Более широкому применению этого катализатора препятствует его микропористость, которая значительно ограничивает размер потенциальных субстратов. В то же время, мезопористые титан-силикаты показывают гораздо меньшую стабильность и селективность в силу более высокой гидрофильности. Кроме того, активация H_2O_2 на Ti-центрах TS-1 позволяет проводить только ограниченный круг реакций (эпоксидирование пропилена, окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов, аммоксидирование циклогексанона). Таким образом, остается еще много других нерешенных фундаментальных и практических проблем, связанных с активацией H_2O_2 .

Zr-содержащие металл-органические координационные полимеры (Zr-МОКП) представляют собой класс гибридных микропористых соединений, которые привлекают большое внимание в связи с термической и гидролитической стабильностью, а также каталитической активностью в широком спектре кислотно-основных превращений [6]. В последние годы была показана способность различных Zr-МОКП активировать H_2O_2 в реакциях селективного жидкофазного окисления. В частности, Zr-МОКП способны катализировать реакции эпоксидирования алкенов, окисления производных тиафена и тиоэфиров [7,8,9].

В последнем случае наблюдается необычная и крайне высокая селективность (до 99%) по отношению к сульфонам [8]. Поскольку большинство катализаторов на основе переходных металлов в этой реакции обладают значительной селективностью по сульфоксидам, что связано с предпочтительно электрофильной природой активных частиц, высокая селективность по сульфонам в случае Zr-МОКП указывает на то, что механизм активации H_2O_2 в данном случае значительно отличается от известных на сегодняшний день механизмов. Ранее было высказано предположение, что в данном процессе ключевую роль играют Zr-OH/ H_2O центры, ассоциированные со структурными дефектами металл-органического каркаса, которые благодаря своей лабильности образуют активные пероксокомплексы при взаимодействии с H_2O_2 .

Тем не менее, изучение механизма активации H_2O_2 и окисления органических субстратов в целом и тиоэфиров в частности, значительно затруднено. В первую очередь, в силу высокой термической и гидролитической стабильности, Zr-МОКП могут быть приготовлены в широком диапазоне условий, что приводит к значительной вариации таких их свойств как размер частиц, содержание дефектов, текстурные характеристики. Таким образом, наличие различных

структурных особенностей, которые потенциально могут влиять на каталитическую активность Zr-МОКП, усложняет исследование данного класса материалов для каталитических приложений. Сложности в систематическом изучении каталитической активности Zr-МОКП во многом также обусловлены отсутствием высокоточных методов характеристики состава Zr-МОКП (в частности, количества Zr-OH/H₂O, которое может варьироваться между образцами) и подходов к изучению жидкофазной диффузии в микропористых материалах.

Таким образом, систематическое рассмотрение факторов, влияющих на каталитическую активность Zr-МОКП в реакции окисления тиоэфиров, является необходимым шагом на пути к установлению отличий механизма данного процесса от общеизвестных механизмов активации H₂O₂ и может дать значительный вклад в методологию исследования металл-органических координационных полимеров в процессах жидкофазного селективного окисления в целом, что обеспечивает высокую актуальность поставленной задачи. Однако, для того чтобы данный подход был успешным и информативным, необходимо создание новых систем для направленного синтеза Zr-МОКП, т. е. для приготовления образцов с заранее заданным набором ключевых свойств. Одним из наиболее перспективных подходов к решению последней задачи является применение методов машинного обучения.

Целью данной работы является исследование связи строения UiO-66 и других Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров с их каталитическими свойствами в окислении органических субстратов водным раствором пероксида водорода с использованием метилфенилсульфида в качестве модельного субстрата. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Применение методов машинного обучения к набору данных о синтезах UiO-66, ранжирование условий синтеза по степени их влияния на итоговые свойства получаемых материалов и создание рекомендательной системы для направленного синтеза.
- 2) Изучение влияния размера частиц и дефектности UiO-66 на диффузию метилфенилсульфида внутри системы пор UiO-66 и определение оптимальных параметров образцов катализатора, при которых диффузионные ограничения приносят минимальные искажения в наблюдаемую активность.
- 3) Установление структуры активных центров, ответственных за активацию пероксида водорода в реакции селективного окисления метилфенилсульфида, и разработка метода количественного определения их содержания в составе UiO-66.
- 4) Изучение каталитической активности Zr-МОКП различной структуры в окислении метилфенилсульфида и эпексидировании алкенов.

Научная новизна

Впервые была разработана рекомендательная система для направленного синтеза UiO-66 с заданными свойствами на основе методов машинного обучения.

Впервые были получены серии образцов UiO-66, в которых независимо варьируются размер частиц и дефектность, что позволило систематически исследовать влияние этих факторов на диффузию субстрата и каталитическую активность в реакции селективного окисления метилфенилсульфида пероксидом водорода.

Предложен новый метод количественного определения Zr-OH/H₂O групп и впервые было показано, что существует линейная корреляция между их содержанием в UiO-66 и наблюдаемой каталитической активностью в исследуемой реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанные модели машинного обучения в значительной степени ускоряют процесс получения UiO-66 с заранее заданными свойствами, что облегчает исследование данного материала не только для каталитических, но также и для адсорбционных, медицинских и материаловедческих применений.

Обнаруженные закономерности, связывающие диффузию внутри пор UiO-66 и его характеристики, закладывают основу для разработки активных и селективных катализаторов на основе UiO-66.

Разработанный подход к определению числа Zr-OH/H₂O групп, а также исследование их роли в реакции жидкофазного окисления метилфенилсульфида расширяют существующие представления о механизмах активации пероксида водорода.

Результаты данной работы вносят заметный вклад в понимание фундаментальных физико-химических свойств Zr-МОКП UiO-66 и методологию их исследования.

Методология и методы исследования

Обучение моделей машинного обучения, а также создание рекомендательной системы было осуществлено при помощи стандартной методологии и применения общедоступных Python-библиотек numpy, scipy, matplotlib, sklearn, CatBoost, PDPBox. Для характеристики образцов Zr-МОКП использовался комплекс физико-химических методов: рентгенофазовый и термогравиметрический анализ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота. Для анализа смесей в каталитических и адсорбционных экспериментах использовался метод газовой хроматографии.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов и экспериментальных методик, применением оборудования

высокого класса точности, а также детальным анализом полученных данных с учетом имеющихся в литературе сведений. Достоверность полученных данных и выводов на их основе также подтверждается их опубликованием в ведущих рецензируемых изданиях в области материаловедения и катализа.

Результаты диссертационной работы были представлены автором на всероссийских и международных научных конференциях

1) 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (16–19 мая 2021, Новосибирск);

2) VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (27-30 сентября, 2022, Новосибирск);

3) Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (11–15 октября, 2022, Томск);

4) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (11-21 апреля, 2023, Москва);

5) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10-21 апреля, 2023, Москва);

6) The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (3–7 июля 2023, Новосибирск).

7) Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025» (20-23 августа, 2025, Новосибирск).

Публикации:

1. Evtushok V. Y., **Larionov K.P.**, Lopatkin V.A., Stonkus O.A., Kholdeeva O.A. What factors determine activity of UiO-66 in H₂O₂-based oxidation of thioethers? The role of basic sites // J. Cat. – 2023. – V. 427. – P. 115099.
2. **Larionov K. P.**, Evtushok V. Y. From Synthesis Conditions to UiO-66 Properties: Machine Learning Approach // Chem. Mat. – 2024. – V. 36. – N. 9. – P. 4291-4302.
3. Zalomaeva O.V., Evtushok V.Y., Ivanchikova I.D., Glazneva T.S., Chesalov Y.A., **Larionov K.P.**, Skobelev I.Y., Kholdeeva O.A. Nucleophilic versus Electrophilic Activation of Hydrogen Peroxide over Zr-Based Metal–Organic Frameworks // Inorg. Chem. - 2020. - V. 59. – N. 15. - P.10634-10649.
4. Maksimchuk N.V., Ivanchikova, Cho K. H., Zalomaeva O.V., Evtushok V.Y., **Larionov K.P.**, Glazneva T.S., Chang J.-S., Kholdeeva O.A. Catalytic performance of Zr-based metal-organic frameworks Zr-abtc and MIP-200 in selective oxidations with H₂O₂. // Chem. Eur. J. – 2021. – V. 27. – P.1–9.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Модели машинного обучения для предсказания удельной поверхности, размера частиц и дефектности образцов UiO-66 на основании условий синтеза
- 2) Рекомендательная система для направленного синтеза образцов UiO-66 с предварительно заданными свойствами на основе моделей машинного обучения.
- 3) Метод количественного определения Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 и других Zr-МОКП на основе изотерм жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты из гексана.
- 4) Влияние размера частиц и общей дефектности UiO-66 на его наблюдаемую каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления метилфенилсульфида водным H₂O₂, обусловленную диффузионными ограничениями.
- 5) Корреляция между содержанием Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 и его каталитической активностью в исследуемой реакции.
- 6) Подтверждение основной природы каталитически активных центров в составе UiO-66 в реакции жидкофазного окисления метилфенилсульфида.

Личный вклад автора

Автором был проведен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, а также в приготовлении образцов Zr-МОКП и проведении каталитических и адсорбционных экспериментов. Образцы Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc были получены сотрудниками Корейского научно-исследовательского института химических технологий Кён-хо Чо и Джон-Сан Чангом. ИК-спектроскопия с молекулами-зондами была выполнена к.х.н. Татьяной Сергеевной Глазневой. Данные по каталитическому эпоксидированию циклогексена были получены к.х.н. Максимчук Н.В., данные по каталитическому эпоксидированию α , β -ненасыщенных кетонов были получены к.х.н. Иванчиковой И.Д. Алгоритм рекомендательной системы был разработан и написан автором на языке программирования Python самостоятельно. Обсуждение полученных данных и подготовка результатов к публикации проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 124 страницы. Диссертация содержит 50 рисунков, 14 таблиц и 5 схем. Список цитируемой литературы включает 176 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Zr-содержащие металлоорганические координационные полимеры

1.1.1. Методы синтеза Zr-МОКП и особенности строения

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой пористые координационные полимеры, составленные из ионов или оксокластеров металлов, соединенных между собой органическими полидентатными линкерами в периодические структуры [10,11] (Рисунок 1). Для большинства МОКП характерны крайне высокие значения удельной поверхности ($1000\text{--}3000\text{ м}^2/\text{г}$), пористости ($1\text{--}3\text{ см}^3/\text{г}$) [12], а также высокое содержание металлических центров. Все эти свойства делают МОКП одними из наиболее активно изучаемых материалов для процессов хранения и разделения газов [13,14,15], доставки лекарств [16,17], катализа [18] и многих других.

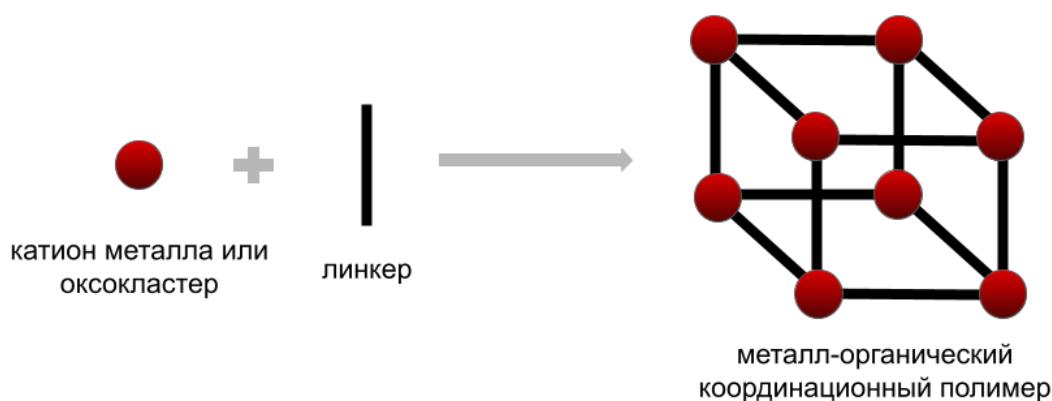


Рисунок 1 – Схематическое представление МОКП и составляющих его компонентов

В отличие от своих ближайших аналогов – цеолитов – металл-органические координационные полимеры выделяются значительно большей вариативностью в структуре и свойствах. Например, размер и геометрию пор МОКП можно варьировать в широком диапазоне за счет выбора структуры линкера, в то время как размер пор в цеолитах обычно не превышает 1 нм [19]. МОКП, в отличие от цеолитов, также обладают широчайшими возможностями для иммобилизации внутри полостей совершенно разных по своей природе функциональных соединений – органических радикалов, комплексов металлов, наночастиц металлов и т.д. [20].

На сегодняшний день известно ~ 90000 [21] металл-органических координационных полимеров, имеющих в своем составе различные металлы, линкеры и геометрию пор. Тем не менее, согласно данным Web of Science большая доля работ, посвященных изучению МОКП, приходится всего на 5-6 структур, а именно: ZIF-8, MIL-101, UiO-66, MOF-5, HKUST-1, MIL-53

[6]. Данный факт можно объяснить как высокой термической и гидролитической стабильностью этих МОКП, доступностью предшественников (солей металлов и линкеров), а также простой их синтеза.

UiO-66 с формулой $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ является одним из лидеров с точки зрения термической и гидролитической стабильности, что обусловлено высокой прочностью связей между Zr^{4+} катионами (жесткая кислота Пирсона) в структуре и BDC^{2-} анионами (жесткое основание Пирсона). Он состоит из $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$ кластеров, которые соединяются между собой остатками терефталевой кислоты. В бездефектной структуре UiO-66 каждый кластер образует связи с 12-ю остатками терефталевой кислоты (Рисунок 2).

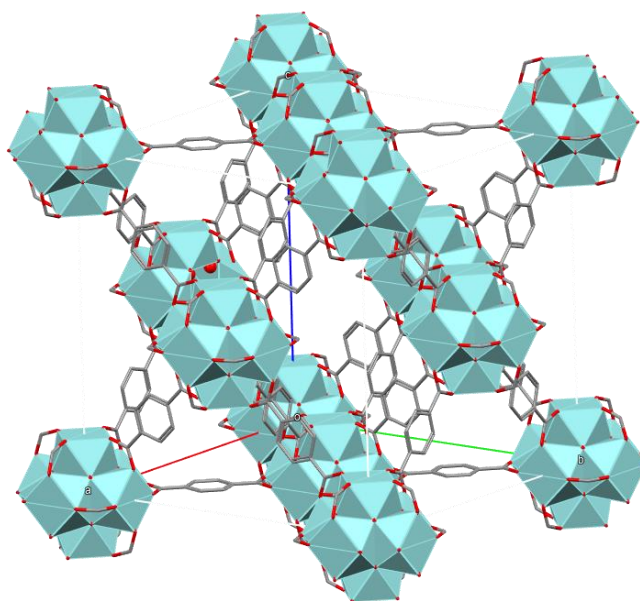


Рисунок 2 – Структура Zr-МОКП UiO-66

Основная доля других Zr-МОКП также построена из $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$ кластеров и более сложных лигандов (Рисунок 3) [6]. Стоит отметить, что если в случае UiO-66, где каждый $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$ кластер соединяется с соседними кластерами посредством 12 линкеров, то в некоторых Zr-МОКП кластеры могут соединяться меньшим количеством линкеров. Так, в Zr-МОКП Zr-abtc и MIP-200 каждый кластер связан с 8-ю линкерами, а в MOF-808 – с 6-ю. При этом избыточный положительный заряд кластера в таких случаях компенсируется различными функциональными группами.

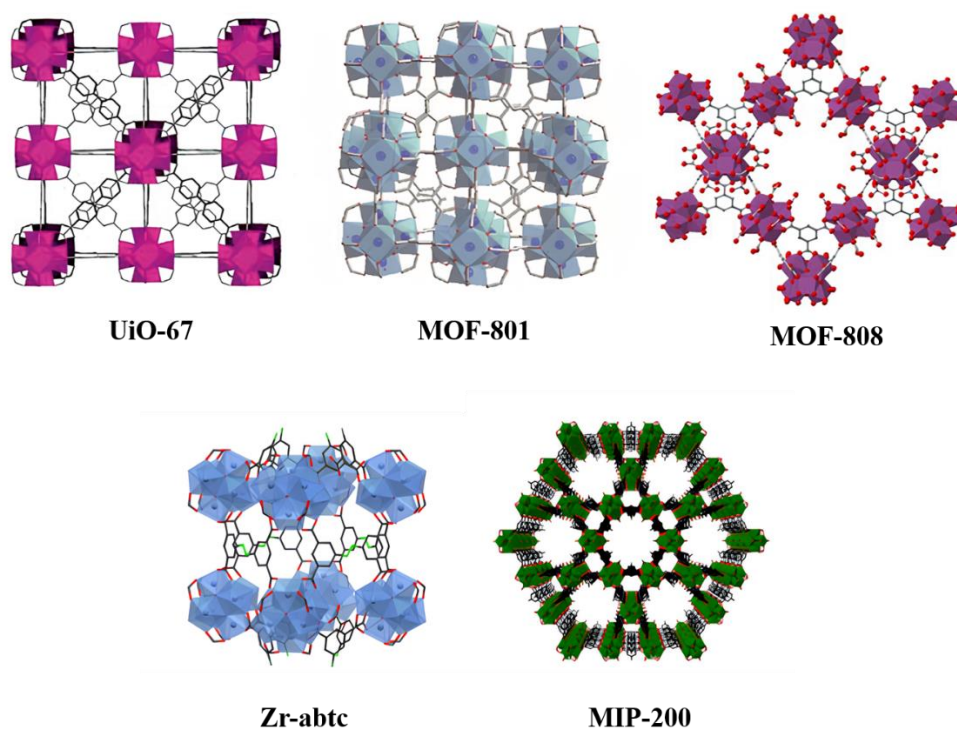


Рисунок 3 – Некоторые примеры Zr-МОКП

Исторически, первым подходом для получения UiO-66 (и, соответственно, других Zr-МОКП) является сольвотермальный метод синтеза: источник Zr^{4+} ($ZrCl_4$, или $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и терефталевая кислота растворяются в диметилформамиде и полученный раствор выдерживается в автоклаве при 120 °C в течение 24 часов. Однако, в дальнейшем было показано, что образцы UiO-66, полученные таким образом, имеют низкую кристалличность, а использование концентрированных растворов ($[Zr^{4+}] > 0.002$ М) в данном методе приводит к образованию аморфных гелей, что значительно ограничивает данный подход [6].

В дальнейшем, наибольшее распространение получил метод синтеза UiO-66 с использованием кислот-модуляторов [6]. Данный метод заключается в добавлении различных кислот в реакцию смесь перед ее выдерживанием при высокой температуре. В качестве кислот-модуляторов могут быть использованы как органические (уксусная, муравьиная, бензойная, трифторуксусная и т. д.), так и неорганические кислоты (HCl , HF , H_2SO_4 и др.). При использовании кислот-модуляторов происходит замедление скорости реакции, а также наблюдается увеличение размера получаемых частиц и повышение их кристалличности [6].

После процедуры синтеза образцы UiO-66 промывают ДМФА и/или другими органическими растворителями (ацетон, метанол, вода и т.д.), что необходимо для удаления остатков линкера и производных циркония из пор. Для последующего удаления остатков растворителя из системы пор материала образцы UiO-66 активируют в динамическом вакууме при повышенной (50-300 °C) температуре несколько часов.

Практически сразу после открытия UiO-66 было обнаружено, что структура этого материала способна включать структурные дефекты двух типов: «отсутствующий кластер» [22] (Рис.4а) и «отсутствующий линкер» [23,24]. Наличие в структуре UiO-66 дефектов типа «отсутствующий кластер» (Рисунок 4а) было впервые определено методом рентгенофазового анализа [22], который показал, что подобные дефекты могут занимать упорядоченные позиции друг относительно друга и тем самым приводят к образованию в составе UiO-66 «нано-рео»-фазы, наблюдаемой на порошковой дифрактограмме (Рисунок 4б).

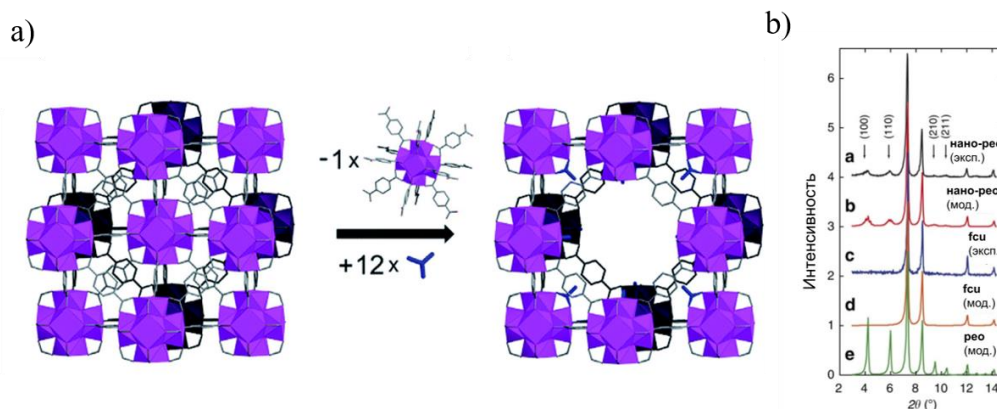


Рисунок 4 – Схематическое изображение дефекта типа «отсутствующий кластер» [25] (а); дифрактограммы UiO-66 без дефектов типа «отсутствующий кластер» (обозначена как fcu (эксп.)) и с дефектами (обозначена как «нано-рео» (эксп.))[22] (б)

В случае дефектов типа «отсутствующий линкер» в структуре UiO-66 компенсация положительного заряда Zr₆-оксокластера достигается, в зависимости от условий синтеза, за счет координации остатков органических кислот-модуляторов, -ОН/Н₂O групп и остатков неорганических кислот (SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻) (Рисунок 5) [26].

На сегодняшний день, большая доля методов синтеза UiO-66 и других Zr-МОКП включает использование кислот-модуляторов, поскольку добавление модуляторов позволяет получить материалы с более высокой кристалличностью. Предполагают, что этот эффект может быть обусловлен замедлением процессов кристаллизации и/или стадии гидролиза Zr-содержащего прекурсора [27]. Помимо увеличения кристалличности, добавки кислот-модуляторов приводят к увеличению размера частиц [28,29], удельной поверхности материала [30,31,32,33,34] и содержанию дефектов типа «отсутствующий линкер» [29,35]. Содержание и тип дефектов в UiO-66 и других Zr-МОКП зависит не только от количества добавленной в ходе синтеза кислоты-модулятора, так также и от ее силы и координирующей способности.

Внедрение органических кислот-модуляторов (уксусной, муравьиной, бензойной и т.д.) при их использовании во время синтеза широко изучено в литературе, тогда как про внедрение

остатков неорганических кислот, в частности, Cl^- в структуру Zr-МОКП известно гораздо меньше. Однако, этот факт может быть объяснен тем, что определение Cl^- в составе Zr-МОКП является более сложной задачей, нежели определение остатков карбоновых кислот [36].

Наличие в составе UiO-66 дефектов типа «отсутствующий линкер» открывает широкие возможности по постсинтетической функционализации этого материала. Многочисленные примеры могут быть найдены в литературе (например, работы [37, 38, 39]), однако в рамках данного литературного обзора мы более подробно коснемся работы [39], в который был представлен метод «лечения» (healing) образцов UiO-66. Суть данного метода заключается в нагревании образца UiO-66 в растворе ДМФА с небольшим количеством H_2BDC , что приводит к снижению общей дефектности материала. Авторы убедительно показали, что в данном процессе происходит снижение содержания остатков кислот-модуляторов в составе UiO-66, однако судьба Zr-OH/ H_2O и других групп, ассоциированных с дефектами, остается неизученной.

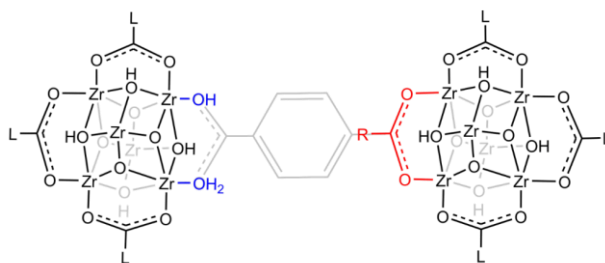


Рисунок 5 – Примеры функциональных групп, ассоциированных с дефектами типа «отсутствующий линкер» и компенсирующих положительный заряд Zr_6 -оксокластера в UiO-66:

а) Zr-OH/ H_2O группы б) остаток кислоты-модулятора ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ и др.)

1.1.2 Методы характеристики Zr-МОКП

В случае Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров 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, влияние которых на свойства Zr-МОКП до сих пор изучено недостаточно. Поэтому, для решения поставленных в рамках представленной работы задач, помимо прочего, необходимо полноценное обсуждение комплекса физико-химических методов характеристики и изучения структуры Zr-МОКП, а также возможностей и недостатков этих методов. Стоит отметить, что характеристики Zr-МОКП могут быть разделены на количественные (например, размер частиц), и качественные (например, кристалличность). К ключевому набору количественных свойств, определяющих

основные свойства UiO-66 для большинства приложений, можно отнести удельную поверхность (определяемую методом БЭТ), размер частиц и количество отсутствующих в структуре линкеров.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) является одним из основных методов для характеристики образцов UiO-66 и других Zr-МОКП. В большинстве работ, посвященных изучению Zr-МОКП, этот метод используется для идентификации полученных в ходе сольвотермального синтеза образцов, подтверждения их кристаллической структуры или проверки на содержание потенциальных примесей, к числу которых можно отнести остатки линкеров, а также нерастворимые кластеры циркония с кислотами-модуляторами.

В то же время, данный метод может быть применен не только для идентификации получаемых соединений, но и для более детального изучения их структуры. В частности, рентгенофазовый анализ может быть использован для оценки (в том числе *in situ*) области когерентного рассеивания, степени кристалличности и размера частиц полученного образца с использованием формулы Шеррера [40]. Однако, стоит уточнить, что данный метод неприменим к образцам с частицами больше 100 нм, поскольку для больших размеров уширение рефлексов становится меньше инструментального уширения [41]. Наличие в структуре Zr-МОКП дефектов также приводит к уменьшению области когерентного рассеивания и уширению рефлексов.

В работе [42] рентгенофазовый анализ был использован для изучения изменений, происходящих с UiO-66 при высокотемпературной дегидратации. При нагревании образцов UiO-66 до 250-300 °C происходит отщепление 2 молекул воды из $Zr_6O_4(OH)_4$ кластера (Рисунок 6). Дегидратация кластера также приводит к изменению общей геометрии всей структуры UiO-66, что делает возможным наблюдение за данным процессом методом РФА.

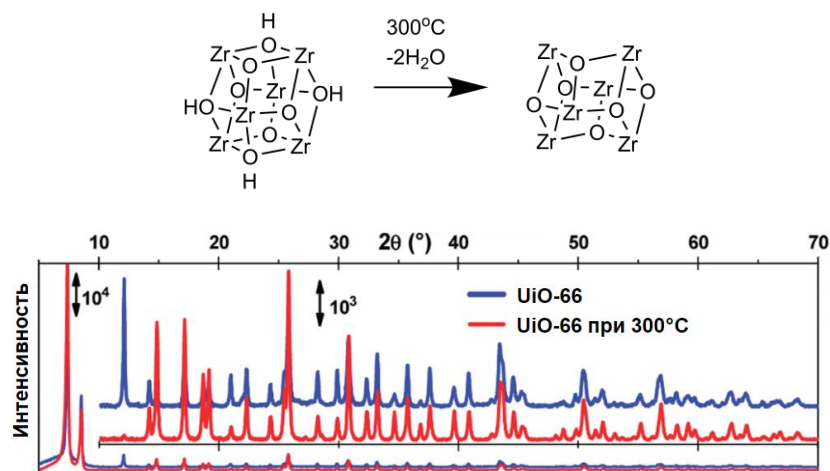


Рисунок 6 – Дегидратация $Zr_6O_4(OH)_4$ кластера в составе UiO-66 (сверху, линкеры опущены для наглядности) и сопутствующие изменения в дифрактограмме (снизу) [42]

Однако, при использовании рентгенофазового анализа как для простой идентификации состава различных Zr-МОКП, так и для изучения различных затрагивающих кристаллическую структуру превращений в этих материалах, стоит учитывать, что данный метод не чувствителен к примесям аморфных фаз внутри пор Zr-МОКП и поэтому не может быть использован для их детектирования в образцах.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) в случае Zr-МОКП является одним из наиболее распространенных методов для определения дефектов типа «отсутствующий линкер». Как правило, данные эксперименты проводят либо в атмосфере чистого кислорода, либо в воздухе для того, чтобы исключить образование аморфных форм углерода из органических составляющих Zr-МОКП. На кривых потери массы UiO-66 и других Zr-МОКП можно выделить несколько характерных областей:

- 1) в диапазоне от 25 до 100 °C происходит потеря массы за счет испарения остатков растворителя из пор Zr-МОКП и дегидратации Zr₆-оксокластера.
- 2) в диапазоне 100–300 °C происходит потеря массы за счет отжига остатков кислот-модуляторов, ассоциированных с дефектами в структуре Zr-МОКП.
- 3) в диапазоне от 300 и до 700 °C происходит термическое разложение линкеров и образование конечного продукта реакции - ZrO₂.

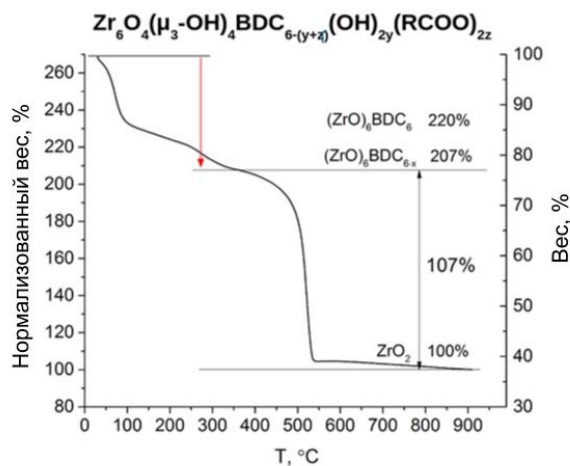


Рисунок 7 – Пример ТГА кривой дефектного образца UiO-66

Для определения числа отсутствующих линкеров в структуре Zr-МОКП выбирают такую температуру на кривой ТГА, при которой уже произошло полное удаление остатков кислот-модуляторов и полная дегидратация Zr₆ кластера, но еще не началось разложение линкеров ($T_{крит}$). В случае UiO-66 при данных условиях брутто-формула образца имеет вид $Zr_6O_{6+x/2}BDC_{6-x}$. Так как дальнейшее изменение массы (Δm_{BDC}) обусловлено удалением BDC^{2-} и

пропорционально величине $6-x$, то общее количество линкеров может быть рассчитано исходя из простейшей пропорции:

$$6 - x = 6 * \Delta m_{BDC} / \Delta m_{IDEAL},$$

где число $\Delta m_{IDEAL} = 120$ и составляет потерю нормализованной массы при удалении линкеров из бездефектного образца. Здесь стоит особо отметить, что величина $T_{крит}$ не является постоянной величиной даже для образцов одного и того же Zr-МОКП и может меняться в зависимости от дефектности и размера частиц образца, а также условий проведения термогравиметрических измерений. Дефектность образцов, рассчитанная по вышеприведенной формуле, также зависит от выбора $T_{крит}$. Тем не менее, строгого метода для определения значения $T_{крит}$ на сегодняшний день в литературе не представлено, что приводит к наличию некоторой погрешности в значениях дефектности, получаемые методом ТГА.

Метод ТГА позволяет определить для образцов Zr-МОКП только суммарное количество отсутствующих линкеров и не дает никакой информации о том, какие функциональные группы входят в состав Zr-МОКП для компенсации положительного заряда Zr_6 -кластеров. Иными словами, метод ТГА не способен дать ответ на вопрос о том, какую долю от общей дефектности составляют Zr-OH/H₂O группы, а какую остатки кислот-модуляторов. Для решения данной задачи используется комбинация методов ТГА и ¹H ЯМР [8], когда небольшое количество образца Zr-МОКП растворяется в кислоте/щелочи и полученный раствор анализируется методом ¹H ЯМР. Далее, исходя из принципа электронейтральности, рассчитывается общий состав Zr-МОКП.

Низкотемпературная адсорбция азота

Измерение адсорбции азота при 77 К на образцах Zr-МОКП является одним из основных методов для определения текстурных характеристик данных материалов. Адсорбционные эксперименты широко используются для подтверждения пористой структуры полученных МОКП и, во многом, являются дополнением метода РФА для первичной характеристики образцов. Например, изотермы адсорбции азота могут быть полезны в случаях, когда поры Zr-МОКП заполнены аморфными примесями, «невидимыми» для метода РФА.

Пример типичной изотермы адсорбции представлен на Рисунке 8. Как правило, из экспериментальных изотерм адсорбции рассчитывают общий объем микропор и удельную поверхность методом БЭТ, вклад внутренней и внешней поверхности в которую оценивают методом t-кривых. По изотермам адсорбции азота также можно оценить распределение пор по размерам (с применением методов ВЈН, ВdВ или DFT). Однако, стоит отметить, что результаты подобных оценок (в том числе, поверхность методом БЭТ) для микропористых Zr-МОКП могут значительно варьироваться при использовании в расчетах разных диапазонов P/P_0 [43]. Как

правило, в случае Zr-МОКП при расчетах текстурных характеристик используются диапазоны P/P_0 , типичные для цеолитов, что приводит к искажению результатов [44].

Все Zr-МОКП имеют крайне высокие значения удельной поверхности, определенной методом БЭТ [6]. Однако, стоит отметить, что для одного и того же типа Zr-МОКП типичное значение удельной поверхности не является фиксированным, но может варьироваться от образца к образцу в довольно широком диапазоне, что по всей видимости связано изменением формы и размеров внутренних пор, а также изменением потенциала взаимодействия азота с поверхностью Zr-МОКП. Конкретное значение удельной поверхности образца зависит не только от условий его синтеза (концентрации Zr^{4+} , линкера, кислоты-модулятора и т.д.), но и от условий пост-синтетической отмывки и активации. Так, в случае UiO-66 удельная поверхность может варьироваться от $\sim 600 \text{ м}^2/\text{г}$ до $\sim 1800 \text{ м}^2/\text{г}$ [45,46].

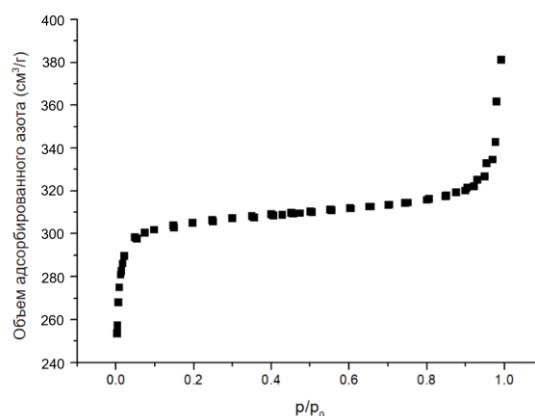


Рисунок 8 – Схематическое изображение изотермы адсорбции азота на UiO-66

Так же, как и метод РФА, метод низкотемпературной адсорбции азота может быть использован не только для простого подтверждения микро/мезопористой структуры полученных образцов, но и для изучения различных процессов, происходящих с Zr-МОКП под действием внешних воздействий (при жидкофазной адсорбции различных веществ, приложении механического давления и т.д.) [47].

Электронная микроскопия и динамическое рассеивание света

Электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ) является одним из наиболее распространенных методов для определения размера и формы частиц Zr-МОКП. Метод сканирующей электронной микроскопии используется преимущественно для анализа частиц Zr-МОКП с хорошо очерченными границами и размерами от примерно 200 до 1000 нм (Рисунок 9). Для определения размера более мелких частиц (вплоть до 10 нм) используют просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), имеющую большее разрешение. Для характеристики поликристаллических частиц также предпочтительно использовать ПЭМ, так как на снимках, полученных данным методом, лучше видны границы между частицами. Использование в данном

случае СЭМ может быть неинформативно и приводить к переоценке размера частиц образцов в большую сторону. Стоит также отметить явление сжатия под действием электронного пучка, из-за которого определённый с помощью микроскопии размер частиц может оказаться занижен [48]

Стоит отметить, что на многих снимках СЭМ и ПЭМ образцов Zr-МОКП наблюдается полидисперсность частиц, что в последнее время вынуждает использовать данные методы в комбинации со статистическим анализом (в частности, проводить подсчет частиц разного размера на снимках, определять средний и медианный размеры, дисперсию и т.д.).

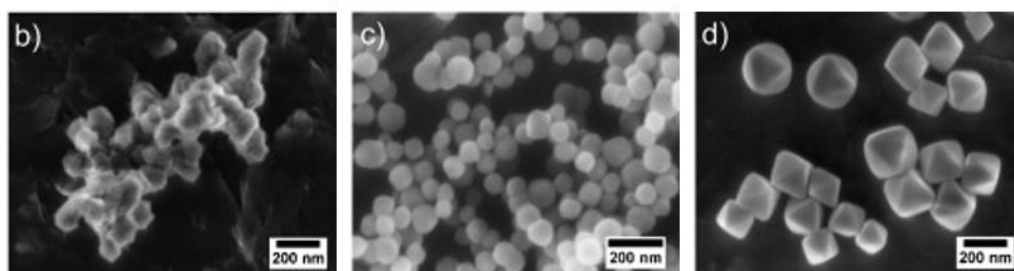


Рисунок 9 – Примеры СЭМ изображений Zr-МОКП UiO-66 [46]

В последние годы для определения размеров частиц Zr-МОКП в растворах начал применяться метод динамического рассеивания света [49], который дает более высокие значения размера частиц, чем микроскопические методы. Это можно объяснить образованием агломератов между частицами в растворах. Однако, данный метод неприменим для анализа наноразмерных частиц в силу оптических ограничений на длины волн используемого света.

Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия (ИК- и рамановская) является распространенным инструментом для исследования металл-органических каркасов в целом и Zr-МОКП в частности [50]. Поскольку в ИК- и рамановской спектроскопии детектируются различные по своей природе типы колебаний, данные техники являются комплиментарными и, как правило, используются в tandem. Использование расчетных методов квантовой механики для идентификации полос в спектрах также значительно повышает информативность получаемых спектров. Так, в работе [42] был представлен расчет всех полос колебаний, активных в ИК- и рамановских спектрах, для идеализированной структуры UiO-66, который был в дальнейшем дополнен подробным соотносением с экспериментальными спектрами в работе [51].

Исследование Zr-МОКП методами колебательной спектроскопии может быть проведено также с использованием молекул-зондов, которые, как правило, имеют простую структуру и способны взаимодействовать с функциональными группами в составе Zr-МОКП, не индуцируя значительных искажений в структуре исследуемого материала. К наиболее распространенным молекулам-зондам можно отнести CO, CHCl₃ и CD₃CN, которые используются для оценки

кислотно-основных свойств функциональных групп в Zr-МОКП (Рисунок 10) [52]. Неполярные молекулы H_2 и N_2 , колебания которых не проявляются в ИК-спектрах, при взаимодействии с поверхностью Zr-МОКП способны поляризоваться, что также позволяет использовать их в качестве молекул-зондов [52,53].

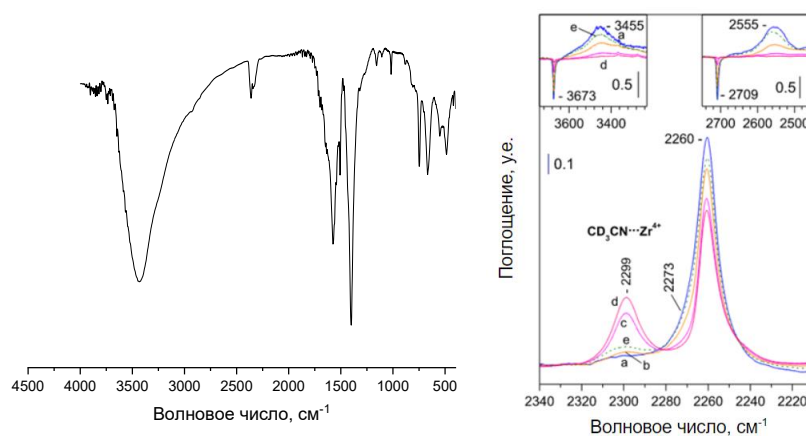


Рисунок 10 – Пример ИК-спектра UiO-66 (слева) и CD_3CN , адсорбированного на поверхности UiO-66 (справа) [52]

Колебательная спектроскопия также может быть применена для исследования процессов газофазной и жидкофазной адсорбции различных соединений в поры Zr-МОКП. Пример использования ИК- и Рамановской спектроскопии для исследования адсорбции иода в UiO-66 можно найти в работе [51].

Методы ядерного и электронного магнитного резонанса

Несмотря на то, что Zr-МОКП являются довольно сложными системами для изучения их методами твердотельного магнитного резонанса, на сегодняшний день в литературе можно найти множество работ, посвященных данной теме. В качестве основных магнитных ядер, используемых для изучения структуры Zr-МОКП, можно выделить 1H , ^{13}C , 2H и ^{17}O . В последних двух случаях возникает необходимость синтеза Zr-МОКП с использованием меченых реагентов (например, дейтерий-содержащих линкеров и H_2O^{17}), что создает дополнительные трудности в работе, хоть и позволяет на молекулярном уровне изучать структуру Zr-МОКП.

Так, в работе [54] авторы синтезировали UiO-66 с добавлением обогащенной ^{17}O воды и смогли изучить полученный образец методом твердотельной ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом (MAS) в поле 21.1 Тесла. Полученные спектры приведены на Рисунке 11.

Авторы смогли определить все группы в составе UiO-66, содержащие кислород, а именно СОО-группы от терефталевой кислоты, μ_3 -O в составе Zr_6 -кластера, а также μ_3 -ОН группы. Последние были идентифицированы с помощью кросс-поляризации $^1H \rightarrow ^{17}O$. Отсутствие

сигнала от $-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп, ассоциированных с дефектами типа “отсутствующий линкер”, по всей видимости, связано с предварительной активацией образца.

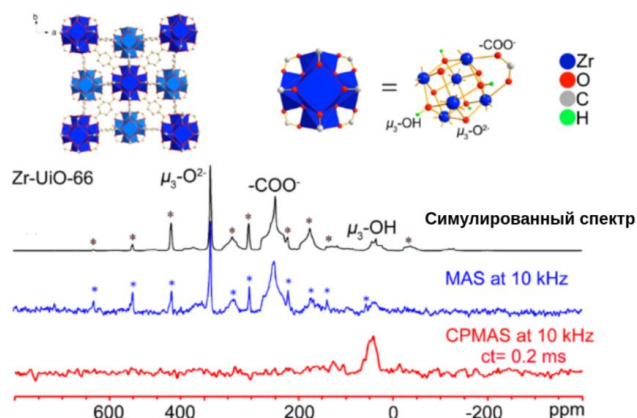


Рисунок 11 – ^{17}O ЯМР спектры UiO-66 [54]

В работе [55] методом твердотельной ЯМР-спектроскопии было исследовано равновесие между функциональными группами в составе UiO-66 (Рисунок 12). Было показано, что активация UiO-66 при высокой температуре приводит к исчезновению сигнала от $\mu_3\text{-OH}$ групп из-за полной дегидратации кластера. Последующее выдерживание образца в атмосфере H_2O приводит к регенерации $\mu_3\text{-OH}$ групп. Методы ЯМР также позволили наблюдать последующие за регенерацией $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ кластера процессы образования $-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп и физадсорбцию воды на поверхности UiO-66.

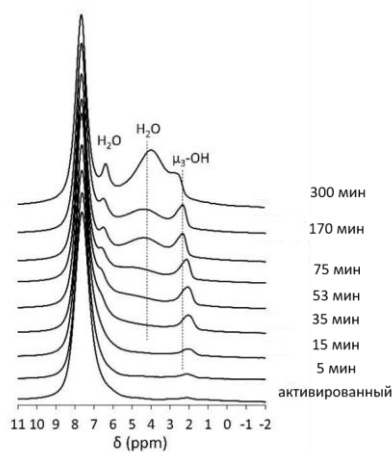


Рисунок 12 – ^1H ЯМР спектры UiO-66 после дегидратации и при последующем выдерживании в атмосфере H_2O [55]

Поскольку UiO-66 рассматривается сегодня как перспективный материал для разделения различных газовых смесей [6], не удивителен большой интерес к исследованию динамических эффектов, свойственных его структуре. В работе [56] были исследованы возможные движения терефталатных линкеров в UiO-66, для чего были приготовлены образцы с d_4 -терефталевой

кислотой. Моделирование ^2H ЯМР спектров UiO-66, полученных в широком диапазоне температур (Рисунки 13а, 13б), показало, что терефталатные линкеры в UiO-66 совершают круговые вращения вокруг C_2 оси, а также небольшие колебания с частотой ν_{lib} (Рисунок 13с).

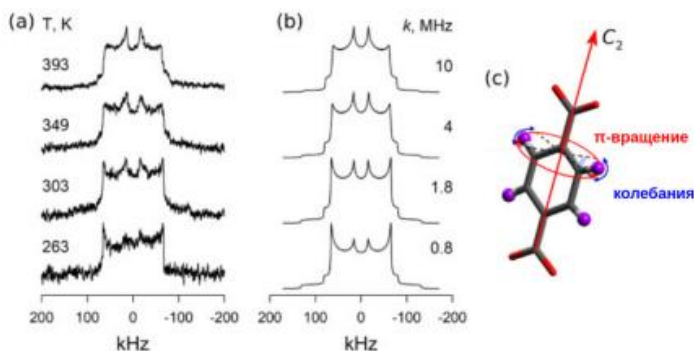


Рисунок 13 – ^2H ЯМР спектры d₄-терефталевых линкеров в составе UiO-66 (а); моделированные спектры (б); визуализация динамических эффектов, присущих линкерам в составе UiO-66 (с) [56]

Таким образом, твердотельная ЯМР спектроскопия может служить мощным инструментом для изучения структурных, кислотно-основных и динамических особенностей UiO-66.

Для исследования ЭПР-неактивных МОКП методом электронного-парамагнитного резонанса используется метод инкапсулированного спинового зонда. Суть данного метода заключается в добавлении спинового зонда (как правило, ТЕМПО либо его производных) в реакционную смесь во время синтеза МОКП. Однако, в случае Zr-МОКП данный способ введения радикала невозможен в силу неустойчивости первого в кислотных условиях.

Тем не менее, авторы работы [57] предложили альтернативный метод введения радикала ТЕМПО в поры UiO-66, что позволило впервые применить ЭПР-спектроскопию для изучения механической стабильности данного материала.

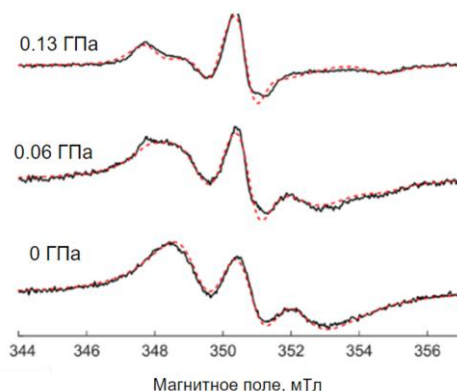


Рисунок 14 – ЭПР-спектры ТЕМПО в порах UiO-66 после приложения разного внешнего давления [57]

1.2 Каталитические свойства Zr-МОКП

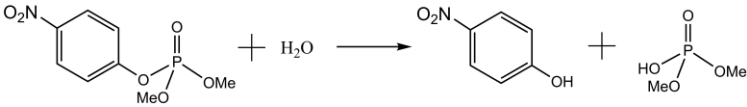
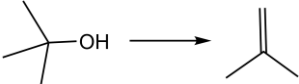
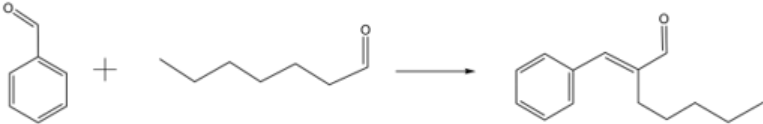
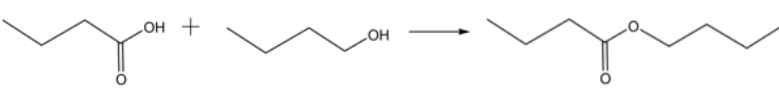

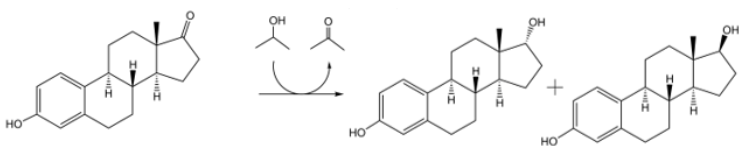
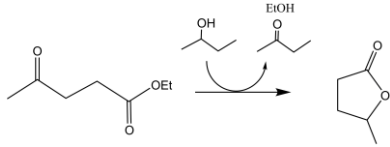
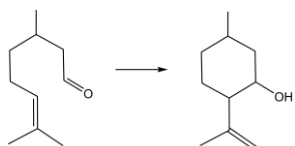
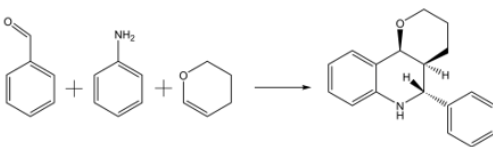
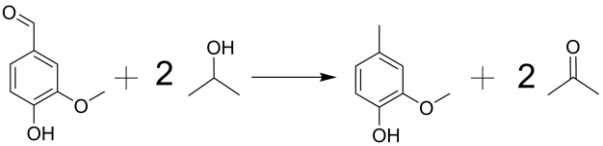
В данной части литературного обзора мы кратко рассмотрим примеры каталитического применения Zr-МОКП в различных реакциях. Стоит отметить, что в литературе представлено довольно много работ, где Zr-МОКП используются в качестве инертных носителей для различных каталитических систем (комплексов и кластеров металлов, и т.д., многие примеры могут быть найдены в обзорной работе [58]). Однако, в дальнейшем мы сознательно исключили подобные работы из рассмотрения для того, чтобы сконцентрироваться на собственной каталитической активности Zr-МОКП, обусловленной внутренними особенностями их структуры.

При обсуждении каталитических свойств Zr-МОКП стоит предварительно обозначить два ключевых фактора, которые в значительной степени влияют на каталитическую активность данных материалов. В первую очередь стоит выделить диффузию, которая косвенно определяется размером и геометрией пор Zr-МОКП, размером заместителей в составе линкеров, дефектностью, а также размером частиц Zr-МОКП. Вторым ключевым фактором является состав дефектов Zr-МОКП, в частности распределение между Zr-OH/H₂O группами и остатками кислот-модуляторов, составляющих дефекты. В дальнейшем мы рассмотрим только те работы, где так или иначе изучались взаимосвязи между обозначенными выше факторами и каталитической активностью Zr-МОКП. Где это возможно, мы будем дополнительно обсуждать вопросы стабильности Zr-МОКП в условиях изучаемых реакций.

1.2.1. Кислотно-основные превращения

Zr-МОКП обладают каталитической активностью в очень широком диапазоне кислотно-основных превращений (Таблица 1). Сюда можно отнести процессы гидролиза и дегидратации, конденсации, этерификации различных карбоновых кислот, реакции Меервейна–Понндорфа–Верлея. В литературе также представлены примеры использования Zr-МОКП в более сложных процессах, например кислотно-основная циклизация цитронеллала и образование гетероциклов [24,59,60,61,62,63,64,65,66].

Таблица 1 – Примеры кислотно-основных превращений, катализируемых Zr-МОКП

Реакция	Zr-МОКП	Ссылка
	UiO-66	[59]
	UiO-66	[60]
	UiO-66-NH ₂	[61]
	UiO-66	[62]
	MOF-808	[63]
	MOF-808	[63]
	UiO-66	[64]
	UiO-66	[24]
	UiO-66	[65]
	UiO-66	[66]

Катализируемая Zr-МОКП реакция Меервейна-Понндорфа-Верлея является одним из первых примеров применения Zr-МОКП в кислотно-основных превращениях. Различные Zr-

МОКП (UiO-66, UiO-67, MOF-808 и др.) были изучены в данной реакции с различными субстратами. Так, в работе [63] было показано, что превращение циклогексанона в циклогексанол в присутствии высокодефектного MOF-808 и изопропанола в качестве восстановителя протекает со 100% конверсией за 2 часа. В то же время, для восстановления более стерически затрудненного субстрата эстрона, на том же образце MOF-808 требуется 24 часов. Конечная конверсия субстрата при этом достигает 91%. При этом наблюдается небольшой энантиомерный избыток одного из изомеров итогового эстрадиола.

Другой интересный пример подобного процесса можно найти в работе [64], где была изучена активность Zr-МОКП в тандемной реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея с последующей внутримолекулярной этерификацией. Авторы этой работы показали, что UiO-66 может катализировать превращение эфира левулиновой кислоты в гамма-валеролактон с конверсией 100% если проводить реакцию при 150 °C в течение 4 часов. Селективность по целевому продукту составляет 53.5%, вторым побочным продуктом является изопропиллевулинат. Однако, селективность по целевому продукту может быть увеличена (с сохранением конверсии) почти до 100% при повышении температуры реакции до 200 °C.

Более того, авторы показывают, что активность катализатора, конверсия и селективность по целевому продукту сохраняется при повторном использовании в пяти последовательных циклах, несмотря на некоторые изменения в дефектности. В данном случае можно предположить, что происходит этерификация остатков кислот-модуляторов в составе Zr-МОКП с образованием дополнительных каталитически активных Zr-OH/H₂O групп.

К другим примерам реакций, катализируемых Zr-МОКП, можно отнести гидролиз различных фосфорорганических соединений. В качестве модельного субстрата в большинстве работ рассматривают параоксон и метилпараоксон. Так, в работе [59] было показано, что общая каталитическая активность Zr-МОКП зависит от общей дефектности. Авторы предложили возможный механизм данного класса основываясь на общих соображениях (Рисунок 15). Отталкиваясь от предложенного механизма, авторы предполагают, что лимитирующей стадией процесса гидролиза может быть стадия замещения молекулы H₂O из Zr-OH/H₂O группы, и, поэтому, удаление молекул H₂O из Zr-МОКП под действием повышенной температуры должно привести к увеличению его каталитической активности. Для проверки данной гипотезы авторы прогрели образец Zr-МОКП при 250 °C и сравнили его каталитическую активность с непрогретым образцом.

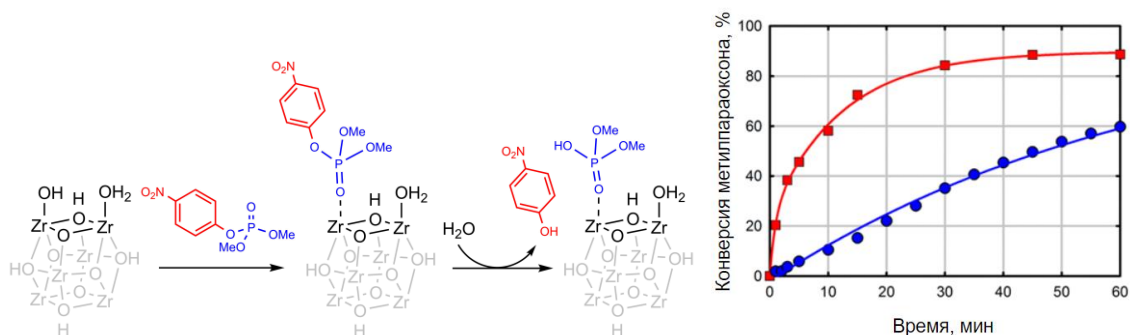


Рисунок 15 – Общий механизм гидролиза метилпараоксона, предложенный в работе [59] (слева); кинетические кривые гидролиза метилпараоксона на прогретом (красный) и непрогретом образцах (синий)

Наблюдаемое увеличение каталитической активности авторы рассматривают как подтверждение их гипотезы о лимитирующей стадии. Однако, в данном случае стоит обратить внимание на тот факт, что реакция гидролиза фосфор-органики проводится *в воде* и, беря во внимание склонность Zr-МОКП с адсорбции H_2O , авторская интерпретация данных в данном конкретном случае выглядит нереалистично. В качестве более реалистичного объяснения полученным данным можно предположить, что нагревание образца до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к частичному удалению остатков кислот-модуляторов в составе UiO-66 с их последующим превращением в активные Zr-OH/ H_2O группы.

Таким образом, исходя из рассмотренных выше примеров, можно сделать вывод о том, что Zr-МОКП содержит в своем составе каталитически активные кислотные и основные центры, а активность Zr-МОКП в реакциях Меервейна-Понндорфа-Верлея указывает на пространственную близость данных кислотных и основных центров. Все это в совокупности позволяет предположить, что Zr-OH/ H_2O группы в составе Zr-МОКП являются активными каталитическими центрами в кислотно-основных превращениях.

1.2.2 Окислительные превращения

В последние годы Zr-МОКП различного строения привлекают все большее внимание исследователей для различных процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений [67]. Особый интерес представляют реакции эпоксидирования алкенов [7], окисления сера-содержащих соединений [8,68,45,69,70,71].

Спецификой использования H_2O_2 в качестве окислителя является возможность его гетеро- и гомолитической активации (Схема 1). Гетеролитическая активация пероксида водорода предполагает, что в процессе взаимодействия с катализатором (как правило, переходным

металлом), образуется активный пероксокомплекс, который в дальнейшем переносит активный кислород на молекулу-субстрат. В случае гомолитической активации H_2O_2 при взаимодействии с катализатором образуются активные частицы-радикалы, в частности $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, ведущие окисление субстрата.

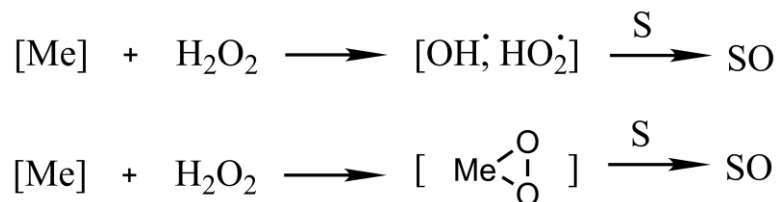


Схема 1 – Процессы гомо- и гетеролитического окисления (субстрат и продукт его окисления обозначены как S и SO, соответственно)

Последующий анализ литературы призван продемонстрировать возможность гетеролитической активации H_2O_2 на Zr-МОКП и переноса активного кислорода на целевые субстраты, а механизм переноса активного кислорода во многих случаях определяется природой субстрата.

Окисление алкенов

В работе [7] был изучен процесс эпоксидирования циклогексена в присутствии UiO-66. Здесь стоит отметить, что при окислении циклогексена водным H_2O_2 возможно образование нескольких продуктов (Схема 2), что связано с большой склонностью аллильных С-Н связей циклогексена к гомолитическому окислению. Таким образом, в данном случае циклогексен был выбран в роли пробной молекулы для оценки степени гетеролитической активации H_2O_2 на Zr-МОКП.

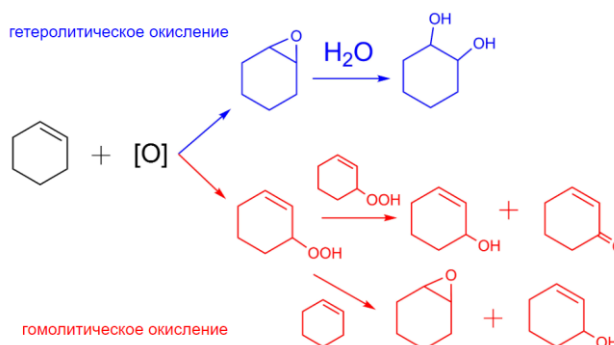


Схема 2 – Процессы гомо- и гетеролитического окисления циклогексена

Было показано, что Zr-МОКП UiO-66 способен катализировать окисление циклогексена с суммарной конверсией 15% (Рисунок 16). Основным продуктом при этом являются продукты аллильного окисления (циклогексенол, циклогексенон, гидропероксид циклогексена), в то время как селективность по циклогексен оксиду составляет всего 36%, однако, добавки H^+ (в форме

HClO₄) способствуют увеличению конверсии вплоть до 31% и значительному изменению в распределении продуктов: основным продуктом становится эпоксид с селективностью 77%.

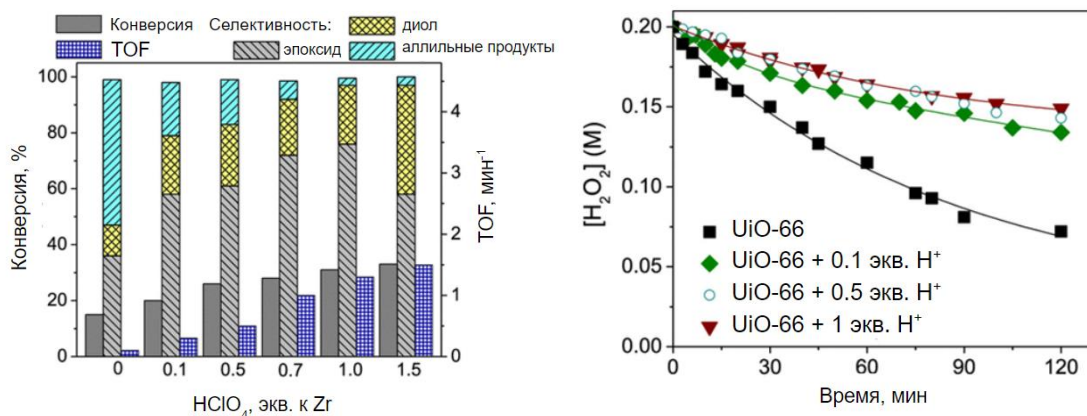


Рисунок 16 – Влияние кислоты на окисление циклогексена в присутствии UiO-66 (справа) и на скорость разложения H₂O₂ (слева) [7]

Авторы предполагают, что увеличение селективности по продуктам гетеролитического окисления может быть связано как с ингибированием процессов непродуктивного разложения H₂O₂, так и увеличением электрофильности активной частицы, обусловленным добавкой H⁺. Для проверки первого предположения был отдельно изучен процесс разложения H₂O₂ на UiO-66 (Рисунок 16). Было показано, что для максимального замедления скорости разложения H₂O₂ достаточно 0.5 эквивалента H⁺ по отношению к цирконию, тогда как дальнейшее увеличение количества кислоты не приводит к изменению в скорости разложения H₂O₂. В то же самое время, добавление к UiO-66 больше 0.5 эквивалентов кислоты приводит к увеличению конверсии циклогексена и увеличению селективности по продуктам гетеролитического окисления, что говорит в пользу того, что добавки кислоты влияют как на скорость разложения H₂O₂, так и на природу активной частицы.

Стоит отметить, что адсорбция продуктов (циклогексен-оксид, циклогексендиол, вода), по всей видимости, является основным фактором, ограничивающим конверсию циклогексена. Таким образом, Zr-МОКП являются перспективными катализаторами для эпоксицирования алкенов, однако, для практического использования, необходимо решить проблему адсорбции продуктов.

Окисление серосодержащих соединений

Реакции окисления различных сера-содержащих соединений представляют большой интерес и могут быть использованы для проведения крупнотоннажных промышленных процессов (окислительная десульфуризация топлив), получения биологически активных соединений (хиральных сульфоксидов, сульфонов) и удаления сера-содержащих растворителей

из сточных вод (например, окисление диметилсульфоксида). Пример типичных модельных сера-содержащих субстратов приведен на Рисунке 17.

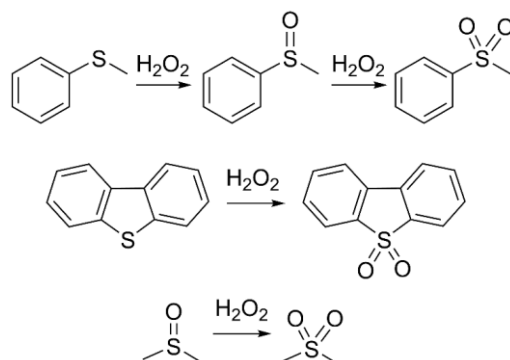


Рисунок 17 – Типичные модельные сера-содержащие субстраты и продукты их окисления

В самой первой работе, посвященной данной теме, авторы выбрали в качестве модельных субстратов дибензотиофен и его производные (4-метилдибензотиофен и 4,6-диметилбензотиофен) [9]. Выбор данных соединений обусловлен их большим процентным содержанием в большинстве реальных топлив. Авторы показали, что водный пероксид водорода способен окислять все три модельных субстрата в присутствии UiO-66 с крайне высокими конверсиями (>99%). Гетерогенная природа катализа была подтверждена тестом горячего фильтрования, а эксперименты с повторным использованием катализатора показали отсутствие снижения его активности по крайней мере в трех последовательных циклах (Рисунок 18).

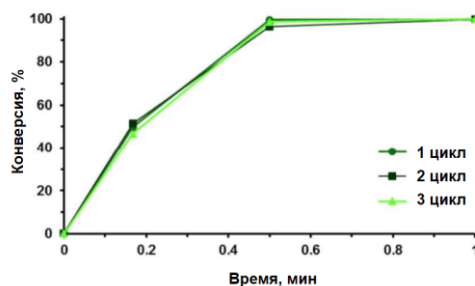


Рисунок 18 – Повторное использование UiO-66 в окислении дибензотиофена [9]

В работе [65] авторы провели более тщательное исследование влияния условий реакции (температуры, соотношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ -содержащее соединение, загрузки катализатора) на итоговые конверсии тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и 4,6-дибензотиофена. Было показано, что увеличение соотношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{субстрат}$ и температуры реакции приводят к увеличению конверсии субстрата (Рисунок 19).

Однако, в отличие от результата работы [9], при повторном использовании UiO-66 наблюдалось последовательное снижение максимальной конверсии дибензотиофена. Данное отличие в результатах двух рассмотренных работ может быть объяснено различиями в условиях

проведения реакции окисления и в процедуре регенерации образца между повторными каталитическими экспериментами.

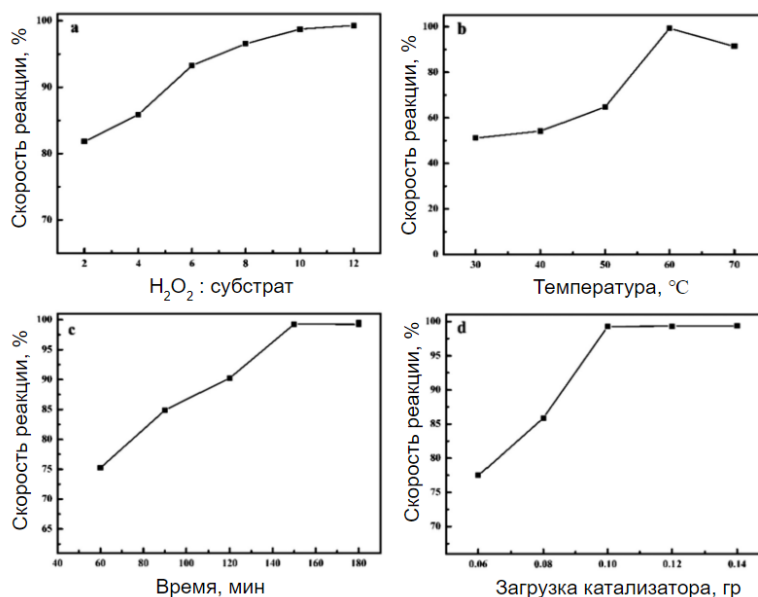


Рисунок 19 – Влияние отдельных параметров процесса на скорость реакции окисления дибензотиофена [65]

В работе [45] авторы систематически подошли к изучению взаимосвязи между строением UiO-66 (удельной поверхностью и дефектностью) и его каталитической активностью в реакции окисления дибензотиофена. Так, варьируя время сольвотермального синтеза, авторы получили набор высококристаллических образцов UiO-66 с относительно близкими значениями удельной поверхности (1050-1340 м²/г), но различными размерами частиц и дефектностью. Проведя серию каталитических экспериментов с полученной серией образцов, авторы обнаружили, что наибольшую каталитическую активность проявляют образцы UiO-66-0.5h и UiO-66-1h (Рисунок 20), имеющие наименьший размер частиц и наибольшую дефектность (по ТГА).

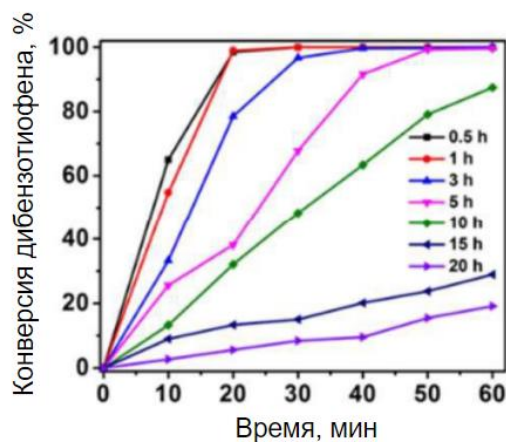


Рисунок 20 – Сравнение каталитической активности образцов UiO-66, полученных варьированием времени сольвотермального синтеза [45]

Таким образом, в работе [45] впервые наглядно показывается, что характеристики UiO-66 (в частности, размер частиц и дефектность) могут оказывать влияние на каталитическую активность в реакции окисления S-содержащих соединений. Авторы также отмечали снижение каталитической активности UiO-66 при последовательном использовании в качестве катализатора, однако, с учетом сохранения кристаллической структуры и текстурных характеристик UiO-66, предположили, что снижение каталитической активности связано с адсорбцией продукта реакции (дибензотиофенсульфона) на активных центрах МОКП.

В то же время, в работе [69] авторы демонстрируют сохранение каталитической активности по крайней мере в течение 5 последовательных циклов аналога UiO-66 с нитротерефталевой кислотой, UiO-66-NO₂. В другой работе [70], авторы показывают сохранение стабильности образцов UiO-66, синтезированных с использованием микроволнового нагрева, в течение 3-х циклов. Таким образом, можно предположить, что как каталитическая активность, так и стабильность (при повторном использовании) в значительной степени определяются условиями синтеза и характеристиками данных материалов.

В работе [68] авторы предположили, что роль Zr-МОКП в окислении дибензотиофенов сводится к генерации активных радикалов из H₂O₂. Для проверки этой гипотезы авторы провели эксперименты с использованием ЭПР-ловушек на радикалы, а также сравнили конверсии дибензотиофена в реакциях с добавками ловушек.

Так, авторы получили ЭПР-спектры систем MOF-808+H₂O₂, MOF-808+H₂O₂+дибензотиофен, MOF-808+H₂O₂+супероксиддисмутаза в присутствии ЭПР-ловушки ВМРО (Рисунок 21).

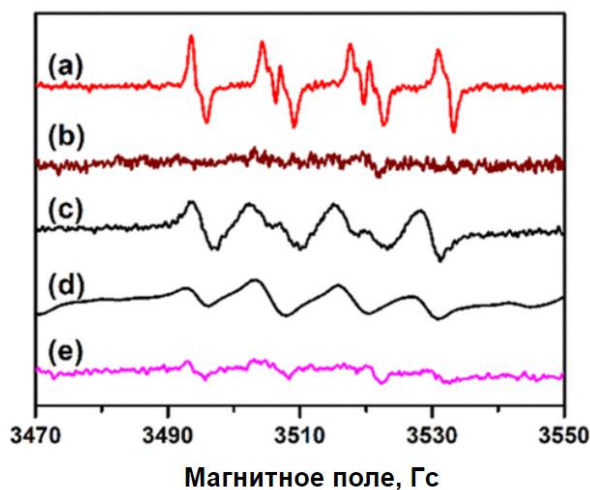


Рисунок 21 – ЭПР спектры систем MOF-808+H₂O₂(a), H₂O₂ (b), MOF-808+H₂O₂+дибензотиофен (c), MOF-808+H₂O₂+супероксиддисмутаза (d) в присутствии ЭПР-ловушки ВМРО [71]

Наличие ЭПР-спектра, соответствующего $\text{BMPO-O}_2^{\cdot-}$ в первом случае указывает на возможность образования $\text{O}_2^{\cdot-}$ радикалов в присутствии Zr-МОКП. Эксперименты с добавлением супероксиддисмутазы приводили к изменению формы и интенсивности ЭПР-спектра, что авторы связали с проявлением сигнала от BMPO-OH^{\cdot} . Таким образом, авторы заключили, что в присутствии Zr-МОКП из H_2O_2 могут образовываться как $\text{O}_2^{\cdot-}$, так и OH^{\cdot} радикалы.

Для подтверждения их роли в окислении дибензотиофена, авторы провели эксперименты с добавлением в реакционную смесь двух ловушек на радикалы, ДМСО (ловушка на OH^{\cdot}) и бензохинона (ловушка на $\text{O}_2^{\cdot-}$). Исходя из значительного снижения конверсии дибензотиофена при добавлении ДМСО, авторы делают вывод о значительном вкладе OH^{\cdot} радикалов в процесс окисления.

Однако, стоит отметить, что в целом данный эксперимент поставлен некорректно: ДМСО в подобных условиях способен сам окисляться водным H_2O_2 и более того, является в данной реакции более активным, чем дибензотиофен. Таким образом, снижение конверсии дибензотиофена может быть обусловлено конкурентным процессом окисления ДМСО до соответствующего сульфона, а не снижением концентрации OH^{\cdot} радикалов.

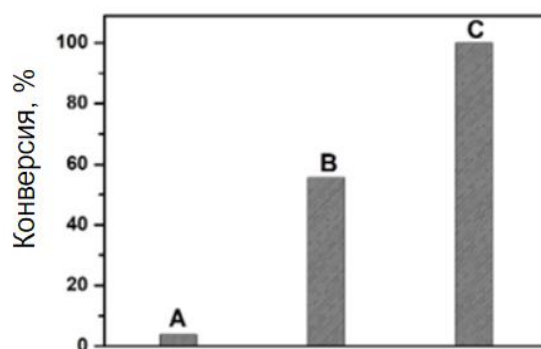


Рисунок 22 – Конверсии дибензотиофена в присутствии ДМСО (А), бензохинона (В) и без добавок ловушек (С) [71]

В случае с экспериментами по добавлению бензохинона также нельзя исключить адсорбцию ловушки на поверхность MOF-808, особенно учитывая, что количество бензохинона в данных экспериментах (10 мг) соизмеримо с количеством взятого MOF-808 (15 мг).

В работе [8] был исследован процесс окисления водным пероксидом водорода метилфенилсульфида (Схема 3), который является удобным модельным субстратом для различения процессов электрофильного и нуклеофильного переноса кислорода [72].

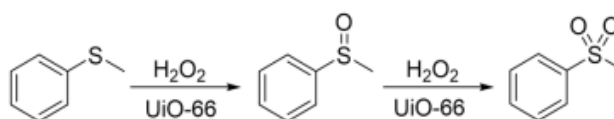


Схема 3 – Схема процесса окисления метилфенилсульфида в присутствии UiO-66

Было продемонстрировано, что UiO-66 способен окислять метилфенилсульфид в сульфоксид и сульфон с высокими конверсиями и использованием стехиометрических количеств водного H_2O_2 , что означает также высокую эффективность использования H_2O_2 . Учитывая, что радикальные процессы окисления H_2O_2 как правило имеют низкие значения эффективности по перекиси водорода (в силу большого вклада процессов непродуктивного разложения), в данном случае можно с полной уверенностью утверждать, что процесс окисления метилфенилсульфида в присутствии UiO-66 предполагает гетеролитическую активацию пероксида водорода.

Авторы показывают, что селективность окисления может меняться в зависимости от выбора растворителя: при проведении реакции в ацетонитриле или дихлорметане основным продуктом реакции является метилфенилсульфон, в то время как выбор метанола в качестве растворителя приводит к высокой селективности по метилфенилсульфоксиду (Рисунок 23).

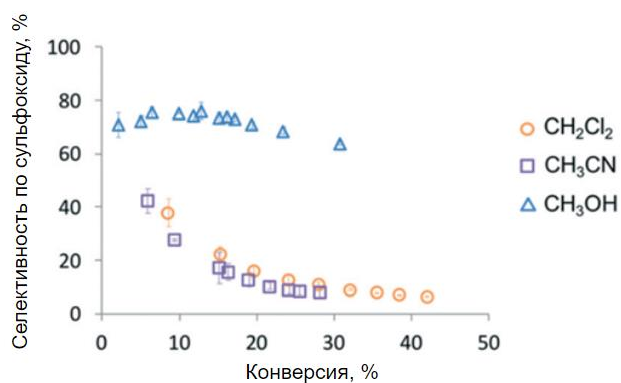


Рисунок 23 – Селективность по метилфенилсульфоксиду в разных растворителях [8]

Авторы также предположили, что в качестве активных центров могут выступать Zr-OH/ H_2O группы. Для проверки данной гипотезы авторы синтезировали серию образцов UiO-66 с разным содержанием Zr-OH/ H_2O групп. В дальнейшем было обнаружено, что каталитическая активность образцов в целом коррелирует с количеством Zr-OH/ H_2O групп, однако в полученной закономерности нет прямой пропорциональности между каталитической активностью и количеством Zr-OH/ H_2O групп (Таблица 5). Авторы работы [8] предполагают, что данный факт связан с различным стерическим окружением вокруг Zr-OH/ H_2O групп в UiO-66. В то же время, учитывая относительно большой размер частиц образцов, с которыми они работали (180-250 нм), можно предположить искажение кинетических данных за счет диффузионных ограничений.

Таблица 2 – Параметры образцов UiO-66 и наблюдаемые начальные скорости окисления МФС и МФСО

Оригинальное обозначение	Количество -ОН/Н ₂ O групп на Zr ₆ кластер	Начальная скорость окисления МФС, $\times 10^{-7}$ М/с	Начальная скорость окисления МФСО, $\times 10^{-7}$ М/с
BzOH-UiO-66	1	8.3	16.8
HCOOH-UiO-66	0.7	7.5	26.4
Decap-UiO-66	4.8	14.7	35.3

Высокая селективность по метилфенилсульфону при проведении реакции в ацетонитриле указывает на преобладание нуклеофильных свойств каталитически активной частицы. Принимая во внимание тот факт, что для проявления нуклеофильных свойств среди пероксокомплексов d^0 металлов зачастую необходимо взаимодействие с основными центрами, можно предположить, что образование активных пероксо-частиц происходит при взаимодействии H₂O₂ с Zr-ОН/Н₂O группами UiO-66 за счет основной природы Zr-ОН групп.

1.2.3. Особенности методологии исследования Zr-МОКП для каталитических применений

Несмотря на крайнее разнообразие кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, катализируемых Zr-МОКП, можно выделить набор ключевых характеристик исследуемых материалов, обуславливающих их каталитическую активность и селективность в выбранных реакциях, и, таким образом, попадающих в фокус внимания исследователей. В первую очередь, это текстурные характеристики материала (размер частиц, удельная поверхность) и каталитически активные центры. В данном разделе мы кратко сформулируем две основные лакуны в методологии исследования Zr-МОКП для каталитических применений, которые широко представлены в литературе, и, тем самым, значительно усложняют систематическое исследование каталитических и физико-химических свойств Zr-МОКП.

Во-первых, неполная характеристика исследуемых образцов и отсутствие систематических вариаций в свойствах исследуемых образцов. Как уже говорилось ранее, на каталитические свойства Zr-МОКП может влиять ряд параметров. Поэтому, для корректного и систематического исследования влияния каждого из параметров материала на его свойства необходимо варьирование только одного параметра, с фиксированием остальных признаков. Например, как уже говорилось ранее, в работе [34] авторы наблюдают корреляцию между дефектностью образцов UiO-66 и их каталитической активностью в реакции окисления

дибензотиофена, однако не учитывают вариации в размерах частиц, что потенциально может искажать полученную зависимость. Вероятно, отсутствие пристального внимания к размеру частиц в рассмотренных ранее работах обусловлена отсутствием в литературе общих представлений об аспектах молекулярной диффузии в Zr-МОКП, что заставляет исследователей при обсуждении этого вопроса ограничиваться общими рассуждениями о размерах пор исследуемых материалов и молекул-субстратов (например, [60]).

В то же время, данные о каталитических свойствах различных Zr-МОКП также являются довольно разрозненными из-за значительных вариаций в условиях проведения каталитических экспериментов и расчетов их каталитической активности. Из-за отсутствия стандартного набора условий (пусть и для различных классов реакций) при обсуждении каталитической активности Zr-МОКП крайне редко можно встретить такие параметры как TOF и TON, что затрудняет агрегацию данных из различных источников.

Во-вторых, невнимание к химическим свойствам каталитически активных центров в Zr-МОКП, в особенности взаимосвязи между их состоянием и условиями каталитической реакции. Например, повторим, что в ранее обсуждавшейся работе [59] авторы предварительно активируют материал при высокой температуре, чтобы удалить ассоциированные с Льюисовскими кислотными центрами молекулы воды и повысить его каталитическую активность в реакции гидролиза метилпараоксона, которая проводится *в воде*. Более общей проблемой является обсуждение дефектов в составе Zr-МОКП без разделения их на различные по своим химическим свойствам функциональные группы, в частности на Zr-OH/H₂O группы и Zr-центры, связанные с остатками кислот-модуляторов.

Таким образом, на сегодняшний день существует острая необходимость в развитии методологических аспектов исследования Zr-МОКП, в частности, в демонстрации систематического подхода при синтезе и изучении свойств Zr-МОКП, в развитии общих представлений о возможных диффузионных ограничениях внутри систем пор Zr-МОКП и, наконец, в создании новых количественных подходов для определения каталитически активных центров.

1.3. Методы машинного обучения

1.3.1. Краткая история развития области машинного обучения

Зарождением области искусственного интеллекта традиционно считают опубликованную в 1943 году работу У. Питса и У. Мак-Коллока «Логическое исчисление идей, относящихся к

нервной активности», в которой впервые появляется концепция искусственного нейрона. В 1957 году Ф. Розенблатом была предложена математическая модель первой нейронной сети, «перцептрона» [73], которая была реализована в виде электронной машины «Марк-1» в 1960 году. Перцептрон был способен решать простейшие задачи классификации (в частности, распознавать некоторые из символов английского алфавита), но тем не менее стал одним из ключевых этапов в развитии теории нейронных сетей. В дальнейшем перцептроны активно изучались вплоть до конца 1960-ых годов. В 1969 году М. Мински и С. Пейперт в работе [74] указали на значительные ограничения перцептронов, что привело к снижению интереса исследователей к данным алгоритмам вплоть до середины 1980-ых годов. Новый импульс к исследованию нейронных сетей был получен благодаря переоткрытию метода обратного распространения ошибки независимо Д. Румельхартом и Р. Вильямсом в 1986 году [75].

Следующим этапом в развитии нейронных сетей стала концепция глубокого обучения (deep learning), предложенная в 2006 году. Основу для глубокого обучения заложили развитие компьютерных мощностей в 2000-ых годах (в частности, использование графических процессоров), многократное увеличение объема доступных данных, а также модификация методов обучения нейронных сетей (разделения процесса обучения на предобучение и дообучение [76,77], регуляция скорости обучения, регуляризации методом исключения). Глубокое обучение многослойных нейронных сетей значительно расширило область их применения для моделирования сложных, нелинейных закономерностей (например, распознавание изображений, речи т. д.). Одним из наиболее ярких примеров глубокого обучения является представленная в 2021 году программа AlphaFold, способная с высокой точностью предсказывать пространственную структуру белков [78]. В последние годы большой интерес исследователей вызывают также генеративные состязательные сети (GAN) и большие языковые модели (LLM), которые активно исследуются в рамках задач генерации текстов, изображений и т. д.

Однако, история развития методов машинного обучения не ограничивается только нейронными сетями. Так, в 1967 был создан метрический алгоритм классификации, также известный как метод k ближайших соседей [79]. Данный метод заложил основы для развития других метрических алгоритмов машинного обучения.

В 1990-ых и ранних 2000-ых были разработаны метод опорных векторов [80,81], метод случайного леса [82] и метод градиентного бустинга [83], которые показали в дальнейшем большую эффективность и гибкость для различных задач классификации и регрессии.

Наконец, отдельно стоит отметить, что начиная с 2010-ых годов происходит значительный рост количества библиотек с открытым исходным кодом, используемых для машинного обучения:

- В 2010 году выходит библиотека scikit-learn, объединяющая в себе множество методов для подготовки и анализа данных, а также некоторые простейшие алгоритмы машинного обучения [84].
- В 2014 году выходит библиотека XGBoost [85], предоставляющая различные функции для решения задач методом градиентного бустинга.
- В 2015 году выходит библиотека TensorFlow [86], а в 2016 — библиотека PyTorch [87], функционал которых относится к созданию и обучению нейронных сетей.
- В 2017 году выходит библиотека Catboost [88], в которой реализовано несколько новых модификаций метода градиентного бустинга.

Очевидным результатом такого роста стало повышение доступности методов машинного обучения для исследователей из различных областей естественных наук, рост числа публикаций, посвященных применению методов машинного обучения для узкоспециализированных задач.

1.3.2. Основные этапы в создании модели машинного обучения для задачи регрессии

Несмотря на то, что методы машинного обучения могут быть применены к совершенно различным задачам регрессии, в процессе создания модели для определенной цели можно выделить ряд ключевых стадий, которые не зависят от конкретики задачи. Данный раздел ставит своей целью кратко коснуться ключевых стадий в создании моделей машинного обучения, начиная со сбора данных и заканчивая оценкой точности модели. Более подробное обсуждение данной темы можно найти в книге [89]. Поскольку некоторые исследователи выделяют интерпретацию моделей как еще одну (хоть и не всегда *обязательную*) стадию в их создании, мы дополнительно коснемся представленных на сегодняшний день подходов к интерпретации моделей машинного обучения.

Создание модели машинного обучения для задач регрессии начинается со сбора обучающих данных. Качество набора данных является важнейшим фактором в создании модели машинного обучения. Данные могут быть собраны из различных источников, включая открытые базы данных. Например, в работах, посвященных предсказанию адсорбционных свойств МОКП, зачастую используются данные Кембриджской кристаллографической базы данных [90,91]. Однако, в случае узкоспециализированных задач, готовых наборов данных может не существовать, что приводит к необходимости агрегирования данных вручную исследователем. С

одной стороны, необходимость в сборе данных вручную значительно замедляет этот процесс. С другой стороны, ручной сбор данных может приводить к меньшему количеству ошибок и более высокому качеству набора данных.

Полученные после стадии сбора данные делятся на *целевую переменную*, для предсказания которой будет обучаться модель, и *признаки*, на основании которых модель будет делать прогноз. Среди основных типов признаков, которые могут быть использованы при обучении модели регрессии выделяют:

- численные признаки — принимают целочисленные либо вещественные значения. Например, концентрация вещества, температура и т.д.
- категориальные признаки — принимают значения из дискретного неупорядоченного множества. Например, цвет вещества. Наличие признаков такого типа требует дополнительной стадии **кодирования категориальных признаков** на этапе предобработки данных (см. ниже).
- бинарные признаки — принимают значения 0 или 1.

Также для обучения моделей регрессии могут быть использованы более сложные по своей структуре признаки, например изображения, тексты и т.д.

Далее, на стадии предобработки данных происходит работа с *пропусками*, *выбросами* и *ошибками разметки*. Как правило, объекты, в которых присутствуют пропуски, можно удалить из набора данных. Однако, если содержание пропусков высоко, то объем итогового набора данных может оказаться слишком мал для построения модели адекватной точности. Поэтому, в некоторых случаях пропуски могут быть заменены на среднее/медианное значение рассматриваемой переменной по набору данных. Стоит отметить, что методы работы с пропусками во многом зависят от предполагаемой в дальнейшем архитектуры модели. Так, некоторые модели (например, решающие деревья), обладают собственными средствами для работы с пропусками, в то время как другие – например, линейные модели или нейронные сети, неспособны работать с данными, содержащими пропуски. Под *выбросами* подразумеваются объекты, параметры которых значительно отличаются от большинства объектов, представленных в наборе данных. Выбросы могут быть как результатом ошибки при сборе данных (т. е. быть ошибкой разметки) и, соответственно, должны быть удалены из набора данных, так и настоящими статистическими аномалиями, требующими отдельного внимания исследователя.

Далее, происходит кодирование категориальных признаков и, в некоторых случаях, *нормализация данных*. Под кодированием категориальных данных подразумевают их преобразование в численные представления по определенным правилам. Для проведения такой

процедуры используются специальные алгоритмы, называемые *энкодерами*. Простейшим примером энкодера является Label Encoder, который заменяет категориальные признаки целыми числами начиная с 0 (Рисунок 24). На сегодняшний день существует большое множество энкодеров, имеющих разные преимущества и недостатки [92]. Наконец, если признаки в наборе данных варьируются в значительно отличающихся по масштабу диапазонах, перед обучением модели проводят нормализацию данных.

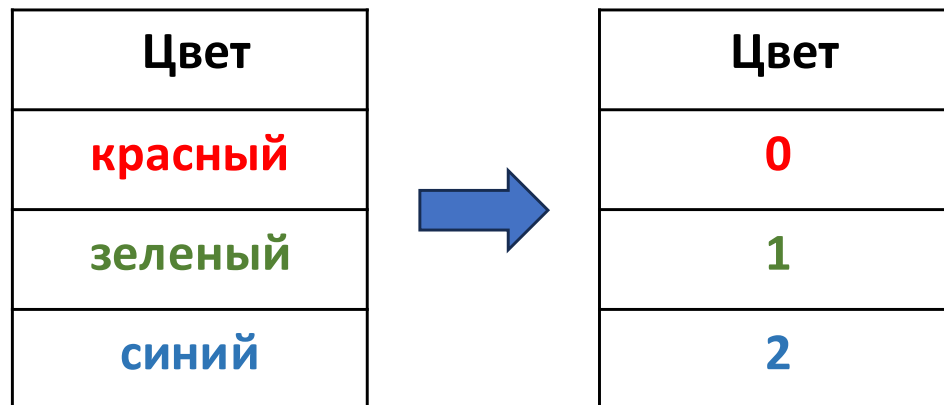


Рисунок 24 – Пример работы Label Encoder

Среди стадий предобработки данных отдельно стоит отметить этап *конструирования признаков*. Под конструированием признаков подразумевается преобразование пространства признаков к более эффективному виду для упрощения работы модели машинного обучения и повышения ее предсказательной способности. Наиболее известным методом конструирования признаков является метод главных компонент (Principal Component Analysis, PCA), который позволяет уменьшать размерность данных за счет перехода от исходных переменных к их линейным комбинациям. В то же время, при конструировании признаков могут быть использованы и более сложные, нелинейные функции от исходных признаков.

Далее, набор данных случайным образом разделяется на **тренировочную** (70-80% данных) и **тестовую** (20-30% данных, соответственно) части. Тренировочная часть данных используется для обучения набора моделей, оптимизации **гиперпараметров** каждой модели и, наконец, выбора среди них модели с наибольшей точностью. Рассмотрим процесс обучения более подробно.

Итак, при создании модели машинного обучения обычно выбирают несколько алгоритмов, как правило относящихся к различным классам (линейная регрессия, метод ближайших соседей, метод случайного леса, градиентный бустинг и т. д.). Каждый из вышеупомянутых алгоритмов имеет ряд **гиперпараметров**, который регулирует сложность алгоритма (более подробно для каждого алгоритма см. следующий раздел). При неправильном выборе значений гиперпараметров существуют риски получить недостаточно сложную модель

или, наоборот, получить переобученную модель, которая имеет сверхвысокую точность на тренировочных данных и не способна давать адекватный прогноз на тестовых данных. Для оптимизации гиперпараметров модели существует ряд методов, например, поиск по решетке, случайный поиск, баесовская оптимизация, эволюционные алгоритмы и т. д. Для определения точности модели с определенным набором гиперпараметров используется метод **кросс-валидации**. Данный метод предполагает разбиение тренировочной части данных на N равных непересекающихся частей и далее N итераций обучения модели на $N-1$ полученных частях с последующей оценкой точности на части данных, которые не участвовали в обучении (Рисунок 25). Таким образом, каждая из N частей используется для тестирования один раз. Как правило, $N \leq 10$, однако в некоторых случаях кросс-валидация может проводится по отдельным объектам (Leave-One-Out cross-validation).



Рисунок 25 – Пример 4-кросс-валидации

Для оценки точности модели (как при оптимизации с помощью кросс-валидации, так и при сравнении моделей между собой) могут быть использованы различные **метрики**, некоторые из которых приведены ниже:

- **Среднеквадратичная ошибка** (Mean Squared Error, MSE): наиболее часто используемая в задачах регрессии метрика, что обусловлено ее дифференцируемостью. Основным недостатком этой является высокая чувствительность к выбросам.
- **Средняя абсолютная ошибка** (Mean Absolute Error, MAE): менее чувствительная к выбросам метрика, которая, однако, не является дифференцируемой, что делает процесс обучения более длительным и сложным.
- **Средняя абсолютная относительная ошибка** (Mean Absolute Percentage Error, MAPE): Метрика, которая не зависит от масштаба данных, что делает ее удобной для интерпретации модели. Основным недостатком является потенциальная несимметричность вклада в ошибку при занижении и завышении прогноза модели.

Далее, выбирается модель, показавшая наилучший результат на тренировочной части. Для независимой оценки точности полученной модели используется тестовая часть набора данных. Также на этой стадии может быть осуществлена дополнительная настройка гиперпараметров модели с построением *кривой валидации*, которая представляет собой зависимость точности модели на тренировочной и тестовой частях набора данных от сложности модели (Рисунок 26).

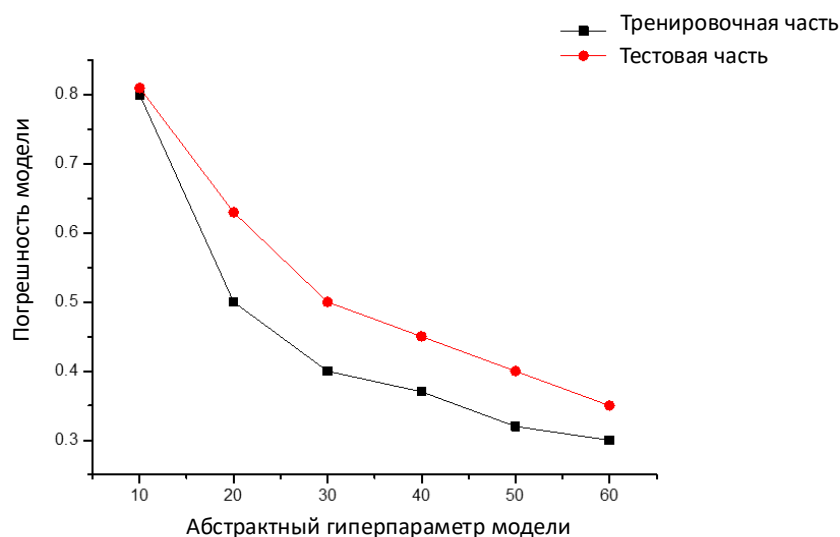


Рисунок 26 – Пример кривой валидации

Наконец, обученную модель *интерпретируют*, т.е. оценивают различные факторы, которые влияют на результат работы модели. К основным методам интерпретации можно отнести ранжирование признаков по степени их важности для модели (методы feature importance, имплементированные в большинство современных библиотек машинного обучения, метод SHAP values и т. д.) или визуализацию зависимостей между отдельными признаками и прогнозом модели (методы Partial Dependence Plot, Individual conditional expectation и т. д.).

Таким образом, создание высокоточных моделей машинного обучения для задач регрессии является многоступенчатым, часто рекурсивным процессом, требующим большого внимания к деталям. Однако, стоит отметить, что на сегодняшний день существует значительное количество библиотек для машинного обучения, предоставляющих автоматизированные инструменты для всех стадий создания и обучения модели, что значительно упрощает этот процесс.

1.3.3. Наиболее распространенные методы машинного обучения для задач регрессии

Линейная регрессия

Линейная регрессия — один из наиболее простых и широко используемых методов при анализе данных, предназначенный для решения задач регрессии [93,94]. Этот метод основан на предположении о линейной зависимости между независимыми признаками и целевым признаком (1-2). Основная цель линейной регрессии — найти оптимальную линейную функцию (набор коэффициентов b_0, b_1, \dots, b_n), которая наилучшим образом описывает наблюдаемые данные. Существует значительное отличие многомерной линейной регрессии от одномерной линейной регрессии:

$$y = b_0 + b_1 * x_1 + \dots + b_n * x_n \quad (1)$$

$$y = b_0 + (b, x) \quad (2)$$

При наличии среди признаков линейно зависимых можно построить вектор v , ортогональный любому из объектов набора данных x (т.е. $(v, x) = 0$), что приводит к бесконечному числу оптимальных решений (3):

$$(b + \alpha * v, x) = (b, x) + \alpha * (v, x) = (b, x) + 0 = (b, x) \quad (3)$$

Таким образом, при оптимизации модели многомерной линейной регрессии можно получить решения со сколько угодно большими весами. Такие решения не очень хороши, поскольку обеспечивают высокую чувствительность модели к крайне маленьким изменениям в признаках объектов, т. е. переобучению.

Для решения данной проблемы используется метод **регуляризации**: при обучении модели вводится дополнительный штраф за норму весов модели b , умноженный на коэффициент λ , называемый параметром регуляризации. Наиболее распространенными подходами являются L_1 и L_2 -регуляризация (4-5):

$$L_1 = \lambda * \sum |b_i| \quad (4)$$

$$L_2 = \lambda * \sum (b_i)^2 \quad (5)$$

Тип регуляризации и коэффициент λ являются единственными гиперпараметрами метода многомерной линейной регрессии. Стоит отметить, что регуляризация используется не только для линейной регрессии, но также и для таких алгоритмов как случайный лес, метод опорных векторов, градиентный бустинг и нейронные сети, поскольку использование регуляризации приводит к более стабильным и интерпретируемым результатам.

Линейная регрессия имеет ряд преимуществ: простота для интерпретации и малое время

для обучения на больших объёмах данных. Тем не менее, этот метод имеет и свои недостатки. Для высокой предсказательной способности метода необходимо, чтобы связь между переменными была линейной, что может не соответствовать реальным данным и требовать дополнительной стадии конструирования признаков. Также линейная регрессия чувствительна к выбросам.

Метод ближайших соседей

Метод ближайших соседей (K-Nearest Neighbors, KNN) представляет собой алгоритм регрессии, в основе предсказательной способности которого лежит предположение о том, что расположенные близко друг к другу в пространстве признаков объекты имеют схожие значения целевой переменной [89]. В процессе работы алгоритм вычисляет расстояние между рассматриваемым образцом и всеми образцами из тренировочной части набора данных, далее выбирает среди последних k -ближайших и, наконец, рассчитывает их среднее арифметическое, которое является итоговым прогнозом модели (Рисунок 27). При этом под расстоянием могут подразумеваться различные метрики (евклидово расстояние, манхэттенское расстояние, косинусное расстояние и т.д.). Вид метрики, а также число k являются гиперпараметрами модели и могут быть заданы исследователем.

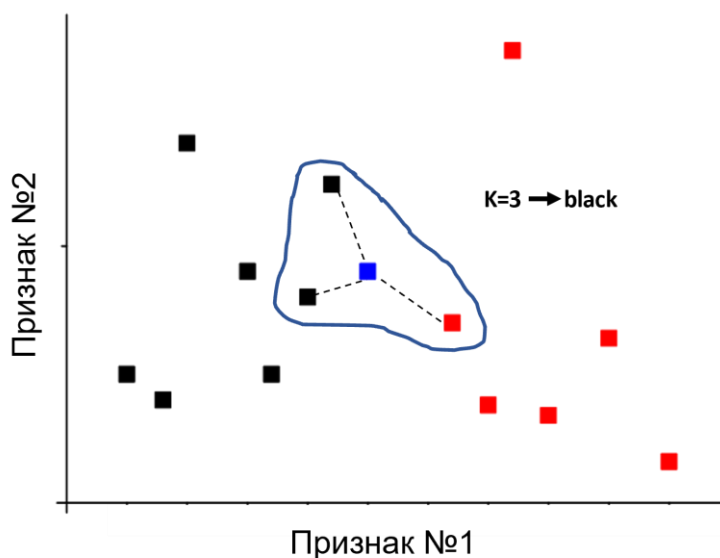


Рисунок 27 – Пример работы алгоритма k -ближайших соседей для задачи классификации ($k=3$)

Стоит отметить, что метод ближайших соседей не создает непосредственно модель в процессе обучения, но использует тренировочные данные для каждого отдельного предсказания, а существующие на сегодняшний день вариации этого метода (например, с использованием метрических деревьев [95], k - d -деревьев и т.д.) направлены на более эффективный поиск соседних точек в пространстве признаков.

К преимуществам метода ближайших соседей можно отнести простоту в реализации и интерпретации, высокую точность прогнозов при правильном подборе k и метрики расстояния, наличие хорошо проработанного математического описания алгоритма. К недостаткам алгоритма можно отнести чувствительность к выбросам и шуму, к несбалансированным классам в данных, а также **проблему размерности**, связанную с необходимостью экспоненциального увеличения объема тренировочной части набора данных при росте пространства признаков для сохранения высокой прогностической точности [96].

Ансамблевые методы

В основе ансамблевого метода лежит идея объединения предсказаний от нескольких базовых моделей, имеющих, как правило, низкую точность, для достижения более высокой предсказательной способности [97]. Иными словами, если каждая отдельная модель может ошибаться, комбинирование результатов нескольких моделей может помочь минимизировать те ошибки, которые они совершают. Однако, для увеличения точности ансамбля необходимо выполнение двух условий:

- достаточная сложность базовых моделей (т. е. несмещенность их ошибок)
- независимость (т. е. нескоррелированность их попарных ошибок).

Для выполнения первого условия в большинстве ансамблевых методов в качестве базовых моделей используют **деревья решений**, которые способны достигать нулевых ошибок при достаточной сложности (Рисунок 28). В основе деревьев решений лежит разбиение пространства признаков на множество простых решений с использованием определенных критериев (например, индекс Джини [98], энтропия Шеннона [99] и т.д.) на каждом узле дерева.

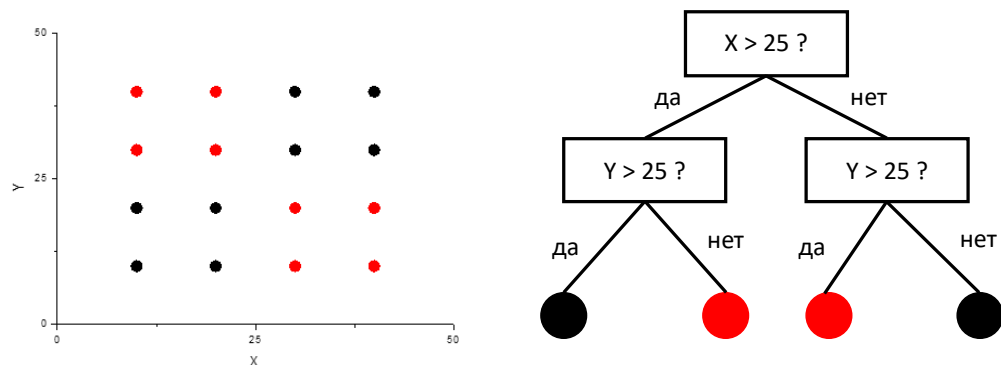


Рисунок 28 – Пример построения дерева решения для задачи классификации.

Для выполнения второго необходимого условия (т. е. минимизации скоррелированности попарных ошибок) используется обучение каждого из базовых алгоритмов на различных выборках из тренировочной части датасета. Такой набор выборок получается с помощью метода **бутстрэпа** (Bootstrap) [100]. Метод бутстрэпа позволяет создать ряд подвыборок X_1, \dots, X_M

(размер каждой подвыборки совпадает с размером исходного набора данных), каждая из которых получается выбором произвольного объекта из X с *возвращением* (Рисунок 29).

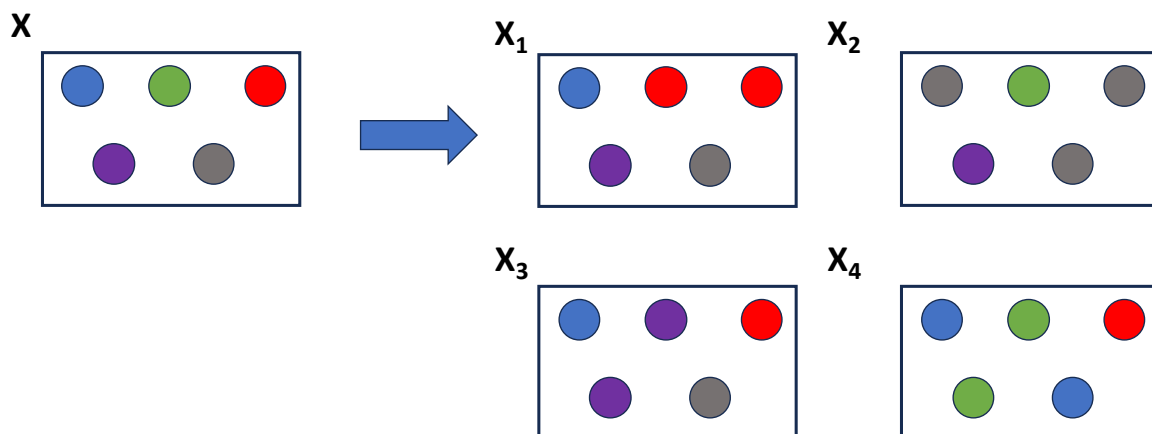


Рисунок 29 – Пример бутстрэпа

Далее, на каждой из таких подвыборок X_1, \dots, X_M обучается один базовый алгоритм, а для получения итогового прогноза предсказания базовых моделей усредняются. Данный метод носит название беггинга (сокращение от Bootstrap aggregation) [101]. Беггинг послужил первым примером ансамблевых методов машинного обучения и заложил основу для дальнейшего создания более эффективного метода случайного леса (Random Forest) [82]. Метод случайного леса является модификацией беггинга над решающими деревьями, при обучении которых для каждого разбиения признаки выбираются не из всех признаков, а из некоторого случайного подмножества. Последнее отличие обеспечивает большую устойчивость случайного леса к переобучению по сравнению с беггингом над решающими деревьями. В качестве основных гиперпараметров метода беггинга над решающими деревьями и случайного леса нужно отметить количество базовых деревьев, их глубину.

Градиентный бустинг

Градиентный бустинг является на сегодняшний день одним из самых известных и активно используемых методов машинного обучения [102]. Суть метода заключается в поиске такой $\hat{f}(x)$, представляющей собой линейную комбинацию из нескольких более простых функций (6), которая минимизировала бы некоторую функцию потерь $L(y, f(x))$, где y – целевая переменная, соответствующая погрешности модели на тренировочной части данных (7):

$$\hat{f}(x) = \sum_{i=0}^M \hat{f}_i(x) \quad (6)$$

$$L(y, f(x)) = \sum_{i=1}^N L(y_i, f(x_i)) \quad (7)$$

Построение искомой комбинации функции происходит итеративно: за один шаг добавляется одна новая функция вида $\hat{f}(x)=h(x, \theta)$, где θ - набор гиперпараметров функции (8). Гиперпараметры выбираются так, чтобы минимизировать градиент функции потерь на всех данных (9-10), а коэффициент ρ_t , с которым новая функция добавляется к существующей композиции — так, чтобы минимизировать функцию потерь (11).

$$\hat{f}(x) = \sum_{i=0}^{t-1} \hat{f}_i(x) \quad (8)$$

$$r_{it} = - \left[\frac{\partial L(y_i, f(x_i))}{\partial f(x_i)} \right], \quad \text{для } i = 1, \dots, N \quad (9)$$

$$\theta_t = \arg \min_{\theta} \sum_{i=1}^N (r_{it} - h(x_i, \theta))^2 \quad (10)$$

$$\rho_t = \arg \min_p \sum_{i=1}^N L(y_i, \hat{f}(x_i) + \rho * h(x_i, \theta_i)) \quad (11)$$

Каждая последующая функция в составе модели градиентного бустинга призвана уменьшить общую погрешность модели. Иными словами, градиентный бустинг осуществляет оптимизацию значения функции потерь в функциональном пространстве. Стоит отметить, что метод градиентного бустинга является общей методологией построения алгоритмов машинного обучения, где базовые функции могут быть различными. Однако, наиболее часто для построения модели градиентного бустинга используются деревья решений.

На сегодняшний день существует несколько реализаций алгоритма градиентного бустинга, среди которых самыми известными являются библиотеки XGBoost, LightGBM и CatBoost. Поскольку в дальнейшем большая часть работы посвящена использованию библиотеки CatBoost, стоит подробно рассмотреть особенности данной реализации.

CatBoost (от Categorical Boosting) — это алгоритм градиентного бустинга с особым акцентом на прямой обработке категориальных переменных, что отличает его от других алгоритмов градиентного бустинга, которым обычно требуется предварительное кодирование категориальных данных с использованием энкодеров [88]. В алгоритме CatBoost реализовано несколько инновационных подходов, которые повышают его производительность и снижают риск переобучения. Во-первых, алгоритм CatBoost использует упорядоченный бустинг, суть которого сводится к обучению на различных перестановках набора данных и усреднения прогнозов моделей, что гарантирует вычисления градиента только для ранее невиданных данных и значительно снижает переобучение. Во-вторых, обработка категориальных переменных на основе их статистических свойств. В-третьих, в алгоритме CatBoost используются симметричные

деревья, что делает модель более интерпретируемой, а также значительно снижает время обучения и ускоряет время прогнозирования.

1.3.4. Применение методов машинного обучения в исследовании металл-органических каркасов

Первые работы, посвященные использованию методов машинного обучения для изучения металл-органических координационных полимеров, появились в 2007 году [103] и менее чем за 20 лет данное направление стало обширной областью исследований в современном материаловедении [104,105].

Методы машинного обучения используются при изучении МОКП для решения двух принципиально различных задач. В первую очередь, это скрининг по структурам МОКП в поисках материалов с заданными свойствами, которому на сегодняшний день посвящено преобладающее количество работ. Использование методов машинного обучения для скрининга МОКП обосновано исключительно большим количеством известных на сегодняшний день структур (более 100,000) [106] и особенно актуально для тех областей, где экспериментальная проверка всех известных или гипотетических структур даже для одного конкретного приложения технически и экономически невозможна. Во-вторых, методы машинного обучения активно применяются для исследования отдельных свойств конкретных материалов, например, оптимальных условий синтеза конкретного МОКП и, в том числе, для создания узкоспециализированных ML-потенциалов, которые позволяют ускорять квантово-механические расчеты свойств МОКП.

Объем, тип и структура данных, используемых для обучения моделей машинного обучения, значительно зависит от задач исследователя. Для проведения скрининга по структурам используют готовые наборы данных, которые могут содержать до нескольких сотен тысяч записей. Структуры МОКП в таких наборах данных могут быть как реально существующими, так и чисто гипотетическими, полученными с использованием различных математических подходов (Таблица 3).

Таблица 3 – Некоторые известные базы данных структур МОКП

База данных	Количество структур	Тип структуры	Источник
С рассчитанными свойствами			
CoRE MOF 2014	~4,700	Экспериментальные	[107]
CoRE MOF 2019	~14,000	Экспериментальные	[108]

CSD MOF	~10,000	Экспериментальные	[109]
hMOF	~13,7000	Гипотетические	[110]
BW-DB	~325,000	Гипотетические	[111]
ToBaCCo	~13,000	Гипотетические	[112]
Diverse ToBaCCo	~20,000	Гипотетические	[113]
QMOF	~15,000	Экспериментальные	[114]
ARC-MOF	~280,000	Экспериментальные и гипотетические	[115]
С экспериментальными свойствами			
NIST ISODB	~4,000	Экспериментальные	[116]
SynMOF	~900	Экспериментальные	[117]
DigiMOF	~15,000	Экспериментальные	[118]

В то же время, для создания узкоспециализированных моделей используют небольшие наборы данных, собранных агрегацией из литературных источников, либо составленных из экспериментальных данных, полученных непосредственно исследователями. Некоторые примеры подобных наборов могут быть найдены в работах [119,120]. Если речь идет о создании ML-потенциалов, то для обучения моделей используются результаты квантово-механических расчетов.

Признаки, используемые в дальнейшем для обучения моделей, могут выбраны вручную исследователем исходя из общих соображений и его опыта в рассматриваемой области. Например, при создании моделей, предсказывающих адсорбционные свойства МОКП, совершенно обосновано опираться на такие признаки как объем и геометрия пор, удельная поверхность и т.д. В этом ключе большое значение имеют геометрические, топологические [121] и энергетические дескрипторы [122]. В то же время, к выбору признаков можно отнести более формальным путем, используя графовые [114,123] и текстовые [124] дескрипторы, тем самым, не полагаясь на интуицию исследователя.

Конкретные алгоритмы машинного обучения, используемые в исследовании металл-органических каркасов могут быть совершенно различными. В литературе можно найти примеры использования алгоритмов линейной регрессии [125,126,127,122], метрических [128, 129, 130] и ансамблевых подходов [131], а также методами градиентного бустинга [132,133,134] и нейронными сетями. Выбор конкретного алгоритма обусловлен конкретной задачей исследователя, объемом и структурой данных, требуемой точностью предсказания и вычислительной стоимостью. Стоит отметить, что не существует универсальных алгоритмов,

которые показывали бы высокую эффективность для любых типов задач. Как правило, для каждой практической задачи проводят сравнение нескольких алгоритмов машинного обучения с выбором наиболее точного. Примеры подобного сравнения различных алгоритмов для задач разделения CO_2/N_2 и улавливания CO_2 можно найти в работах [135] и [136], соответственно.

На сегодняшний день, в литературе можно найти ограниченное количество работ, посвященных применению методов машинного обучения для исследования свойств UiO-66. Основная часть исследований направлена на создание ML-моделей, которые могли бы ускорить и упростить квантово-механические и молекулярно-динамические расчеты свойств UiO-66 (примеры можно найти в [137,138]). В работе [139] авторы создали ряд моделей для предсказания некоторых адсорбционных и механических свойств UiO-66 на основании процедурно сгенерированной библиотеки дефектных структур UiO-66 и молекулярно-динамических расчетов. Гораздо меньшая часть исследований посвящена созданию моделей для предсказания экспериментальных свойств аналогов UiO-66 на основании условий синтеза. Так, в работе [140] авторы применили методы машинного обучения для исследования пространства условий синтеза UiO-67 и UiO-67(Hf), а в работе [141] аналогичный анализ был произведен для UiO-66(Ce). Влияние условий синтеза на некоторые ключевые свойства UiO-66 также было рассмотрено в работе [142], однако авторы ограничились простейшим статистическим анализом.

Таким образом, методы машинного обучения видоизменяют привычные нам методы исследования металл-органических координационных полимеров, открывая возможности для решения как фундаментальных (предсказания физических и электронных свойств, стабильности), так и практических вопросов (например, эффективный поиск новых материалов для процессов хранения и разделения газов).

Заключение к литературному обзору

Анализ существующей на данный момент литературы показывает, что условия синтеза UiO-66 определяют многие свойства получаемого материала, от удельной поверхности до размера частиц и дефектности. Несмотря на то, что связь между условиями синтеза и свойствами UiO-66 неоднократно становилась объектом внимания исследователей, изучение этого вопроса всегда ограничивалось лишь качественными корреляциями. В то же время, агрегация большого количества литературных данных вместе с использованием существующих на данный момент методов машинного обучения могла бы помочь в переходе от качественных оценок к количественным предсказаниям характеристик получаемых материалов и, более того, к направленному синтезу UiO-66 с заданными свойствами.

Несмотря на существование целого набора продвинутых физико-химических методов анализа, систематическое исследование Zr-МОКП для различных приложений значительно затруднено и требует разработки новых подходов к характеристике данного класса материалов, которые учитывали его особенности.

Как следствие, на сегодняшний день отсутствует систематическое понимание того, какие факторы определяют различия в каталитической активности Zr-МОКП в широком спектре кислотно-основных и окислительных реакций. Более детальное обсуждение процессов окисления органических тиоэфиров и других сера-содержащих соединений показывает, что на сегодняшний день в данной области также нет общих представлений о влиянии отдельных факторов (размер частиц, дефектность и состав дефектов) на каталитические свойства UiO-66 и других Zr-МОКП в данных реакциях. Природа и реакционная способность активной частицы, которая образуется при взаимодействии Zr-МОКП с H_2O_2 , во многом остается неизученной, но представляет большой интерес для развития фундаментальных представлений о природе каталитически активных пероксокомплексов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Расчетные методы

Обработка литературных данных, создание и обучение моделей, а также визуализация полученных результатов была проведена с использованием среды разработки Jupiter Notebook на языке Python 3. В процессе работы были использованы Python-библиотеки NumPy, Matplotlib, Sklearn, CatBoost, SHAP and PDPBox [143,144,145].

Деление набора данных на тренировочную и тестовые части проводилось с сохранением статистического распределения по типам модуляторов. Для обработки категориальных данных был использован CatBoost Encoder. Оптимизация гиперпараметров каждой модели проводилась с использованием 7-кросс-валидации, с дополнительной проверкой полученных результатов по кривым валидации (см. Рисунки П5-П8).

Все полученные результаты доступны по ссылкам <https://github.com/kirloy/diyUiO-66> или <https://doi.org/10.5281/zenodo.10277533>.

2.2. Приборы

ГХ-анализы проводили на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ВРХ-5 (30 м × 0,25 мм). Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали с использованием электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Themis Z (Нидерланды), работающего на напряжении 200 кВ. Образцы для ПЭМ-исследования были приготовлены на перфорированной углеродной пленке, закрепленной на медной сетке. Измерения адсорбции азота проводили при 77 К на приборе ASAP-2400. Спектры ИК (4000-350 см⁻¹, 40 сканирований, разрешение 4 см⁻¹) получали в KBr с использованием ИК-Фурье спектрометра Cary 660 (Agilent Technologies). Содержание циркония в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе PerkinElmer Optima – 430 DV. ИК-спектры образцов Zr-МОКП регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 в диапазоне 400-6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 200 сканов.

2.3. Материалы и реагенты

Метифенилсульфид (99%), метилфенилсульфоксид (99%), трифенилфосфин (98%), терефталевая (99%), фумаровая (99%), тримезиновая (99%) и 5,5'-метилендиизофталевая кислоты (99%), а также H₄abtc (99%) были приобретены в Acros. Циклогексен (99%), карвон

(98%) и 2-циклогексен-1-он (95%) были приобретены в Sigma-Aldrich. Ацетонитрил (PanReac HPLC grade) и ДМФА («Вектон», 99.9%) были осушены и хранились над активированными молекулярными ситами 4 Å. Изомасляная кислота (99.5%) и муравьиная кислота (98%) были приобретены в Fluka и Scharlab, соответственно. d_6 -ДМСО (99.8%) был приобретен в Solvex-D. $ZrCl_4$ (хч) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (хч) были приобретены в «Вектон». Концентрацию перекиси водорода (водный 30 вес. % раствор) определяли иодометрически. Остальные реагенты были приобретены в «ЭКОС-1», «Кемеровской фармфабрике» и «Базе №1 Химреактивов», использовались без дополнительной очистки.

2.4. Синтез образцов Zr-МОКП

Синтез образца ML-1

Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной в работе [49], с небольшими изменениями. 84 мг $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и 200 мг H_2BDC растворили в 16 мл ДМФА, затем добавили 5,6 мл $HCOOH$. Раствор выдержали в сушильном шкафу при 90 °С в течение 18 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °С в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образцов ML-2 и VS-5

115 мг $ZrCl_4$ и 97 мг H_2BDC растворили в 15 мл ДМФА, затем добавили 3 мл $AcOH$ и 45 мкл H_2O . Раствор выдержали в сушильном шкафу при 120 °С в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °С в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Образец VS-5 был синтезирован аналогично.

Синтез образцов VS-1 – VS-4

Синтез образцов VS-1-VS-4 был осуществлен по методике, аналогичной представленной в работе [146]. 350 мг $ZrCl_4$ растворили в 15 мл ДМФА, добавили определенное количество H_2O , $AcOH$ и состарили определенное время (см. Таблицу 4). Далее растворили в тefлоновом реакторе 249 мг терефталевой кислоты в 5 мл ДМФА, добавили предварительно полученный раствор $ZrCl_4$ и оставили в сушильном шкафу при 120 °С на 24 часа. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °С в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Таблица 4 – Условия синтеза образцов

Образец	H ₂ O, мкл	AcOH, мл	Время состаривания, дни
VS-1	324	1.28	без состаривания
VS-2	324	1.28	1
VS-3	324	1.28	2
VS-4	-	2.57	1.5

Синтез образца VD-1

Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной в работе [147], с небольшими изменениями. 1610 мг ZrCl₄ и 830 мг H₂BDC растворили в 25 мл ДМФА, затем добавили 0.8 мл 37% HCl. Раствор выдержали в сушильном шкафу при 150 °C в течение 24 ч. Полученный белый гель промывали ДМФА при 120 °C и отделяли центрифугированием. Продукт был разложен тонким слоем (толщиной около 3 мм) и сначала высушен при комнатной температуре в течение ночи, а затем высушен при 100 °C в течение 6 ч. После добавления 50 мл ДМФА белый гель превратился в белое кристаллическое твердое вещество. Твердое вещество отфильтровали, снова промыли ДМФА и выдержали в метаноле в течение 24 часов. Далее образец активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Приготовление образцов VD-2 и VD-3

180 мг UiO-66 и 20,4 мг H₂BDC диспергировали в 27,4 мл ДМФА и выдерживали 2 дня при 120 °C в сушильном шкафу. Затем суспензию центрифугировали, осадок интенсивно перемешивали 3 раза в горячем ДМФА (80 °C) в течение 6 часов и, далее, 3 раза в ацетоне. Далее образец активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца VB-1

Синтез VB-1 был осуществлен по методике, представленной в работе [39]. 360 мг ZrOCl₂·8H₂O растворили в смеси 30 мл ДМФА и 2,4 мл AcOH при перемешивании в тefлоновом реакторе. Далее к полученному раствору добавили 204 мг терефталевой кислоты и оставили в сушильном шкафу при 120 °C на 24 часа. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца VB-2

Синтез VB-2 был осуществлен по методике, представленной в работе [39]. 360 мг ZrOCl₂·8H₂O растворили в смеси 30 мл ДМФА и 1,2 мл 85% уксусной кислоты при

перемешивании в тefлоновом реакторе. Далее к полученному раствору добавили 204 мг терефталевой кислоты и оставили в сушильном шкафу при 120 °C на 24 часа. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца VB-3

Аналогичен синтезу образца VB-1, но после выдерживания реакционной смеси в сушильном шкафу при 120 °C образец был оставлен (состарен) в тefлоновом реакторе на 2 недели. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза ДМФА, 3 раза ацетоном, а затем активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Полученные образцы UiO-66 были охарактеризованы методами РФА (Рисунки П12-П13), ИК-спектроскопии (Рисунок П19), низкотемпературной адсорбции азота и ТГА в атмосфере воздуха (Рисунки П15-17). Для определения размера частиц образцы были охарактеризованы методом ПЭМ.

Синтез образца MOF-801

Синтез образца MOF-801 был осуществлен по методике [148]. 242 мг $ZrCl_4$ и 360 мг фумаровой кислоты растворили в 20 мл воды, затем добавили 1,8 мл $AcOH$. Раствор выдержали в сушильном шкафу при 120 °C в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза водой и 3 раза этиловым спиртом, а затем активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца MOF-808

Синтез образца MOF-808 был осуществлен по методике [149]. 2 г $ZrCl_4$ растворили в смеси 3 мл уксусной кислоты и 5 мл изопропанола и выдержали при 120 °C в течение 60 минут при перемешивании 500 об/мин. Полученный Zr_6 -оксокластер был отцентрифугирован, дважды промыт ацетоном и высушен на воздухе.

Далее, 240 мг полученного Zr_6 -кластера растворили в смеси из 200 мкл муравьиной кислоты и 330 мкл H_2O . Далее, к полученному раствору добавили 30 мг тримезиновой кислоты и перемешивали полученный раствор в течение 5 часов при комнатной температуре. После, полученный гель 2 раза промыли ацетоном, после чего он распался в белый порошок. Полученный порошок промыли 2 раза ДМФА, 1 раз этиловым спиртом и еще 2 раза ацетоном. Наконец, образец активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца MIP-200

425 мг 5,5'-метилендиизофталевой кислоты растворили в смеси 25 мл муравьиной кислоты и 25 мл уксусного ангидрида и перемешивали полученный раствор при комнатной температуре в течение 30 минут. После к раствору добавили 860 мг $ZrCl_4$, после чего перемешивали его еще 20 минут. Далее, раствор выдержали в сушильном шкафу при 120 °C в течение 48 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза этиловым спиртом и 3 раза водой, а затем активировали при 150 °C в динамическом вакууме в течение 5 часов.

Синтез образца Zr-abtc

967 мг $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и 537 мг 3,3',5,5'-азобензолтетракарбоновой кислоты в смеси 100 мл воды и 60 мл муравьиной кислоты. Полученный раствор нагревали с перемешиванием при 120 °C в течение 24 часов. Полученный осадок отцентрифугировали и промыли 2 раза в воде при 80 °C и 2 раза этиловым спиртом (при комнатной температуре), а затем активировали при 100 °C в динамическом вакууме в течение 24 часов.

Полученные образцы Zr-МОКП были охарактеризованы методом РФА (Рисунок П14) и низкотемпературной адсорбции азота и термогравиметрии (Рисунок П18). Для определения размера частиц образцы были охарактеризованы методами ПЭМ и СЭМ.

2.5. Определение состава образцов UiO-66 методами ЯМР и ИСП-АЭС

К смеси 110 мкл d_6 -ДМСО и 20 мкл конц. HF добавили 4 мг каждого образца UiO-66 и выдержали в ультразвуковой бане до полного растворения. 80 мкл полученного раствора были добавлены в ЯМР-ампулу, разбавлены 600 мкл d_6 -ДМСО. В качестве внутреннего стандарта добавили 40 мкл 0,1М раствора фумаровой кислоты в d_6 -ДМСО. Для полученных растворов были записаны 1H ЯМР-спектры. Далее растворы были перенесены в баночки на 5 мл и разбавлены до 4 мл MeCN. В полученных растворах методом ИСП-АЭС было определено содержание Zr.

2.6. Жидкофазная адсорбция изомасляной кислоты

Перед экспериментами образцы UiO-66 выдерживали на воздухе в течение 15 минут для обратной гидратации Zr-OH/ H_2O групп, которые могли частично дегидратироваться в процессе активации.

После выдерживания на воздухе к каждому образцу добавлялось 2,0 мл *n*-гексана и 19,6 мкл *n*-декана в качестве внутреннего стандарта. Далее к взвеси Zr-МОКП в гексане добавлялся

0,1 М раствор (в *n*-гексане) изомасляной кислоты порциями по 20-40 мкл. После каждого добавления кислоты взвесь интенсивно перемешивалась в течение 10-15 минут. Затем концентрация изомасляной кислоты в растворе анализировалась методом газовой хроматографии в изотермическом режиме при 120 °С. По полученным данным были построены изотермы адсорбции на всех образцах.

2.7. Окисление метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода

Каталитические эксперименты проводили в термостатированных стеклянных сосудах при интенсивном перемешивании (500 об/мин). Условия проведения каталитического эксперимента были следующие: 2 мл ацетонитрила, 0,1 М метилфенилсульфида, 4,4 мг активированного Zr-МОКП и 120 мкл 0,4 М раствора бифенила в качестве внутреннего стандарта. Общий объем реакционной смеси – 2 мл. Реакцию запускали добавлением 15,6 мкл 12 М H₂O₂. Далее через каждые 3 минуты отбирали 10 мкл реакционной смеси и добавляли в баночку на 1 мл к 20 мкл 0,05 М PPh₃. Последнее было необходимо, чтобы остановить реакцию в выбранный момент времени. После полученные растворы анализировались методом газовой хроматографии. В экспериментах с добавками HClO₄ кислота добавлялась в виде 0,17 М раствора в ацетонитриле.

2.8. Окисление метилфенилсульфоксида водным раствором пероксида водорода

Каталитические эксперименты проводили в термостатированных стеклянных сосудах при интенсивном перемешивании (500 об/мин). Условия проведения каталитического эксперимента были следующие: 0,015 М метилфенилсульфоксида, 2 мг активированного Zr-МОКП и 120 мкл 0,4 М раствора бифенила в качестве внутреннего стандарта. Общий объем реакционной смеси – 4 мл. Реакцию запускали добавлением 2,4 мкл раствора H₂O₂. Далее через каждые 3 минуты отбирали 10 мкл реакционной смеси и добавляли в баночку на 1 мл к 20 мкл 0,05 М PPh₃. Последнее было необходимо, чтобы остановить реакцию в выбранный момент времени. После полученные растворы анализировались методом газовой хроматографии. В экспериментах с добавками HClO₄ кислота добавлялась в виде 0,17 М раствора в ацетонитриле.

Кинетические кривые были аппроксимированы сплайнами в программе Origin, а начальная скорость реакции была определена численным дифференцированием полученной аппроксимирующей кривой.

2.9. Окисление циклогексена водным раствором пероксида водорода

Эксперименты по эпексидированию циклогексена проводили в термостатированных стеклянных сосудах при интенсивном перемешивании (500 об/мин) и температуре 50 °С. Условия проведения каталитического эксперимента были следующие: 1,6-2,0 мг Zr-МОКП (6 мкмоль Zr), 0,1 М циклогексена, 0,1 М H₂O₂, 30 мкл 0,4 М раствора бифенила в качестве внутреннего стандарта. Общий объем реакционной смеси – 1 мл. Конверсия субстрата и выходы продуктов окисления анализировались методом газовой хроматографии спустя 1 час после начала реакции.

2.10. Окисление α , β -ненасыщенных кетонов водным раствором пероксида водорода

Эксперименты по эпексидированию 2-циклогексен-1-она и карвона проводили в термостатированных стеклянных сосудах при интенсивном перемешивании (500 об/мин) и температуре 70 °С. Условия проведения каталитических экспериментов были следующие: 4-5 мг Zr-МОКП (в зависимости от брутто-формулы), 0,1 М субстрата, 0,8 М H₂O₂, 30 мкл 0,4 М раствора бифенила в качестве внутреннего стандарта. Общий объем реакционной смеси – 1 мл. Конверсия субстрата и выходы продуктов окисления анализировались методом газовой хроматографии.

2.11. ИК-спектроскопия с молекулами зондами

Для записи ИК-спектров из порошка образца готовили таблетки, помещали в ИК-ячейку и откачивали при 150 °С в течение часа. Адсорбцию СО проводили при -196 °С, давление варьировали от 0.1 до 10 Торр. Адсорбцию CDCl₃ проводили при 20 °С, добавляя в ячейку порцию CDCl₃ из расчета 5000 мкмоль/г.

Все каталитические и адсорбционные эксперименты были повторены минимум 2 раза для воспроизводимости результатов.

Глава 3. Применение методов машинного обучения для предсказания свойств Zr-МОКП UiO-66

3. 1. Сбор и анализ данных о синтезе и свойствах UiO-66

Для сбора данных о влиянии условий синтеза UiO-66 на его основные свойства были использованы статьи из ведущих научных баз данных, Scopus и Web of Science. В процессе сбора данных мы руководствовались следующим набором критериев для включения данных:

1) Наличие данных порошковой рентгеновской дифракции, подтверждающих структуру UiO-66 и указывающих на отсутствие в полученных образцах значительных сигналов от других кристаллических фаз, в частности, терефталевой кислоты.

2) Брутто-формулы полученных образцов UiO-66 указывают, что в составе материала содержится от 3 до 6 терефталатных линкеров на каждый $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$ кластер. Данное ограничение необходимо для исключения как метастабильных образцов UiO-66 (<3 терефталатных линкеров на кластер), так и образцов, загрязненных после синтеза избытком терефталевой кислоты.

3) Удельная площадь поверхности образцов, рассчитанная методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции азота, превышает $700 \text{ м}^2/\text{г}$.

4) В процессе синтеза образца использовался только один тип модулятора/модулятор не использовался. К примерам модуляторов, которые можно найти в полученном датасете стоит отнести $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, AcOH , HCOOH , CF_3COOH , BzOH , HF и NH_3 .

Были получены подробные данные об условиях синтеза UiO-66: концентрации всех реагентов в реакционной смеси (ZrCl_4 или $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, терефталевая кислота, модулятор и вода), а также температура и продолжительность синтеза. Учитывая значительный объем работ, затрагивающих влияние условий пост-синтетической обработки Zr-МОКП на их свойства [150,151], мы также включили данные о количестве промывок полученных образцов в ДМФА и других растворителях, а также об условиях активации образцов в вакууме (температура активации и продолжительность по времени). Касательно свойств UiO-66, мы собрали данные об удельной площади поверхности образцов UiO-66, рассчитанной методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции N_2 , размере частиц, оцененном с помощью методов туннельной или сканирующей электронной микроскопии, а также о дефектности, выраженной для каждого образца в виде соотношения между количеством остатков терефталевой кислоты и Zr_6 -оксокластеров.

Таким образом, был получен набор данных о синтезе 267 различных образцов UiO-66 [152]. Следует отметить, что не для всех образцов, попавших в итоговый набор данных, в литературе был представлен полный набор данных об удельной поверхности, размере частиц и дефектности (Рисунок П1). Поэтому мы разделили данные на три подмножества: набор образцов, для которых известна площадь поверхности (набор данных DAP), размеры частиц (набор данных DSP) и дефектность (набор данных DDP). Визуальное представление каждого из полученных наборов приведено на Рисунке 30.

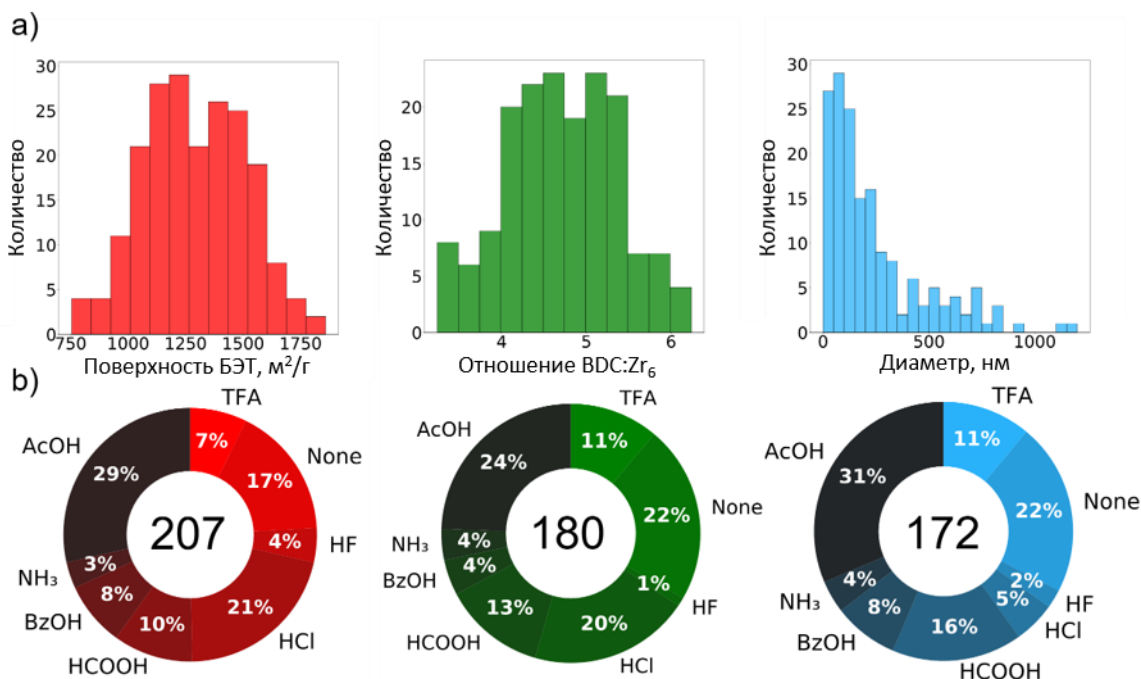


Рисунок 30 – Представление наборов данных DAP, DSP и DDP: а) распределение целевой переменной б) распределение по типам модуляторов (обозначение None соответствует синтезам без модулятора)

Для каждого из трех наборов данных мы визуализировали распределение условий синтеза (Рисунки П2-П4). В данном случае визуализация может быть полезна для понимания общих закономерностей условий синтеза и выделения областей с наибольшей плотностью экспериментальных данных внутри пространства синтетических условий. В свою очередь, расположение областей с низкой плотностью экспериментальных данных может быть полезным для распознавания и принятия во внимание областей, в которых предсказательная способность будущих ML-моделей может быть снижена.

Для преобладающей части условий синтеза UiO-66 отношение [BDC] к [Zr] практически не отклоняется от 1. Наиболее распространенная температура синтеза составляет 120 °C. Отдельно стоит отметить, что, несмотря на популярность использования HCl_{конц}, данные по размеру частиц для этого модулятора значительно ограничены. Таким образом, при

предсказании размера частиц UiO-66, полученных с добавлением $\text{HCl}_{\text{конц}}$, а также для синтетических условий, когда соотношение $[\text{Zr}]:[\text{BDC}]$ отклоняется от 1, стоит ожидать меньшей предсказательной надежности *любой* ML-модели.

Таблица 5 – Условия синтеза образцов UiO-66

Экспериментальные условия синтеза	Диапазон
$[\text{Zr}]$, М	0.01-0.2
$[\text{BDC}]$, М	0.01-0.3
Количество модулятора, в экв. к Zr	0-650
Вода, в экв. к Zr	0-1330
Температура, °C	50-220

В остальном, условия синтеза в полученных наборах данных охватывают достаточно широкий диапазон значений (Таблица 5), что обеспечивает надежную основу для дальнейшего применения методов машинного обучения.

3. 2. Обучение моделей и экспериментальная оценка их точности

Мы использовали три различных алгоритма машинного обучения: метод k -ближайших соседей (KNN), метод случайного леса (RandomForest) и метод градиентного бустинга CatBoost (Рисунок 31). Для тренировки моделей каждый набор данных был разделен на обучающую и тестовую подмножества в соотношении 90 к 10. Для каждого алгоритма была проведена настройка гиперпараметров с использованием 7-кратной кросс-валидации на обучающей части подмножества. Для метода k -ближайших соседей были оптимизированы такие гиперпараметры, как количества соседей и метод оценки дистанции, для метода случайного леса – количество деревьев в ансамбле и их максимальная глубина для CatBoost – количество итерации и глубина отдельных деревьев. Кроме того, для предотвращения переобучения моделей мы использовали L_2 -регуляризацию.

После оптимизации гиперпараметров, модели Random Forest и CatBoost продемонстрировали близкие показатели (Рисунок 31). Однако дальнейшая проверка на устойчивость предсказательной точности, выполненная на 100 случайных разбиениях, выявила небольшое преимущество CatBoost в точности предсказания по сравнению с моделью случайного леса. Было обнаружено, что точность модели CatBoost имеет более высокую стабильность при различных разбиениях данных, что проявляется в незначительном увеличении

среднего значения средней абсолютной ошибки (MAE) и небольшом снижении среднего показателя R^2 для всех трех наборов данных (Таблица П1).

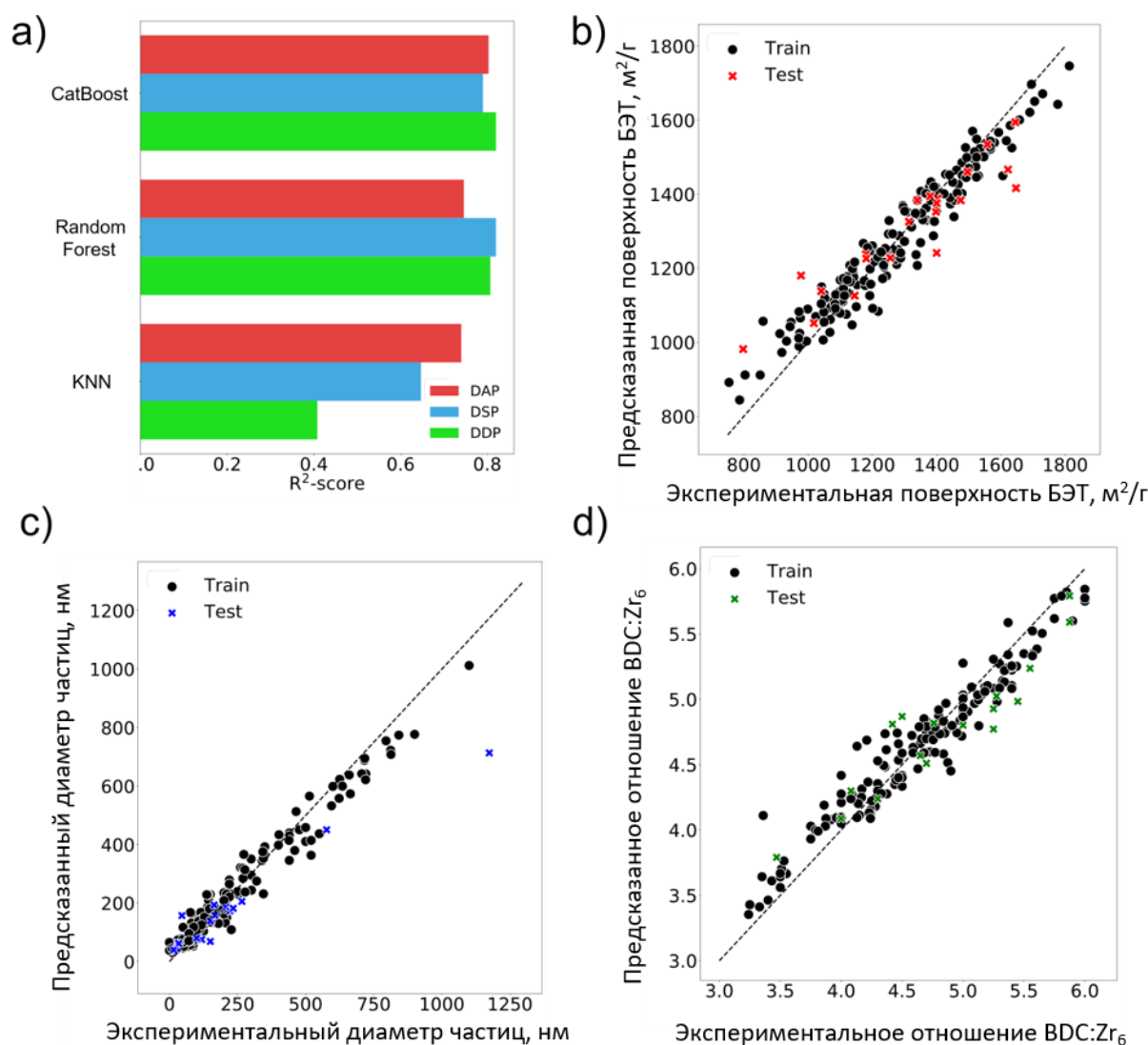


Рисунок 31 – R^2 -score для различных моделей (a); графики «предсказанное значение – экспериментальное значение» для удельной поверхности БЭТ, размера частиц и соотношения BDC:Zr₆, соответственно, полученные на моделях CatBoost (b-d). Черные точки соответствуют данным тренировочной части, цветные – тестовой частиц

Таблица 6 – R^2 и MAE моделей Catboost на тестовых частях набора данных

Характеристика	R^2 -score	MAE
Удельная поверхность БЭТ м²/г	0.80	± 75 м²/г
Размер частиц, нм	0.79	± 69 нм
Отношение BDC:Zr ₆	0.82	± 0.24

В дальнейшем мы сосредоточимся исключительно на результатах, полученных с помощью моделей на основе алгоритма CatBoost, поскольку они продемонстрировали наиболее высокую точность для прогнозирования свойств UiO-66.

Для экспериментальной проверки полученных моделей был осуществлен синтез двух различных образцов UiO-66 в условиях, отличающихся от представленных в тренировочной части набора данных (см. подробные условия синтеза в Главе 2). Результаты характеристики полученных образцов методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии (Таблица 7, Рис. П12, П15 и П23) показывают, что экспериментальные свойства материалов соответствуют предсказаниям моделей с высокой точностью для всех рассмотренных признаков.

Таблица 7 – Сравнение предсказаний моделей с экспериментальными данными

Образец	Свойство	Эксперимент	Предсказано
ML-1	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	1421	1397 ± 75
	Размер частиц, нм	450	471 ± 69
	Отношение BDC : Zr ₆	4.5	4.5
ML-2	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	1583	1517 ± 75
	Размер частиц, нм	350	398 ± 69
	Отношение BDC : Zr ₆	4.3	4.3 ± 0.24

3.3. Поиск оптимальных условий синтеза для материала с заданными свойствами

В рамках данной работы была также поставлена обратная задача поиска оптимальных условий для синтеза UiO-66 по заранее заданным свойствам. Данную задачу можно рассматривать как задачу поиска глобального минимума в пространстве условий синтеза. Однако, в силу того что некоторые из условий синтеза представляют собой категориальные признаки (тип модулятора, растворитель для пост-синтетической промывки образца, источник Zr^{4+}), а также того факта, что функция {условия синтеза} \Rightarrow {свойства материала} не является гладкой даже на подмножестве вещественных признаков, использование градиентных методов многомерной оптимизации не представляется возможным. Поэтому, для решения представленной задачи был выбран безградиентный метод дифференциальной эволюции (Рисунок 32).

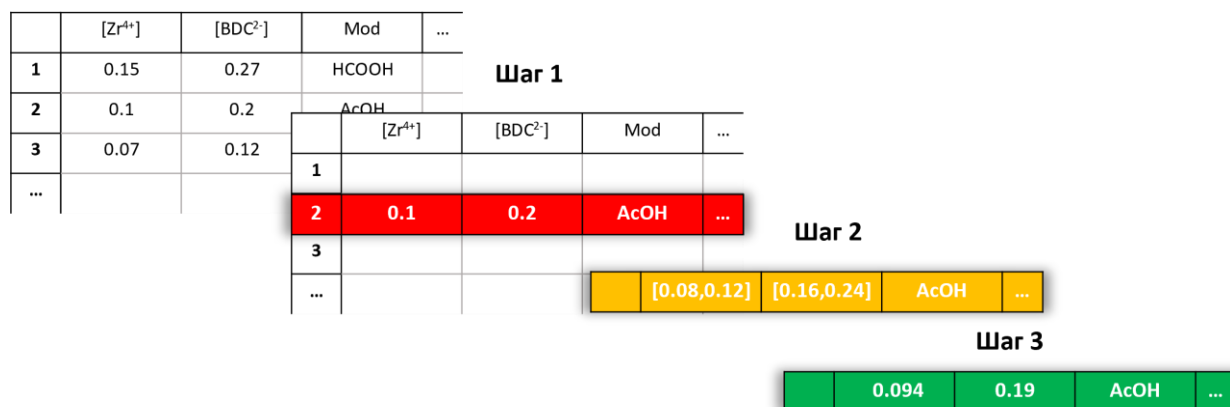


Рисунок 32 – Схематическое изображение работы алгоритма

В начале работы алгоритма происходит поиск условий синтеза (среди доступных литературных данных), которые соответствуют материалу с наиболее близким к заданным Пользователем свойствам (Шаг 1). Далее, полученные условия синтеза используются как стартовое приближение, которое позволяет определить область поиска (Шаг 2). Наконец, поиск оптимальных условий синтеза происходит с помощью метода дифференциальной эволюции (Шаг 3). Категориальные переменные при этом остаются фиксированы.

Для проверки корректности данного подхода, мы сравнили результат работы алгоритма с условиями синтеза, использованными для получения образца ML-2 (Таблица 8). Близость экспериментальных и предсказанных условия подтверждает корректность реализации алгоритма. Однако, важно отметить, что для получения образца с заданными свойствами всегда существует не один набор условий, и поэтому результаты работы алгоритма могут несколько различаться.

Таблица 8 – Сравнение экспериментальных условий синтеза образца ML-2 и условий, предложенных алгоритмом

Параметр синтеза	Эксперимент	Результат оптимизации
[Zr], М	0.0274	0.0304
[BDC], М	0.0274	0.0303
Модулятор	AcOH	AcOH
[AcOH]:[Zr]	104	100
[H ₂ O]:[Zr]	5	3.8
Состаривание, ч	0	0
Температура, °С	120	120
Время синтеза, ч	24	21
Количество промывок ДМФА	3	3
Суммарное количество промывок	6	6

3. 4. Интерпретация моделей

3.4.1. Ранжирование условий синтеза

Как уже говорилось ранее, существует множество различных методик интерпретации моделей машинного обучения, таких как графики частичных зависимостей (PDP), индивидуальные условные ожидания, локальные суррогатные модели, и методы важности признаков, реализованные в многочисленных библиотеках ML [144]. В рамках данной работы для ранжирования условий синтеза по влиянию на предсказание моделей, мы выбрали метод SHAP Values [153]. Результаты представлены на Рисунке 33.

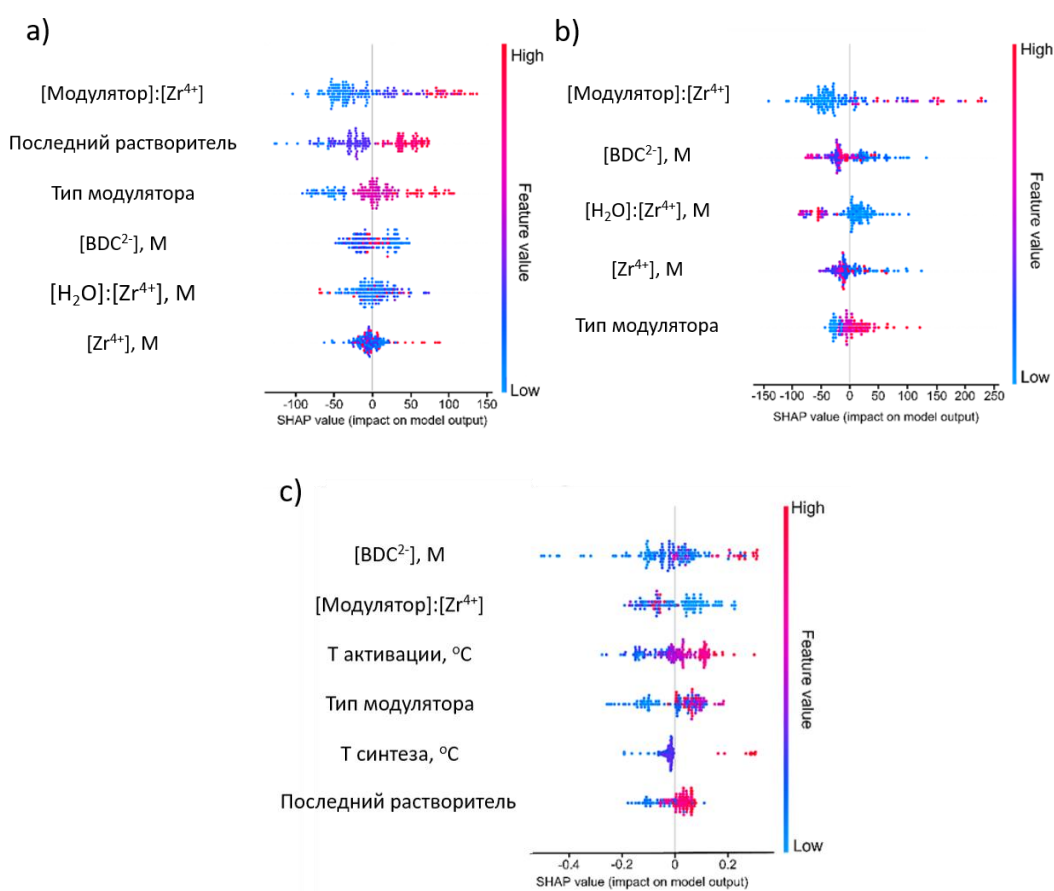


Рисунок 33 – SHAP value график модели CatBoost для предсказания удельной поверхности (a); SHAP value график модели CatBoost для предсказания размера частиц (b); SHAP value график модели CatBoost для предсказания дефектности в формате BDC:Zr₆ (c)

Результаты интерпретации показывают, что удельная площадь поверхности UiO-66 в значительной степени зависит от природы и количества модулятора и, в частности, от природы растворителя, который был использован для последней промывки образца перед его активацией (Рис. 33a). Этот вывод согласуется с результатами предыдущих исследований, в которых

подчеркивалось значительное влияние последнего растворителя на удельную площадь поверхности Zr-МОКП [151]. Концентрации $[\text{Zr}^{4+}]$, $[\text{BDC}^{2-}]$ и соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ также оказывают значительное влияние на удельную поверхность UiO-66. В то же время, такие факторы, как продолжительность синтеза, количество пост-синтетических промывок и время активации образца, оказывают минимальное влияние на удельную площадь поверхности конечного материала (Рис. П9-П11).

Согласно результатам интерпретации, размер частиц UiO-66 в значительной степени определяется природой и концентрацией модулятора, а также концентрациями $[\text{Zr}^{4+}]$, $[\text{BDC}^{2-}]$ и соотношением $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ (Рис. 33b). Такие параметры, как количество промывок, время синтеза и активации образца, играют гораздо меньшую роль (Рис. 33b). Этот результат вполне ожидаем, поскольку факторы, связанные с пост-синтетической обработкой, не должны оказывать существенного влияния на морфологию и размер частиц, которые определяются преимущественно в процессе синтеза.

Для такого признака как соотношение BDC:Zr₆ в UiO-66 решающее значение имеют концентрация линкера $[\text{BDC}^{2-}]$, природа модулятора и его концентрация (Рис. 33c). Температуры синтеза и активации также играют важную роль. В данном случае, влияние времени синтеза вполне ожидаемо, в то время как выраженное влияние температуры активации является неожиданным результатом.

Отдельно стоит отметить, что некоторые параметры синтеза оказывают минимальное влияние на все рассмотренные свойства UiO-66. Примером такого параметра является источник Zr^{4+} (Рисунки П9-11).

3.4.2. Попарное влияние условий синтеза UiO-66 на его свойства

Для дополнительного исследования полученных ML-моделей мы обратились к визуализации совместного влияния условий синтеза с помощью двухмерных графиков. Однако, стоит отметить, что в силу того, что рассматриваемое пространство условий синтеза имеет 14 независимых параметров, данный подход требует снижения размерности. Для этого все данные были сгруппированы по типу модулятора и внутри каждой группы мы принимали все параметры, за исключением рассматриваемых, равными их средним значениям. Также важно отметить, что на графиках, где $[\text{Zr}^{4+}]$ используется в качестве переменной (за исключением графиков $[\text{Zr}^{4+}]$ - $[\text{BDC}^{2-}]$), мы полагали, что $[\text{Zr}^{4+}] = [\text{BDC}^{2-}]$, поскольку это условие выполняется в большинстве синтезов, использованных нами для создания ML-моделей (см. выше).

Необходимо понимать, что подобное снижение размерности может приводить к ослаблению выраженности некоторых специфических закономерностей. Однако, мы сочли этот компромисс необходимым для эффективной визуализации данных. Дополнительно, чтобы продемонстрировать репрезентативность предложенного подхода, для некоторых из графиков мы отдельно получали серию графиков, варьируя один из дополнительных параметров. На Рисунке 34 приведен пример подобного набора графиков, который позволяет наглядно убедиться, что общие закономерности не претерпевают значительных изменений при изменении третьего параметра.

В дальнейшем мы будем рассматривать результаты, полученные для двух случаев: синтеза UiO-66 без использования модуляторов и синтеза с использованием уксусной и муравьиной кислот, поскольку они являются наиболее распространенными в лабораторной практике модуляторами.

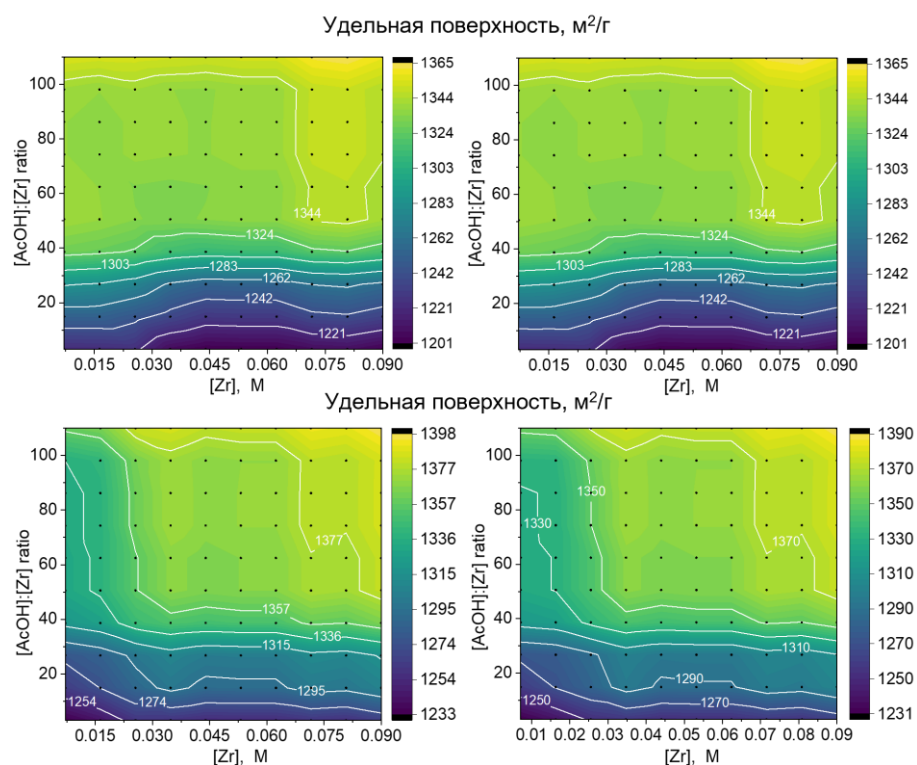


Рисунок 34 – Пример набора двумерных графиков « $[\text{Zr}^{4+}]$ – соотношение $[\text{AcOH}]:[\text{Zr}^{4+}]$ », получаемого варьированием третьего параметра ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$). Значения ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$) для каждого графика: а) 0; б) 8; с) 16; д) 23. По оси z отложена величина предсказанной удельной поверхности

Для синтезов, проведенных без добавления модулятора, двумерные графики не показывают четких и однозначных закономерностей между условиями синтеза и удельной поверхностью UiO-66 (Рисунок 35).

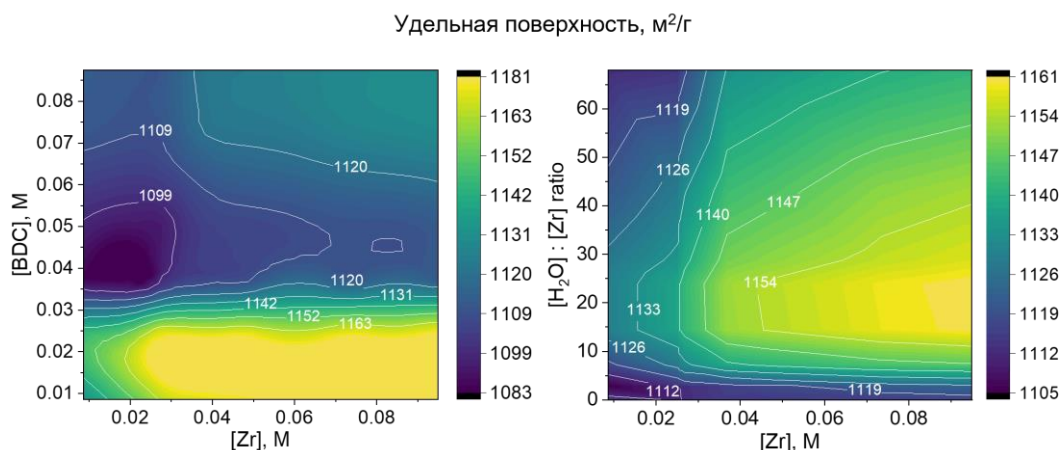


Рисунок 35 – Совместное влияние параметров $[Zr^{4+}]$ и $[BDC^{2-}]$ (слева) и $[Zr^{4+}]$ и отношения $[H_2O]:[Zr]$ (справа) на удельную поверхность UiO-66 для синтезов, проведенных без добавления модулятора. По оси z отложена величина предсказанной удельной поверхности

В то же время, двухмерные графики для дефектности образцов UiO-66, синтезированных без добавления модулятора, демонстрируют зависимость от концентраций $[Zr^{4+}]$ и $[BDC^{2-}]$ (Рисунок 36). Стоит отметить, что соотношение $BDC:Zr_6$ увеличивается с увеличением концентрации линкера $[BDC^{2-}]$, что является логичным и ожидаемым результатом, поскольку более высокое соотношение $[BDC^{2-}]:[Zr^{4+}]$ во время синтеза должно приводить к более вероятному встраиванию терефталатного линкера в состав материала.

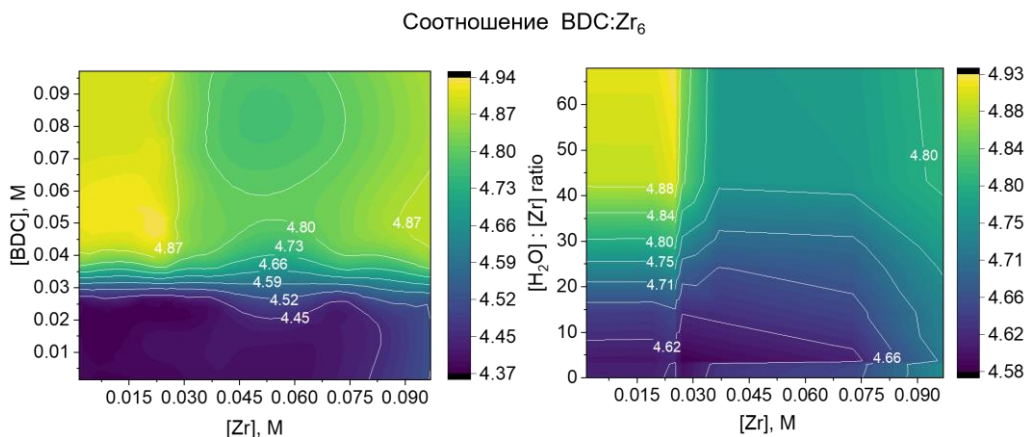


Рисунок 36 – Совместное влияние параметров $[Zr^{4+}]$ и $[BDC^{2-}]$ (слева) и $[Zr^{4+}]$ и отношения $[H_2O]:[Zr]$ (справа) на дефектность UiO-66 (соотношение $BDC:Zr_6$) для синтезов, проведенных без добавления модулятора. По оси z отложена величина предсказанного соотношения $BDC:Zr_6$

Наибольший интерес представляют двухмерные графики для размера частиц UiO-66, которые демонстрируют, что высокая концентрация реагентов ($[Zr^{4+}]$ и $[BDC^{2-}]$) в реакционной смеси приводит к образованию UiO-66 с малым размером частиц. Для приготовления более крупных частиц UiO-66 предпочтительны концентрации $[BDC^{2-}]$ и $[Zr^{4+}]$ менее 0,03 M (Рисунок

37). Насколько нам известно, подобная зависимость размера частиц от $[\text{BDC}^{2-}]$ и $[\text{Zr}^{4+}]$ ранее не была описана в литературе. Таким образом, стоит отметить, что приготовление большого количества UiO-66 с крупными частицами из концентрированной реакционной смеси *без использования кислот-модуляторов* является сложной задачей.

Соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ также имеет большое влияние на размер частиц UiO-66 в отсутствие кислот-модуляторов. Можно заметить, что с увеличением содержания воды размер частиц имеет тенденцию к уменьшению. Данный факт согласуется с существующими представлениями о динамике роста UiO-66 [154] и может быть объяснён более высокими скоростями гидролиза источника Zr^{4+} в присутствии большего количества воды, что приводит к общему росту скорости зародышеобразования и, как следствие, к образованию частиц с меньшими размерами.

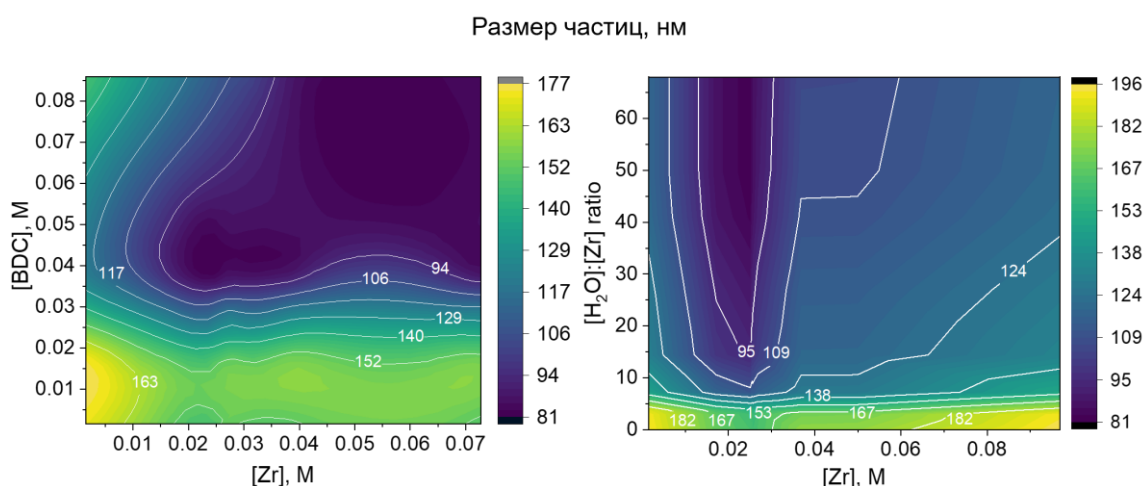


Рисунок 37 – Совместное влияние параметров $[\text{Zr}^{4+}]$ и $[\text{BDC}^{2-}]$ (слева) и $[\text{Zr}^{4+}]$ и отношения $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}]$ (справа) на размер частиц UiO-66 для синтезов, проведенных без добавления модулятора. По оси z отложено величина предсказанного размера частиц

В случае синтезов с использованием уксусной и муравьиной кислот, мы в первую очередь визуализировали влияние количества кислоты-модулятора (выраженное в виде соотношения $[\text{Mod}]:[\text{Zr}^{4+}]$), на удельную площадь поверхности. Было обнаружено, что удельная площадь поверхности увеличивается с ростом соотношения $[\text{Mod}]:[\text{Zr}^{4+}]$ и достигает плато при определенной концентрации модулятора. Полученный результат (Рисунок 38) полностью согласуется с многочисленными выводами о положительном влиянии модуляторов на удельную площадь поверхности UiO-66, которые могут быть найдены в работах [30,32,33,34,155]. Данный рост удельной поверхности с ростом количества модулятора, по всей видимости, обусловлен увеличением степени кристалличности получаемых материалов и количества дефектов (в том числе типа «отсутствующий кластер»).

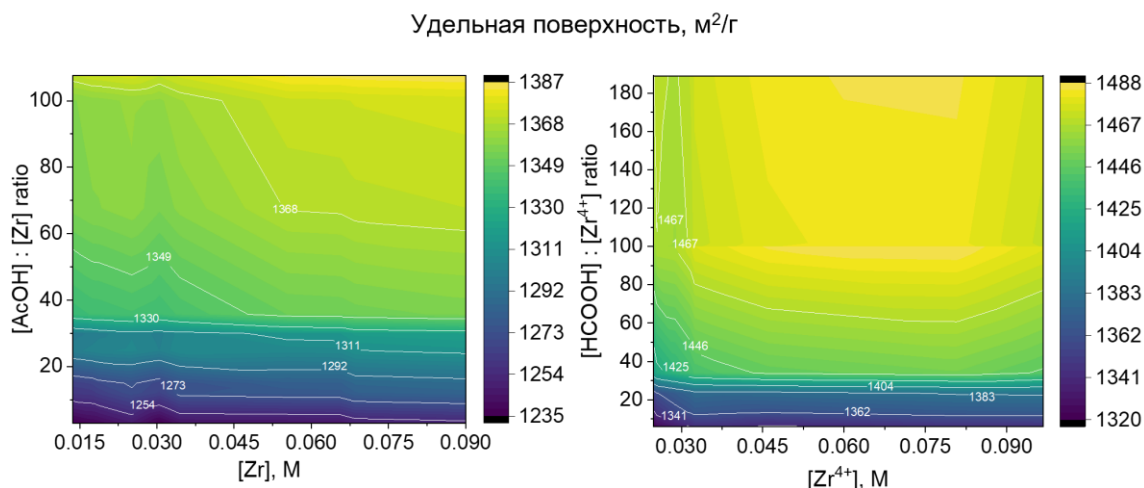


Рисунок 38 – Совместное влияние параметров $[Zr^{4+}]$ и отношения $[Mod]:[Zr^{4+}]$ на удельную поверхность UiO-66 для синтезов с использованием уксусной (слева) и муравьиной (справа) кислот в качестве модуляторов. По оси z отложена величина предсказанной удельной поверхности

Другое часто встречающееся в литературе наблюдение заключается в том, что размер частиц UiO-66 увеличивается при повышении концентрации кислоты-модулятора, поскольку происходит замедление скорости гидролиза источника Zr^{4+} и, как следствие, скорости зародышеобразования [28,29,30,33,34,46]. Результаты визуализации также согласуются с этим наблюдением (Рисунок 39). Однако, стоит отметить, что в случае уксусной кислоты, по-видимому, существует порог концентрации, за которым не наблюдается значительного изменения размера частиц.

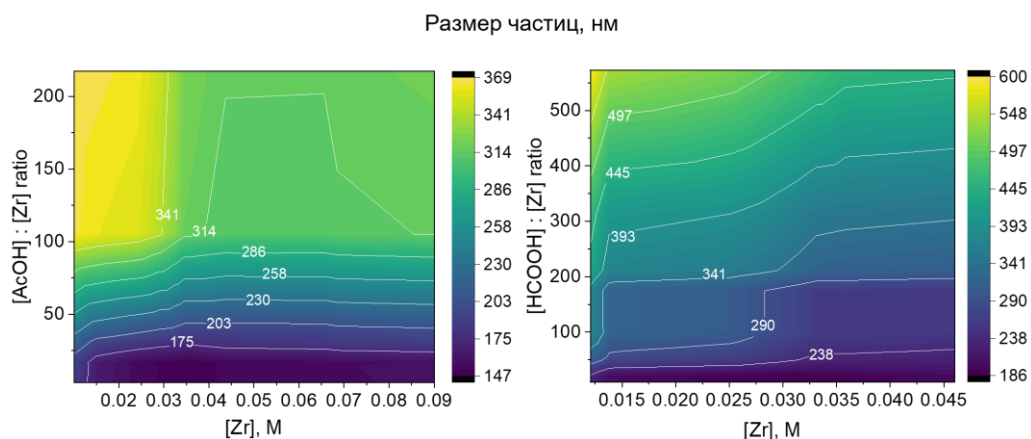


Рисунок 39 – Совместное влияние параметров $[Zr^{4+}]$ и отношения $[Mod]:[Zr^{4+}]$ на размер частиц UiO-66 для синтезов с использованием уксусной (слева) и муравьиной (справа) кислот в качестве модуляторов. По оси z отложено величина предсказанного размера частиц

Заключение к главе 3

Таким образом, в данной главе было рассмотрено создание трех моделей машинного обучения на основе алгоритма CatBoost для предсказания удельной поверхности, дефектности и размера частиц UiO-66. Экспериментальная валидация показала, что полученные модели имеют высокую точность. Данный результат свидетельствует о том, что даже небольшой набор данных высокого качества достаточен для создания точных ML-моделей. Отдельно стоит подчеркнуть, что данные по физико-химическим свойствам различных образцов UiO-66, полученные из доступной на сегодняшний день литературы, достаточно стандартизированы и имеют высокое качество, несмотря на возможные вариации в методологии.

Метод SHAP values позволил оценить важность различных параметров синтеза с точки зрения их влияния на конечные свойства UiO-66. В частности, было продемонстрировано значительное влияние модуляторов на все рассматриваемые свойства UiO-66.

Более детальная интерпретация моделей была проведена с помощью построения двумерных графиков, которые показали, что модели воспроизводят как уже известные из литературы закономерности, так и демонстрируют ранее неизвестные (в частности, для синтезов без модулятора - влияние концентрации соли циркония, терефталевой кислоты и воды на размер получаемых частиц), выявление которых стало возможным только с помощью агрегации разрозненных данных из различных работ.

Использование полученных моделей вместе с методами многомерной оптимизации позволило нам создать рекомендательную систему для предсказания оптимальных условий синтеза UiO-66 на основании необходимого набора свойств.

Таким образом, использование методов машинного обучения позволило нам перейти от качественных закономерностей к количественному предсказанию свойств UiO-66 и, далее, с использованием методов интерпретации вернуться обратно, от количественных, но неявных предсказаний, к качественным, но химически понятным зависимостям.

Глава 4. Синтез Zr-МОКП и исследование их основных центров

4.1. Синтез и характеристика образцов

Для корректного разделения влияния различных параметров на каталитическую активность образцов UiO-66, в пределах каждой серии необходимо было варьировать только один параметр UiO-66, не изменяя (или изменяя в минимальной степени) другие параметры. Для изучения каталитических свойств Zr-МОКП UiO-66 были синтезированы три серии образцов с использованием сольвотермального метода синтеза в диметилформамиде и применением кислот в качестве модуляторов. Основные характеристики полученных образцов UiO-66 представлены в Таблице ПЗ. Текстульные характеристики образцов, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, составляют типичные для UiO-66 значения. Все полученные спектры РФА соответствуют спектру, смоделированному для UiO-66 (Рисунки П12-П13). ИК-спектры всех образцов UiO-66 (Рис. П19) совпадают со спектрами, описанными в литературе [52].

Первая серия образцов, обозначенная как VS (VS-1 – VS-4) была получена для изучения степени влияния размеров частиц UiO-66 на наблюдаемую каталитическую активность, а также ответа на вопрос, при каком размере частиц диффузионные ограничения оказывают минимальное влияние и можно с уверенностью говорить о протекании реакции в кинетическом режиме [156]. Образцы VS-1 – VS-4 с разным средним размером частиц (от 20 до 120 нм, Рисунок 40) и одинаковой высокой дефектностью (4,6-4,75 линкеров на Zr_6 -кластер, см. Таблица ПЗ) были приготовлены с использованием $ZrCl_4$ в качестве источника Zr^{4+} по методике, описанной в работе [127]. В данном методе изменение размера частиц с сохранением других параметров достигается изменением времени состаривания реакционной смеси перед нагреванием (при неизменном составе смеси). Образец VS-5 с размером частиц 250 нм (Рисунок 40) и высокой дефектностью (4,5 линкера на Zr_6 -кластер, см. Таблица ПЗ) также был приготовлен с использованием $ZrCl_4$ в качестве источника Zr^{4+} по методике, ранее не представленной в литературе (см. Главу 3). Поскольку его дефектность выше (4,5 линкеров на Zr_6 -кластер, см. Таблица ПЗ), чем дефектность образцов VS-1 – VS-4, в дальнейшем он будет использован только для обсуждения влияния дефектности на каталитическую активность UiO-66. Рентгенограммы набора образцов VS-1 – VS-5 показывают постепенное уширение пиков с уменьшением среднего размера частиц, что, в целом ожидаемо, и совпадает с тенденцией на уменьшение области когерентного рассеивания.

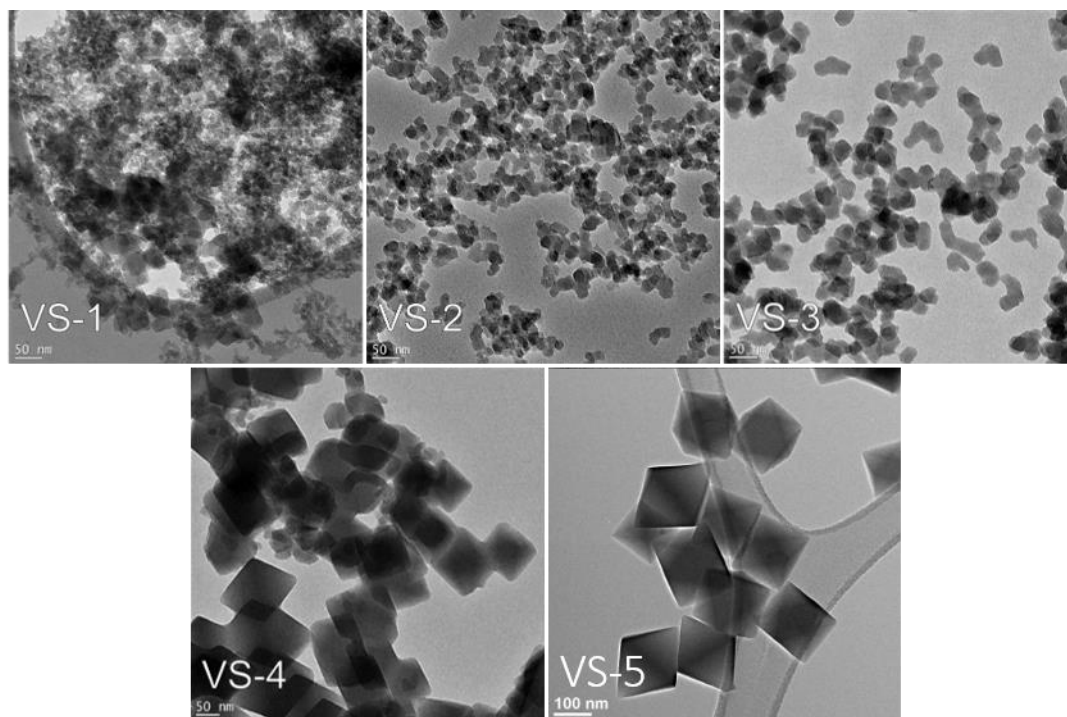


Рисунок 40 – Снимки ПЭМ образцов серии VS-1 – VS-5

Помимо размера частиц, на эффекты массопереноса внутри зерен UiO-66 может влиять общая дефектность материала, то есть содержание BDC-линкеров. Для исследования влияния общей дефектности на каталитические свойства UiO-66 необходимо варьировать дефектность и размер частиц образцов, сохраняя неизменным количество групп, которые могут быть ответственны за каталитическую активность UiO-66, в частности, Zr-OH/H₂O группы. Для варьирования общей дефектности с сохранением количества Zr-OH/H₂O групп и получения второй серии, состоящей из образцов VS-1, VS-4, VS-5, VD-1, VD-2 и VD-3 нами была модифицирована методика, ранее предложенная в работе [39]: образец UiO-66 нагревается в ДМФА с небольшим количеством H₂BDC, что приводит к его встраиванию в материал и увеличению общего соотношения BDC:Zr₆. Однако, в процессе исследования было обнаружено, что данный метод значительно снижает кристалличность для образцов UiO-66, имеющих небольшой (<100 нм) размер частиц, а в случае крупных образцов (>250 нм) избыток терефталевой кислоты может оставаться внутри пор UiO-66, делая материал непригодным для каталитических экспериментов. Поэтому, данный метод был модифицирован: количество используемого H₂BDC было снижено, а после обработки образец дополнительно отмывали в горячем (80 °C) ДМФА (см. детали в Главе 2). Таким образом, на основе образцов VS-4 и VS-5 были получены образцы VD-2 и VD-3, для которых методом термогравиметрии было показано содержание в диапазоне 5,0-5,1 линкеров на Zr₆-кластер (Таблица П3), что превышает содержание в исходных материалах на 0,5 линкера. Образец VD-1, имеющий размер частиц 20

нм и дефектность 5,5 линкеров на Zr_6 -кластер (Таблица П3), был приготовлен по методике, представленной в работе [147]. Метод сканирующей электронной микроскопии подтвердил сохранение размера частиц в ходе обработки (Рисунок 41).

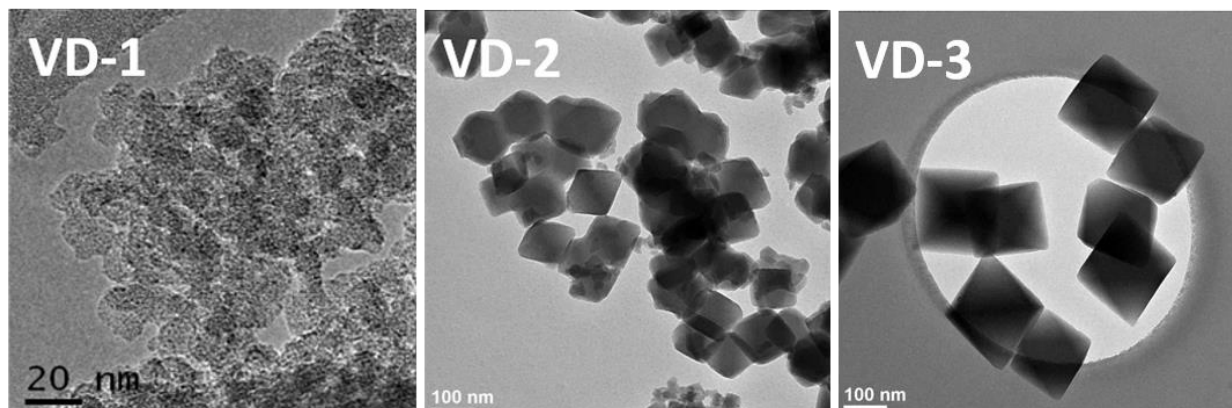


Рисунок 41 – Снимки ПЭМ серии образцов VD

Третья серия образцов VB (VB-1 – VB-3) с переменным числом основных центров была приготовлена для выяснения природы основных центров в UiO-66 и их роли в активации H_2O_2 и окислении метилфенилсульфида. Образцы серии VB были синтезированы с использованием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в качестве источника Zr^{4+} по описанной методике [39]. Кроме того, небольшой модификацией (см. детали в Главе 2) этой методики был получен образец с наибольшим содержанием групп $Zr-OH/H_2O$, VB-3. В процессе работы было установлено, что длительное (1-2 недели) выдерживание реакционной смеси после синтеза приводит к увеличению числа $Zr-OH/H_2O$ групп. Образцы имеют близкий и достаточно малый размер частиц порядка 20 нм (Рисунок 42), что позволяет исключить влияние диффузии на их каталитическую активность. Содержание линкеров для образцов находится в диапазоне от 3.95 до 4.6 линкеров на Zr_6 -кластер (Таблица П3).

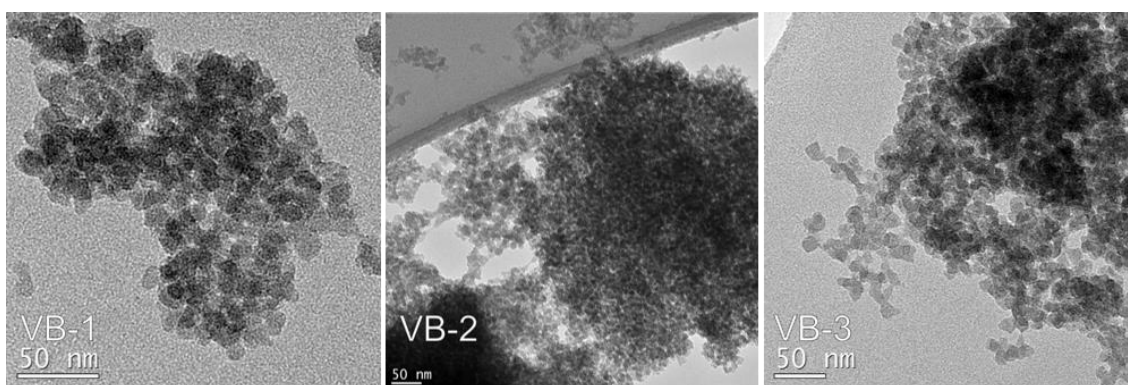


Рисунок 42 – Снимки ПЭМ образцов серии VB-1 – VB-3

Также для сравнения каталитической активности UiO-66 с другими Zr -МОКП были синтезированы и охарактеризованы Zr -МОКП MOF-801, $Zr-abtc$ и MIP-200 [157]. Согласно

данным ПЭМ, образец MOF-801 имеет размер частиц порядка 20 нм (Рисунок 43). Образцы Zr-abtc и MIP-200 имеют размер частиц 50 и 200-500 нм, соответственно (Рисунок 43).

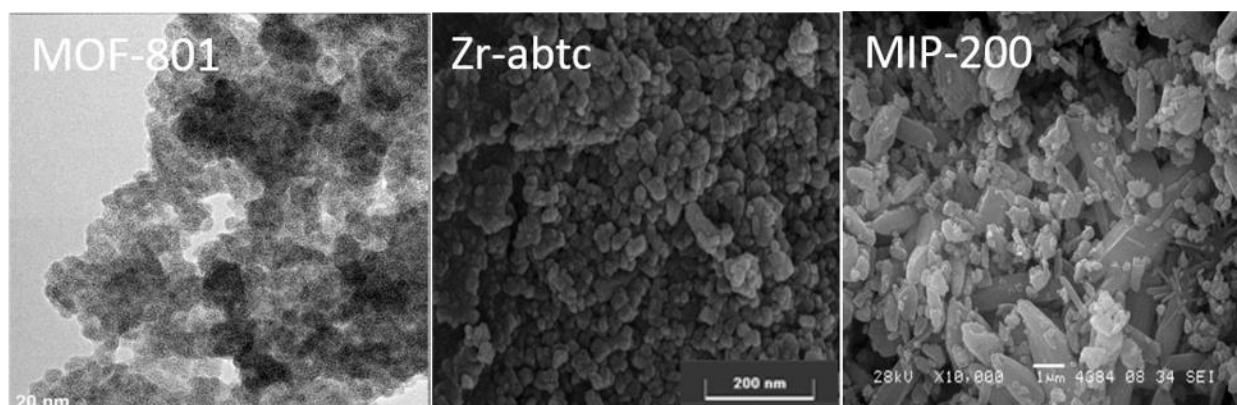


Рисунок 43 – ПЭМ снимки образца MOF-801, СЭМ снимки образцов Zr-abtc и MIP-200

4.2. Определение числа Zr-OH/H₂O групп

Для определения содержания Zr-OH/H₂O групп в составе Zr-МОКП нами была предложена оригинальная методика на основе адсорбции изомасляной кислоты на Zr-МОКП [158]. Ориентируясь на литературные данные, мы предположили, что Zr-OH группы в составе Zr-OH/H₂O центров обладают основными свойствами и способны взаимодействовать с органическими кислотами. При проведении адсорбционных экспериментов в *n*-гексане, имеющем низкую диэлектрическую проницаемость, кислотно-основные взаимодействия Zr-OH с изомасляной кислотой должны быть достаточно сильны, чтобы приводить к выраженной адсорбции (Рисунок 44).

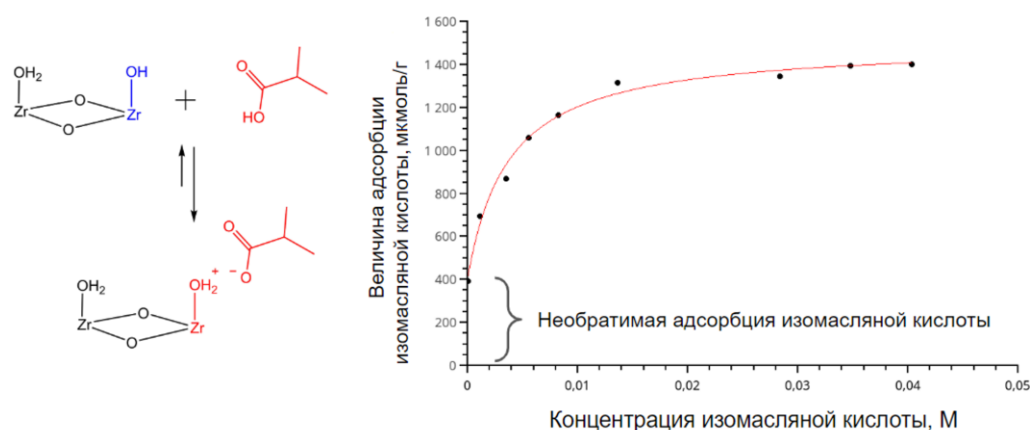


Рисунок 44 – Предполагаемый механизм необратимой адсорбции изомасляной кислоты на Zr-OH/H₂O сайтах Zr-МОКП (слева) и пример изотермы адсорбции (справа)

Было показано, что изотермы адсорбции изомасляной кислоты имеют две компоненты: область необратимой адсорбции, в которой равновесная концентрация изомасляной кислоты в

растворе слишком мала для обнаружения, и область слабой, обратимой адсорбции, в которой изомасляная кислота в растворе может быть определена методом газовой хроматографии. Нами была высказана гипотеза о том, что количество изомасляной кислоты, которое адсорбируется на образец Zr-МОКП из гексана необратимо, эквивалентно количеству основных центров в составе образца.

Для стандартизации данного метода, мы провели серию экспериментов, варьируя время экспозиции образца VS-3 на воздухе перед добавлением гексана, внутреннего стандарта и изомасляной кислоты (Рисунок 45) [156].

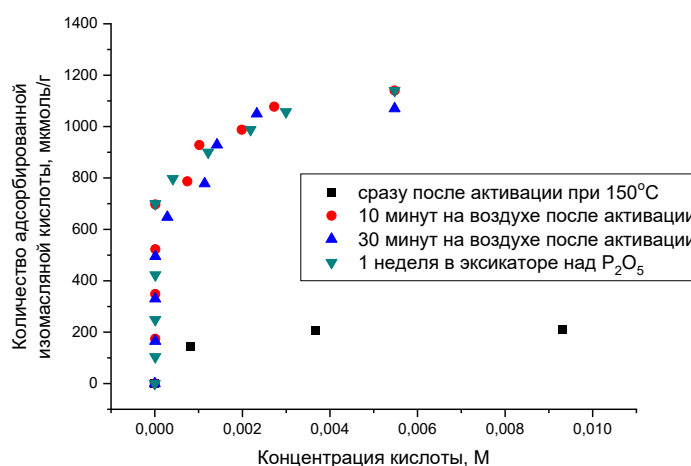


Рисунок 45 – Изотермы адсорбции изомасляной кислоты для образца VS-3

Исходя из полученных экспериментальных данных можно увидеть, что проведение адсорбционных экспериментов сразу после активации Zr-МОКП при 150 °C в вакууме приводит исчезновению явления необратимой адсорбции изомасляной кислоты и общему уменьшению сорбции. При этом небольшое по времени (10 минут) выдерживание на воздухе приводит к многократному увеличению количества изомасляной кислоты, адсорбируемой необратимо. Данный экспериментальный факт явно указывает на динамическую природу основных центров в UiO-66 и может быть объяснен процессами обратимой дегидратации Zr-OH/H₂O, происходящими с UiO-66 при нагревании до 150 °C в вакууме (Схема 4) и последующей регидратации во время выдерживания на воздухе.

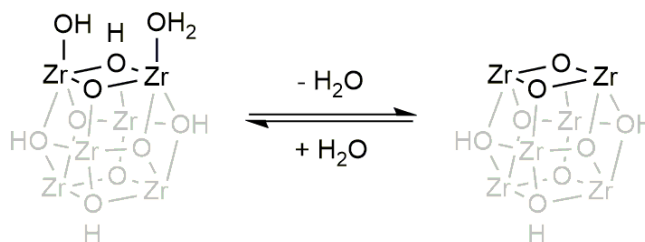


Схема 4 – Процесс дегидратации и регидратации Zr-OH/H₂O центров

Однако, экспозиция UiO-66 на воздухе более 10 минут приводит к снижению общего количества необратимо адсорбируемой изомасляной кислоты (Рисунок П20). Данный факт может быть обусловлен физадсорбцией избытка воды в поры UiO-66 (происходящей после процессов регидратации основных центров UiO-66) и, в дальнейшем, конкуренцией между молекулами физадсорбированной воды и изомасляной кислоты в ходе адсорбционных экспериментов. В конечном счете, оптимальным подходом к предварительной подготовке образцов UiO-66 было выбрано хранение в закрытом эксикаторе над P_2O_5 (Рисунок 45). По всей видимости, при таком способе хранения образцов процесс регидратации происходит довольно медленно и исключает возможность избыточной физадсорбции воды в поры UiO-66 после регидратации основных центров.

Для более детального изучения данного подхода и границ его применимости, в рамках данной работы было проведено также сравнительное исследование данной методики на образцах их серий VS и VB [156]. Количество Zr-OH/H₂O групп для всех образцов было определено с помощью трех основных подходов, представленных в литературе: ТГА, ТГА+ЯМР, ЯМР+ИСП-АЭС, а также с помощью метода адсорбции изомасляной кислоты (Таблица 9).

Таблица 9 – Общее количество дефектов, а также Zr-OH/H₂O групп, определенное различными методами, в образцах UiO-66 серий VS и VB

Образец	Общее количество дефектов, мкмоль/г	Количество Zr-OH/H ₂ O групп по методу ¹ H ЯМР+ТГА, мкмоль/г	Количество Zr-OH/H ₂ O групп по методу ¹ H ЯМР + ИСП-АЭС, мкмоль/г	Количество основных центров по адсорбции изомасляной кислоты, мкмоль/г
VS-1	1800	600	500	650
VS-2	1900	650	700	610
VS-3	1760	710	730	690
VS-4	1840	700	550	670
VB-1	1900	880	400	1060
VB-2	2200	1190	1080	1280
VB-3	2600	1520	1240	2010

В целом, можно сказать, что все методы для определения Zr-OH/H₂O групп (ТГА + ЯМР и ЯМР + ИСП-АЭС) дают довольно близкие оценки числа основных центров не смотря на различия методах синтеза образцов и их текстурных характеристиках.

Стоит отметить, что метод адсорбции изомасляной кислоты также дает для каждого образца оценки количество основных центров, крайне близкие к оценкам по другим, консервативным методам. Таким образом, подтверждается надежность и применимость данного метода, что не было экспериментально подтверждено в предыдущих работах в силу небольшого количества Zr-МОКП, анализированных данным методом.

Отдельно стоит заметить, что согласно методу жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты (Таблица 10), количество Zr-OH/H₂O групп в образцах UiO-66, подвергнутых дополнительной обработке с терефталевой кислотой (VD-2 и VD-3) остается близким к соответствующим величинам в исходных материалах (VS-4 и VS-5). Таким образом, можно дополнительно заключить, что в процессе обработки UiO-66 терефталевой кислотой происходит замещение остатков только кислот-модуляторов, в то время как Zr-OH/H₂O группы остаются неизменными.

Таблица 10 – Количество Zr-OH/H₂O групп, определенное методом адсорбции изомасляной кислоты, в образцах Zr-МОКП

Образец	Количество основных центров по адсорбции изомасляной кислоты,
	мкмоль/г
VD-1	700
VD-2	850
VD-3	600
VS-5	600
MOF-801	600
Zr-abtc	900
MIP-200	900

4.3. Характеризация Zr-OH/H₂O групп методом ИК-спектроскопии

Для дополнительного исследования кислотно-основных свойств образующегося при дегидратации Zr-OH/H₂O групп Zr₆-кластера в составе UiO-66 и других Zr-МОКП, были проведены эксперименты по адсорбции молекул-зондов CO и CDCl₃[157,158].

При адсорбции CO на поверхность UiO-66 наблюдался сдвиг от полосы колебаний OH групп Zr₆-кластера с 3674 до 3599 см⁻¹ (Рисунок П21). Величина сдвига полосы колебаний составила 75 см⁻¹, что является вполне ожидаемым результатом, поскольку соответствует ранее опубликованным значениям [159,160,161]. Рассчитанная из полученного сдвига величина сродства OH-групп дегидратированного Zr₆-кластера к протону составила 1425 кДж/моль, что указывает на то, что они являются очень слабыми Бренстедовскими кислотными группами [162]. Наличие в ИК-спектре адсорбированного на поверхность UiO-66 CO лишь слабого плеча в области 2170-2180 см⁻¹ также указывает на практически полное отсутствие Льюисовских кислотных центров [159,160,161,163].

При адсорбции CDCl₃ на поверхность UiO-66 была получена широкая полоса адсорбции в области 2200-2300 см⁻¹, которая была разложена на две составляющие: полосу при 2252 см⁻¹, соответствующую колебанию C-D группы, взаимодействующих с основными центрами Zr₆-кластера и полосу при 2268 см⁻¹, соответствующую физически адсорбированному CDCl₃ на поверхности материала (Рисунок 46). Рассчитанная из полученного положения полосы колебаний CDCl₃ величина сродства основных центров в дегидратированном Zr₆-кластере к протону составила 843 кДж/моль, что указывает на то, что они являются слабыми основными центрами [162]. Схожие спектры и сродства к протону были получены и для основных центров в составе Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc (Рисунок П22, Таблица П4) [157].

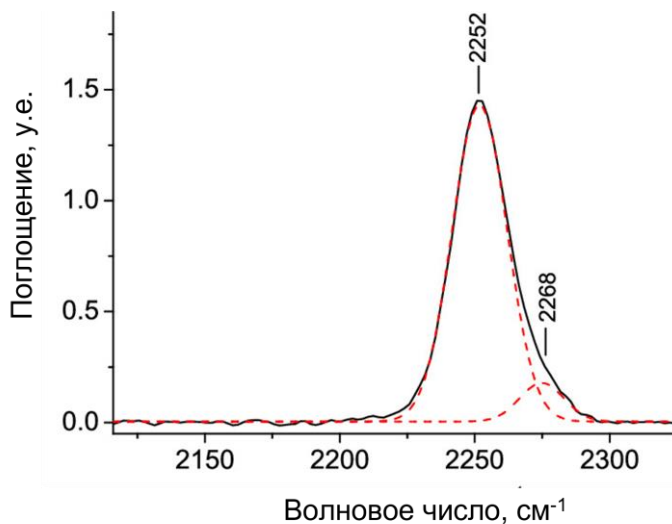


Рисунок 46 – ИК-спектр CDCl₃, адсорбированного на Zr-МОКП UiO-66 (сплошные линии соответствуют исходному спектру, пунктирные – двум компонентам разложения)

Таким образом, данные ИК-спектроскопии указывают на то, что дегидратированный в вакууме Zr₆-кластер проявляет слабые основные свойства, и, тем самым, подтверждают ранее полученные данные по адсорбции изомасляной кислоты на предварительно активированных образцах UiO-66.

Заключение к главе 4

В данной главе были рассмотрены основные особенности синтеза и характеристики трех серий образцов UiO-66. Было показано, что в серии образцов VS размеры частиц варьируются от 20 до 130 нм, при сохранении дефектности и количества основных центров. В дальнейшем, исследование образцов этой серии позволит корректно продемонстрировать эффекты, обусловленные размером зерна UiO-66 на наблюдаемую каталитическую активность.

Было показано, что в серии VS-1, VS-3, VS-5, VD, благодаря модифицированной нами методике, варьируется общая дефектность образцов при сохранении размеров частиц в рамках каждой пары, а также при сохранении количества Zr-OH/H₂O групп. В дальнейшем, исследование образцов этой серии позволит корректно продемонстрировать эффекты, обусловленные общей дефектностью образцов в каждой паре, а также магнитуду роста этого эффекта при увеличении размеров частиц UiO-66.

Далее, было показано, что в серии образцов VB варьируется количество Zr-OH/H₂O групп, что в дальнейшем позволит нам явно продемонстрировать влияние этого параметра на каталитическую активность UiO-66 и исследовать роль основных свойств Zr-OH/H₂O групп в рассматриваемой реакции.

Отдельно стоит отметить, что в рамках данной работы был впервые систематически исследован метод оценки числа Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 на серии образцов, синтезированных по различным методикам и имеющих различные текстурные характеристики. Благодаря сравнению с альтернативными методами оценки числа Zr-OH/H₂O групп, было продемонстрировано, что предложенный подход имеет высокую точность, а исследование образцов с разной степенью экспозиции на воздухе позволило показать, что Zr-OH/H₂O группы могут быть легко удалены при активации в вакууме.

Глава 5. Факторы, определяющие каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП в жидкофазном окислении метилфенилсульфида и алкенов

5.1. Влияние размера частиц и общей дефектности на диффузионные ограничения

В качестве модельной каталитической реакции был выбран процесс жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода (Схема 5). Данная реакция является традиционным выбором для исследования окислительного катализа как на металл-органических каркасах, так и на других материалах [164], что позволяет систематически сравнивать их каталитические свойства. Схема этого процесса с возможными продуктами представлена ниже. На первой стадии этого процесса происходит окисление метилфенилсульфида до соответствующего сульфоксида. Дальнейшее окисление может приводить к образованию метилфенилсульфона. Оба этих процесса могут протекать как при гетеролитической активации пероксида водорода, когда окисление происходит через перенос кислорода с активного пероксокомплекса, так и при гомолитической активации, за счет окисления активными радикалами $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$.

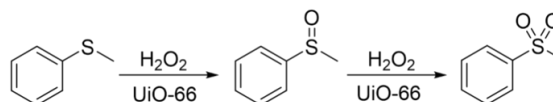


Схема 5 – Схема окисления метилфенилсульфида

Как уже говорилось ранее, UiO-66 и другие Zr-МОКП проявляют высокую каталитическую активность в данной реакции, как и исключительно высокую селективность (>98%) по метилфенилсульфону даже при недостатке окислителя, что является нетипичным для процессов окисления пероксидом водорода. Также стоит отметить, что каталитическая активность UiO-66, имеющих различный состав и текстурные характеристики, может значительно варьироваться [8]. К основным характеристикам UiO-66, потенциально влияющим на его каталитическую активность в реакции окисления метилфенилсульфида, можно отнести размер частиц, дефектность и количество каталитически активных центров, в качестве которых на данный момент рассматриваются Zr-OH/H₂O [8]. Если содержание активных центров определяет максимальную удельную каталитическую активность UiO-66, то размер частиц и соотношение BDC:Zr₆ потенциально обуславливают эффекты диффузионных ограничений, приводящие к эффективному снижению удельной каталитической активности. Диффузионные ограничения ожидаются для исследуемой реакции, поскольку молекула метилфенилсульфида имеет кинетический диаметр 5,5 Å, который близок к апертуре пор UiO-66 (6 Å).

Одним из основных методов для оценки влияния диффузионных ограничений на наблюдаемую каталитическую активность в гетерогенном катализе является измерение энергии активации реакции в широком диапазоне температур [165]. В этом случае на графике с координатами $\ln(W_0) - 1/T$ могут наблюдаться разные режимы каталитической реакции с разной энергией активации. Как правило, энергии активации реакций каталитического окисления с H_2O_2 (>10 ккал/моль) [166] значительно выше, чем типичные энергии активации диффузии, наблюдаемые для мезо- и макропористых катализаторов (4-6 ккал/моль) [165]. Поэтому, изменение наблюдаемой энергии активации с повышением температуры или ее слишком низкое значение обычно указывают на наличие диффузионных ограничений.

Однако, в случае микропористых катализаторов, таких как UiO-66, энергия активации диффузии может быть значительно выше из-за крайне малых апертур пор и составлять 6-10 ккал [167]. Поэтому, для оценки диффузионных ограничений мы воспользовались альтернативным подходом. В частности, мы построили корреляцию зависимости начальной скорости окисления метилфенилсульфида от среднего размера частиц UiO-66, так как это наиболее надежный способ выявления внутренних диффузионных ограничений [165]. Для этого была использована серия образцов VS-1 – VS-4, приготовленных с использованием одного и того же модулятора (AcOH) и источника Zr^{4+} ($ZrCl_4$) и имеющих разный средний размер частиц, но одинаковую общую дефектность и количество основных центров (см. Таблица ПЗ)[156]. Экспериментальная зависимость начальной скорости реакции от среднего размера частиц UiO-66 представлена на Рисунок 47. Из полученной зависимости можно сделать вывод, что каталитическое окисление метилфенилсульфида водным H_2O_2 в присутствии UiO-66 однозначно является диффузионно-ограниченным процессом даже для сильно дефектных образцов UiO-66.

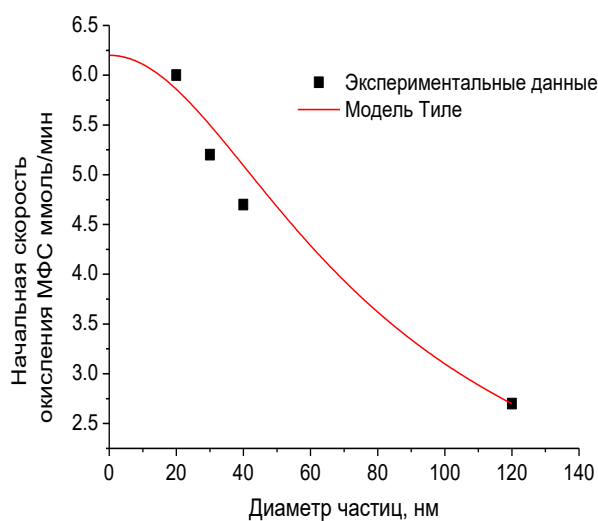


Рисунок 47 – Зависимость начальной скорости окисления МФС от диаметра частиц для серии VS-VS-4

Пользуясь Уравнением 1 (см. Формула П1), описывающим взаимосвязь между скоростью реакции и средним размером частиц пористого катализатора через модуль Тиле [165], мы смогли интерполировать экспериментальную зависимость. Несмотря на некоторые теоретические допущения данной модели, мы сочли ее адекватной для исследования эффектов диффузионных ограничений в UiO-66. Полученная зависимость показывает, что по мере того, как размер частиц достигает диаметра ~ 20 нм, зависимость скорости реакции от размера кристаллитов UiO-66 становится слабой, что свидетельствует о том, что катализатор начинает работать в кинетическом режиме окисления метилфенилсульфида, что подразумевает равномерное распределение субстрата внутри системы пор катализатора. В то же время, согласно теории Тиле, с ростом размера частиц конкуренция между процессами диффузии субстрата и его окисления водным H_2O_2 индуцирует градиент концентрации метилфенилсульфида внутри пор UiO-66. Стоит подчеркнуть, что вышеуказанная граница в ~ 20 нм имеет значение только для субстратов, близких по своему кинетическому диаметру к метилфенилсульфиду.

Широко известен тот факт, что при изменении общей дефектности UiO-66 или, другими словами, количества терефталевых линкеров в составе металл-органического каркаса, происходит изменение текстурных характеристик материала, в частности, удельной поверхности и среднего размера пор, рассчитанных по данным низкотемпературной адсорбции азота. Таким образом, эффекты, обусловленные диффузионными затруднениями, способны проявляться не только при росте размера частиц UiO-66, но и при варьировании общей дефектности катализатора.

Для изучения этого аспекта нами были дополнительно синтезированы и исследованы в окислении метилфенилсульфида образцы серии VD и образец VS-5. Таким образом, нами были получены данные о каталитической активности трех пар образцов UiO-66: VS-1 и VD-1, VS-4 и VD-2 и пара VS-5 и VD-3. В рамках каждой пары образцы имеют близкое количество $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп, а также диаметры частиц, но различное количество линкеров в составе, определенное методом термогравиметрии. Все необходимые для рассмотрения характеристики образцов приведены в Таблице 11.

Таблица 11 – Пары образцов UiO-66 с различной дефектностью и близким размером частиц

Образец		Размер частиц	Количество $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$ групп, мкмоль/грамм	Количество линкеров на кластер	Дефектность, мкмоль/грамм
Пара 1	VS-1	20	650	4,7	1800

	VD-1	20	700	5,5	650
Пара 2	VS-4	120	690	4,75	1760
	VD-2	120	850	5,1	1200
Пара 3	VS-5	250	600	4,5	2000
	VD-3	250	600	5,0	1300

Близость размеров частиц внутри каждой пары образцов позволяет исключить из рассмотрения эффекты, обусловленные градиентом субстрата внутри пор катализатора, и отнести наблюдаемые отличия в каталитической активности к различиям в микроскопической диффузии, вызванными различным количеством линкеров.

Результаты каталитических экспериментов (Рисунок 48) показывают снижение активности пар образцов с ростом размера частиц, что полностью согласуется с ранее полученными результатами на серии VS. Стоит заметить, что для пары образцов VS-1 и VD-1, имеющих минимальный размер частиц, различия в каталитической активности минимальны (6 мМ/мин и 5,4 мМ/мин) и, по всей видимости, обусловлены небольшим различием в количестве Zr-OH/H₂O групп, а не различиями в общем количестве дефектов. Это является аргументом в пользу рассмотрения именно Zr-OH/H₂O групп, а не дефектов в целом, в качестве каталитических центров в рассматриваемой реакции. Далее, с ростом размера частиц, различия в каталитической активности внутри каждой пары образцов увеличиваются: для образцов VS-4 и VD-2 скорости окисления метилфенилсульфида отличаются в 2 раза, а для пары образцов VS-5 и VD-3 в 3,6 раза, что указывает на возрастание эффекта микроскопической диффузии, обусловленной количеством терефталатных линкеров, с ростом размера частиц.

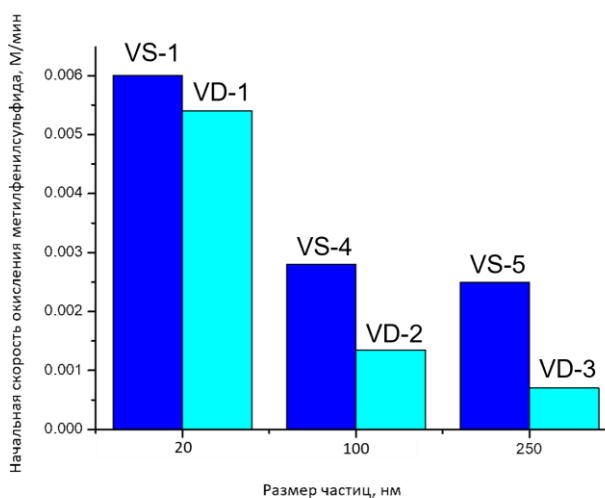


Рисунок 48 – Начальные скорости окисления МФС на парах образцов с различным размером частиц и дефектностью

5.2. Роль Zr-OH/H₂O групп в жидкофазном окислении метилфенилсульфида

При изучении диффузионных эффектов мы отталкивались от предположения, что Zr-OH/H₂O группы могут быть каталитически активными центрами и исследовали образцы UiO-66 с близким содержанием этих групп, которое определялось методом жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты благодаря их основным свойствам. Однако, для установления роли Zr-OH/H₂O групп в окислении метилфенилсульфида водным пероксидом водорода, необходимо исследовать зависимость между их содержанием в UiO-66 и наблюдаемой каталитической активностью. Кроме того, поскольку мы предполагаем, что именно основные свойства Zr-OH/H₂O групп играют ключевую роль в гетеролитической активации пероксида водорода, мы исследовали влияние кислотных добавок на каталитическую активность UiO-66.

Для этих целей была выбрана серия VB-1-VB-3, для которой характерен большой разброс в содержании Zr-OH/H₂O групп в составе образцов, но малый размер частиц (<20 нм, Рисунок 42, Таблица П2)[156]. Таким образом, для данной серии можно исключить влияние диффузии на наблюдаемую каталитическую активность. Зависимость начальной скорости окисления метилфенилсульфида от количества Zr-OH/H₂O групп приведена на Рисунок 49.

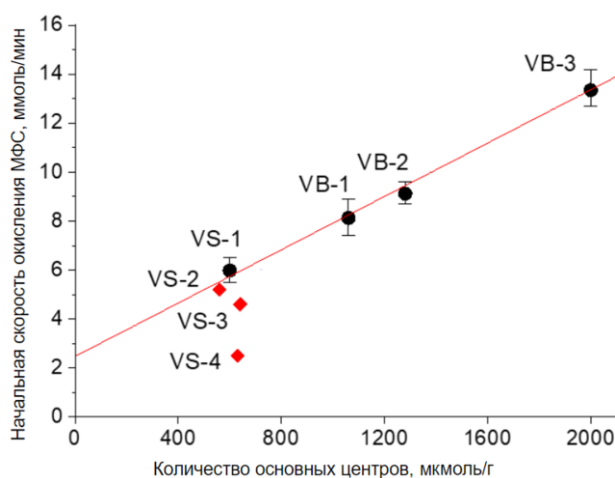


Рисунок 49 – Зависимость начальной скорости окисления метилфенилсульфида от количества Zr-OH/H₂O групп для серии VB и VS

Для образцов UiO-66 с содержанием основных центров в диапазоне от 600 до 2000 мкмоль/г наблюдается линейная зависимость между количеством основных центров и начальной скоростью окисления метилфенилсульфида. При этом селективность по метилфенилсульфону сохраняется на уровне >98% для всех образцов. Стоит отметить, что активность образца VS-1, имеющего небольшой размер частиц (~20 нм), также хорошо согласуется с полученной закономерностью, что указывает на то, что источник Zr⁴⁺, используемый для синтеза UiO-66, не является фактором, влияющим на его каталитическую

активность. Тип кислоты-модулятора, частично закрывающего дефекты, по-видимому, также не оказывает существенного влияния на наблюдаемую активность. Образец VB-2, приготовленный с муравьиной кислотой (другие образцы были приготовлены с использованием уксусной кислоты), показал начальное значение скорости, которое вписывается в линейную зависимость.

При экстраполяции полученной зависимости до нулевого содержания основных центров, каталитическая активность не обращается в нуль, что говорит о вкладе побочного процесса окисления метилфенилсульфида, который, вероятно, обусловлен гомолитической активацией пероксида водорода с образованием активных радикалов. Тем не менее, линейный характер полученной зависимости указывает на то, что Zr-OH/H₂O группы являются каталитическими центрами в исследуемой реакции.

Однако, полученная зависимость сама по себе еще не доказывает ключевой роли основных свойств рассматриваемых групп в данном процессе. Поэтому, чтобы проверить, является ли основной характер Zr-OH/H₂O групп решающим фактором для окисления метилфенилсульфида до метилфенилсульфона, мы дополнительно исследовали влияние кислотных добавок на скорость окисления метилфенилсульфида и метилфенилсульфоксида.

Кинетические эксперименты проводились на образце VB-1 с предварительными добавками различных количеств сильной минеральной кислоты HClO₄. Для окисления метилфенилсульфоксида использовались более низкие концентрации всех реагентов, поскольку окисление метилфенилсульфоксида происходит на порядок быстрее, чем окисление метилфенилсульфида. Данные эксперименты показали, что каталитическая активность, выраженная в виде начальной скорости окисления метилфенилсульфида, резко снижается (Рисунок 50) до 1.3 мМ/мин при добавлении к реакционной смеси кислоты в количестве 1 экв. по отношению к основным центрам [156].

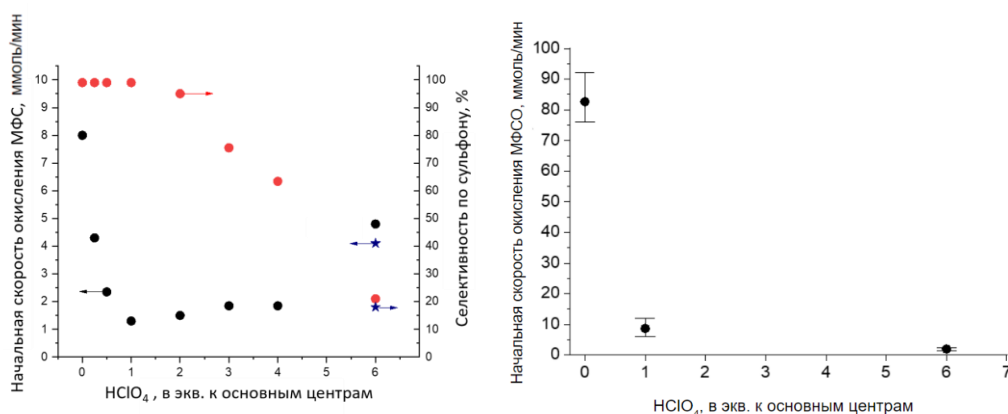


Рисунок 50 – Влияние добавок HClO₄ на начальную скорость окисления метилфенилсульфида (слева) и метилфенилсульфоксида (справа) (символы ★ относятся к эксперименту без катализатора)

При добавлении большего количества кислоты (> 1 экв.) наблюдается последующее увеличение скорости окисления до 4,9 мМ/мин и, начиная с 6 экв. кислоты, среди продуктов окисления метилфенилсульфоксид начинал преобладать над метилфенилсульфоном, что свидетельствует об изменении механизма окисления с нуклеофильного к электрофильному [72]. Однако, данное увеличение скорости при добавлении HClO_4 может быть связано с активацией H_2O_2 в присутствии HClO_4 . Так, в холостом опыте без UiO-66, но с добавлением кислоты в количестве, равном 6 экв. по отношению к основным центрам в каталитическом эксперименте, наблюдалась значительная скорость окисления МФС (3,5 мМ/мин) и преобладание сульфоксида (селективность более 80%) над сульфоном (Рисунок 50).

Тем не менее, с точки зрения количественных измерений важно, что мы наблюдаем четкий минимум активности, соответствующий 1 экв. добавленной кислоты. Это дополнительно подтверждает, что жидкофазная адсорбция изомасляной кислоты позволяет надежно и напрямую определять количество основных центров (и одновременно количество терминальных пар $\text{Zr-OH/H}_2\text{O}$).

Кислотные добавки в количестве 1 экв. по отношению к основным центрам также резко подавляют окисление метилфенилсульфоксида до метилфенилсульфона, которое, в отличие от окисления тиоэфира, становится незначительным при добавлении большего количества кислоты (Рисунок 50). Все результаты в совокупности подтверждают, что основность $\text{Zr-OH/H}_2\text{O}$ групп действительно играет ключевую роль в активации окисления тиоэфира до сульфона водным пероксидом водорода.

5.3. Сравнение каталитической активности UiO-66 с другими Zr-МОКП и литературными данными

Благодаря разработанной нами методологии исследования UiO-66 и полученном в результате представлении о структуре каталитических центров, мы смогли определить основные каталитические параметры данного материала в реакции окисления метилфенилсульфида, в частности, TOF и TON. Полученные значения, в сравнении некоторыми литературными данными, приведены в Таблице 12.

Таблица 12 – Каталитическая активность различных гетерогенных катализаторов в окислении метилфенилсульфида

Катализатор	Условия реакции*	TOF, час ⁻¹	TON	Статья
UiO-66 (VS-1)	25 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	259	35**	эта работа
UiO-66 (VS-1)	45 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	715	35**	эта работа
UiO-66 (VS-1)	60 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	1414	35**	эта работа
MOF-801	25 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	240	35**	эта работа
Zr-abtc	25 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	87	35**	эта работа
MIP-200	25 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	15	35**	эта работа
UiO-66	25 °C, 1 экв. H ₂ O ₂	15	50**	[8]
Yb-RPF-4	25 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	60	92	[168]
Yb-LRH	60 °C, 5 экв. H ₂ O ₂	2000	1000	[169]
Yb-RPF-5	60 °C, 5 экв. H ₂ O ₂	706	1000	[169]
Ti-MCM-41	40 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	93	62	[170]
Ti-beta	40 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	112	50	[170]
Ti-MMM	20 °C, 1.1 экв. H ₂ O ₂	142	50	[171]
Ti-SBA-15 (1% Ti)	40 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	1319	276	[172]
Ti-SBA-15 (3% Ti)	40 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	535	107	[172]
Ti-SBA-15 (5% Ti)	40 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	389	79	[172]
TiO ₂ -SiO ₂	40 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	75	62	[173]
TS-1	60 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	144	118	[174]
TiO ₂ -SiO ₂	60 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	61	50	[174]
TiO ₂ -SiO ₂	60 °C, 2 экв. H ₂ O ₂	97	37	[175]
Ti/SiO ₂	45 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	474	100	[176]
Zr/SiO ₂	45 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	138	100	[176]
Nb/SiO ₂	45 °C, 3 экв. H ₂ O ₂	540	100	[176]

*растворитель ацетонитрил

** с учетом максимальной конверсии сульфида в 50%, обусловленной селективностью по сульфону и количеством окислителя

Согласно Таблице 12, образец VS-1 менее активен в окислении метилфенилсульфида, чем некоторые Ti-замещенные силикаты структуры SBA-15 [172], однако более активен, чем другие металл-силикаты, в том числе Zr- и Nb-замещенные [176]. В сравнении с другими метал-органическими каркасами, VS-1 менее активен чем МОКП Yb-LRH [169], но более активен чем

Yb-RPF-4 и Yb-RPF-5, а также чем другие Ln-содержащие МОКП [168]. Однако, стоит отметить, что в случае металл-замещенных силикатов и МОКП значения TOF и TON рассчитаны на содержание металла т.е. без уточнения настоящей структуры каталитически активных центров и в действительности эти значения могут быть больше.

В сравнении с другими катализаторами, представленными в литературе, UiO-66 занимает позицию высокоактивного катализатора, а высокая стабильность при повторном использовании и простота синтеза делают его одним из потенциальных кандидатов на практическое применение.

Высокая каталитическая активность UiO-66 делает перспективным исследование каталитической активности других Zr-МОКП, для чего нами были синтезированы образцы MOF-801, MOF-808, Zr-abtc и MIP-200. Для корректного сравнения каталитической активности полученных Zr-МОКП между собой и с VS-1, образцы MOF-801 и Zr-abtc были получены с размером частиц порядка 20 нм (Рисунок 43). Образец MIP-200 имеет гораздо больший размер частиц, однако, стоит отметить, что в данном Zr-МОКП существует система сквозных пор, которая должна исключать потенциальные диффузионные ограничения. Количество основных центров в составе всех образцов было определено методом жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты (Таблица 10).

Однако, согласно Таблице 12, UiO-66 является самым активным катализатором среди всех изученных Zr-МОКП. Более низкая активность других Zr-МОКП не может быть отнесена к потенциальным диффузионным ограничениям и, вероятно, обусловлена различиями в адсорбционных характеристиках материалов и/или электронных эффектах, обуславливающих удельную активность Zr-OH/H₂O групп.

Продемонстрированная выше возможность разделения факторов, определяющих каталитическую активность Zr-МОКП, а также возможность корректного сравнения данных материалов между собой, является главным результатом разработанной нами методологии исследования Zr-МОКП.

5.4. Исследование Zr-МОКП различной структуры в эпексидировании C=C связей

Поскольку образцы Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc имеют близкие содержания Zr-OH/H₂O групп, возможно корректное сравнение их каталитической активности в реакции эпексидирования алкенов [157]. Результаты экспериментов приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Окисление циклогексена в присутствии различных Zr-МОКП

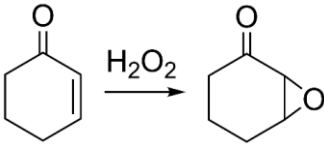
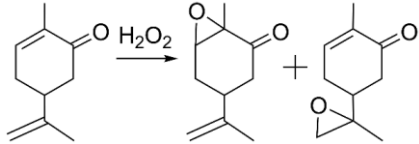
Zr-МОКП	Конверсия циклогексена, %	Эффективность использования H ₂ O ₂ , %	Селективность по продуктам, %			
			Эпоксид	Диол	Кетол	Продукты аллильного окисления
UiO-66 (VD-1)	15	35	36	11	-	52
UiO-66 (VD-1) + H ⁺	31	50	77	21	-	2
Zr-abtc	10	36	33	33	-	30
Zr-abtc + H ⁺	26	96	61	25	7	7
MIP-200	10	35	29	43	-	29
MIP-200 + H ⁺	27	99	70	19	5	6

Все рассмотренные Zr-МОКП имеют близкую эффективность использования H₂O₂ и селективность по циклогексеноксиду. Однако, селективность по циклогександиолу заметно различается (11-43%) в рассматриваемой серии Zr-МОКП. Добавки H⁺ приводят к заметному увеличению конверсии циклогексена и селективности по эпексиду до 61-70%, росту общей эффективности использования H₂O₂ до 96-99% и снижению селективности по циклогександиолу для MIP-200 и Zr-abtc. Схожий эффект наблюдается при добавлении H⁺ к UiO-66, однако в данном случае эффективность по H₂O₂ вырастает только до 50%, а селективность по циклогександиолу, наоборот, увеличивается в 2 раза.

Таким образом, добавка H⁺ может увеличивать электрофильность активных в эпексидирования циклогексена пероксочастиц не только для UiO-66, но и для других Zr-МОКП.

Каталитическая активность Zr-abtc, UiO-66, UiO-67 и MIP-200 также была изучена в реакциях эпексидирования α , β -ненасыщенных кетонов карвона и 2-циклогексен-1-она (Таблица 14) [157]. Стоит отметить, что двойные связи карвона значительно отличаются по своей реакционной способности: образование 1,2-эпексида предполагает нуклеофильный характер активных частиц, тогда как образование 7,8-эпексида идет только в присутствии электрофильных активных частиц.

Таблица 14 – Окисление 2-циклогексен-1-она и карвона в присутствии различных Zr-МОКП

Процесс	Zr-МОКП	Время, ч	Конверсия, %	Селективность по эпексиду, %*
	Zr-abtc	1	30	63
	MIP-200	2	15	10
	UiO-66 (VD-1)	1	20	60
	Zr-abtc	1	15	80 (9:1)
	MIP-200	1	5	40 (1:1)
	UiO-66 (VD-1)	0.5	8	38 (1:2)

*В скобках указано соотношение 1,2 и 7,8-эпексидов.

Несмотря на близкое содержание Zr-OH/H₂O групп в образцах Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc, они показывают значительные различия в конверсии кетонов и селективности по эпексиду.

Таким образом, на сегодняшний день наблюдаются значительные отличия в каталитической активности Zr-МОКП различного строения в реакциях эпексидирования алкенов, которые не могут быть отнесены к различному содержанию активных центров или диффузионным ограничениям. Как и в случае окисления метилфенилсульфида, рассмотренного ранее, наблюдаемые различия в активности Zr-МОКП и селективности по продуктам, вероятно, обусловлены различной адсорбцией субстрата (и продуктов его окисления) на Zr-МОКП разного строения и/или электронных эффектах, обуславливающих удельную активность Zr-OH/H₂O групп.

Тем не менее, Zr-МОКП остаются перспективными катализаторами для таких процессов жидкофазного селективного окисления как эпексидирование алкенов и окисление органических сульфидов.

Заключение к главе 5

В данной главе было рассмотрено систематическое исследование влияния различных структурных особенностей UiO-66 на его каталитическую активность в жидкофазном селективном окислении метилфенилсульфида водным пероксидом водорода.

На серии образцов VS-1-VS-4 было продемонстрировано, что с ростом размера частиц UiO-66 происходит снижение каталитической активности, обусловленное диффузионными ограничениями. Для протекания реакции в кинетическом режиме необходимо работать с образцами UiO-66, имеющими размер частиц 20 нм. Наблюдаемая зависимость активности от размера частиц была успешно смоделирована с использованием теории Тиле, что указывает на то, что конкуренция между процессами диффузии и окисления субстрата может индуцировать градиент концентрации последнего внутри пористой системы металл-органического каркаса.

На трех парах образцов (VS-1 и VD-1, VS-4 и VD-2, VS-5 и VD-3) нами было продемонстрировано влияние общего количества терефталатных линкеров на каталитическую активность UiO-66, обусловленное соответствующими различиями в микроскопической диффузии.

На серии образцов VB нами была продемонстрирована зависимость между количеством Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 и его каталитической активностью в процессе окисления метилфенилсульфида, что указывает на их роль в качестве каталитически активных центров. Эксперименты с добавками HClO₄ служат дополнительным подтверждением, что именно основные свойства Zr-OH/H₂O групп обеспечивают их каталитическую активность.

Исходя из структуры и содержания каталитических центров в UiO-66 и других Zr-МОКП, были определены основные каталитические характеристики активности данных материалов в реакции окисления метилфенилсульфида. Сравнение с литературными данными продемонстрировало, что UiO-66 проявляет наиболее высокую удельную каталитическую активность в ряду исследованных Zr-МОКП, а также более активен по сравнению с многими другими катализаторами на основе металл-замещенных силикатов и металл-органических каркасов.

Выводы

1. Показано, что методы машинного обучения могут быть применены к литературным данным о синтезе и характеристике Zr-МОКП UiO-66 для создания моделей, способных предсказывать с высокой точностью удельную поверхность, размер частиц и дефектность UiO-66 на основании условий синтеза материала. Интерпретация полученных моделей и визуализация пространства синтетических условий UiO-66 позволили определить ключевые параметры синтеза и обнаружить неизвестные ранее зависимости. На основе моделей создана рекомендательная система для направленного синтеза UiO-66.

2. Показано, что метод жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты позволяет определять число основных центров Zr-OH в UiO-66, независимо от условий приготовления образцов. Продemonстрирована динамическая природа основных центров и возможность их обратимого удаления путем активации в вакууме при 150 °C, что подтверждает их отнесение к Zr-OH в паре Zr-OH/H₂O на дефектах Zr-МОКП.

3. Установлено, что каталитическая активность UiO-66 в процессе жидкофазного окисления метилфенилсульфида водным пероксидом водорода при прочих равных условиях значительно снижается с ростом размера частиц от 20 до 250 нм. Показано, что минимальное влияние внутренней диффузии на исследуемый процесс достигается для образцов UiO-66, имеющих размер частиц 20 нм и меньше.

4. Продemonстрировано, что общая дефектность UiO-66, выражаемая в виде соотношения BDC:Zr₆-оксокластер, также значительно влияет на каталитическую активность материала, что обусловлено различиями в молекулярной диффузии молекулы-субстрата внутри системы пор UiO-66 с различным содержанием терефталатных линкеров.

5. Показано, что для образцов UiO-66 с размером частиц 20 нм и меньше наблюдается линейная зависимость между количеством основных центров и начальной скоростью окисления метилфенилсульфида. При добавлении 1 эквивалента H⁺ по отношению к количеству основных центров наблюдается минимум каталитической активности UiO-66, что указывает на роль основных Zr-OH групп в качестве каталитически активных центров в реакции окисления метилфенилсульфида.

6. В отсутствие диффузионных ограничений, образцы Zr-МОКП различной структуры показывают различия в каталитической активности как в окислении метилфенилсульфида, где наиболее активным катализатором является UiO-66, так и в эпоксидировании алкенов. Данные различия не могут быть отнесены к различиям в количестве каталитически активных центров, что указывает на возможное влияние адсорбционных и электронных эффектов на каталитическую активность Zr-МОКП.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Евтушку Василию Юрьевичу за научное руководство, помощь в освоении навыков исследовательской работы, обсуждение полученных результатов и поддержку в ходе выполнения диссертационной работы. Автор выражает особую благодарность д.х.н. Холдеевой Оксане Анатольевне за ценные советы в ходе выполнения данной работы.

Автор признателен коллегам – сотрудникам Группы катализаторов селективного жидкофазного окисления за возможность работы в приятной и дружественной атмосфере. Автор выражает благодарность к.х.н. Сошникову Игорю Евгеньевичу за измерения методом ЯМР, к.х.н. Стонкус Ольге Александровне за проведение электронно-микроскопических исследований катализаторов, к.х.н. Евтушок Дарье Владимировне за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. Глазневой Т.С. за проведение экспериментов по ИК-спектроскопии с молекулами-зондами.

Автор выражает признательность своим преподавателям Буткалюку Павлу Сергеевичу, д. ф-м. н. Самойлову Леониду Михайловичу и к.х.н. Бакулевой Марине Александровне.

Автор выражает признательность аспиранту ИОХ РАН Кобелеву Андрею Дмитриевичу, аспирантам МТЦ СО РАН Ефанову Даниилу Евгеньевичу и Альбрехт Яне Николаевне, к.х.н. Порываеву Артему Сергеевичу, к.х.н. Панову Михаилу Сергеевичу и д.х.н. Колоколову Даниилу Игоревичу за увлекательные дискуссии.

Список литературы

1. Franz, G., Sheldon, R. A. Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – John Wiley & Sons. -VCH, Weinheim, 2000. – P.543-599.
2. Centi, G., Cavani, F., Trifirò, F. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, - N.Y., 2001. - 514 p.
3. Hydrogen Peroxide Price Trend and Forecast [Электронный ресурс]. URL: www.chemanalyst.com/Pricing-data/hydrogen-peroxide-1169/.
4. Clerici M.G., Kholdeeva O.A. Liquid phase oxidation via heterogeneous catalysis. – John Wiley & Sons. First edition – Hoboken, New Jersey, USA, 2013 – P. 548
5. Bryliakov K. P. Catalytic asymmetric oxygenations with the environmentally benign oxidants H₂O₂ and O₂ // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – №. 17. – P. 11406-11459.
6. Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., Mu, B.A. Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of An Archetypal MOF // Cryst. Growth Des. – 2019. – Vol. 20. – №. 2. – P. 1347–1362.
7. Maksimchuk, N. V., Lee, J. S., Solovyeva, M. V., Cho, K. H., Shmakov, A. N., Chesalov, Y. A., Chang, J.-S., Kholdeeva, O. A. Protons Make Possible Heterolytic Activation of Hydrogen Peroxide over Zr-Based Metal–Organic Frameworks // ACS Catal. – 2019. – Vol. 9. – P. 9699–9704.
8. Limvorapitux, R., Chen, H., Mendonca, M. L., Liu, M., Snurr, R. Q., Nguyen, S. T. Elucidating the mechanism of the UiO-66-catalyzed sulfide oxidation: Activity and selectivity enhancements through changes in the node coordination environment and solvent // Catal. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 9. – №. 2. – P. 327–335.
9. Granadeiro, C. M., Ribeiro, S. O., Karmaoui, M., Valença, R., Ribeiro, J. C., de Castro, B., Cunha-Silva, L., Balula, S. S. Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66(Zr) // Chem. Commun. – 2015. – Vol. 51. – №. 72. – P. 13818–13821.
10. James S.L. Metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. – 2003. – Vol. 32. – P. 276–288.
11. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // Science. – 2013. – Vol. 341. – P. 1230444.
12. Farha O.K., Hupp J.T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal–organic framework materials // Acc. Chem. Res. – 2010. – Vol. 43. – P. 1166–1175.
13. Murray, L. J., Dincă, M., Long, J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112. – P. 782–835.
14. Wang, T., Lin, E., Peng, Y. L., Chen, Y., Cheng, P., Zhang, Z. Rational design and synthesis of ultramicroporous metal-organic frameworks for gas separation // Coord. Chem. Rev. – 2020. – Vol. 423. – P. 213485.
15. Henninger, S. K., Habib, H. A., Janiak, C. MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – P. 2776–2777.

16. He, C., Liu, D., Lin, W. Nanomedicine applications of hybrid nanomaterials built from metal–ligand coordination bonds: nanoscale metal–organic frameworks and nanoscale coordination polymers // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 11079–11108.
17. Wu, M. X., Yang, Y. W. Metal–organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy // *Adv. Materials.* – 2017. – Vol. 29. – P. 1606134.
18. Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I. S., Bau, J. A., Ramirez, A., Gascon, J. Metal–organic frameworks in heterogeneous catalysis: recent progress, new trends, and future perspectives // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 120. – P. 8468–8535.
19. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid State Ion.* – 2000. – Vol. 131. – №. 1. – P. 175–188.
20. Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., Garcia, H. Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – №. 24. – P. 8012–8024.
21. Daglar H., Keskin, S. Recent advances, opportunities, and challenges in high-throughput computational screening of MOFs for gas separations // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 422. – P. 213470.
22. Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., Wilhelm, H., Funnell, N.P., Coudert, F.-X., & Goodwin, A. L. Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 1–8.
23. Katz, M. J., Brown, Z. J., Colón, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., Hupp, J.T., Farha, O. K. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – №. 82. – P. 9449-9451.
24. Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C., De Vos, D. E. Synthesis Modulation as a Tool to Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 11465.
25. Taddei M. When defects turn into virtues: The curious case of zirconium-based metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 343. – P. 1-24.
26. Trickett, C. A., Gagnon, K. J., Lee, S., Gándara, F., Bürgi, H. B., Yaghi, O. M. Definitive molecular level characterization of defects in UiO-66 crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – №. 38. – P. 11162-11167.
27. Ren, J., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M., Bessarabov, D. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – №. 2. – P. 890-895.
28. Conley E. T., Gates B. C. Life history of the metal–organic framework UiO-66 catalyzing methanol dehydration: Synthesis, activation, deactivation, and demise // *Chem. Mat.* – 2022. – Vol. 34. – №. 7. – P. 3395-3408.
29. Chen, F. E., Pitt, T. A., Okong'o, D. J., Wetherbee, L. G., Fuentes-Rivera, J. J., Milner, P. J. A structure–activity study of aromatic acid modulators for the synthesis of zirconium-based metal–organic frameworks // *Chem. Mat.* – 2022. – Vol. 34. – №. 7. – P. 3383-3394.
30. Wei, R., Gaggioli, C. A., Li, G., Islamoglu, T., Zhang, Z., Yu, P., Farha, O.K., Cramer, C.J., Gagliardi, L., Yang, D., Gates, B. C. Tuning the properties of Zr₆O₈ nodes in the metal organic framework UiO-66 by selection of node-bound ligands and linkers // *Chem. Mat.* – 2019. – Vol. 31. – №. 5. – P. 1655-1663.

31. Dissegna, S., Hardian, R., Epp, K., Kieslich, G., Coulet, M. V., Llewellyn, P., Fischer, R. A. Using water adsorption measurements to access the chemistry of defects in the metal–organic framework UiO-66 // *CrystEngComm*. – 2017. – Vol. 19. – №. 29. – P. 4137-4141.
32. Atzori, C., Shearer, G. C., Maschio, L., Civalleri, B., Bonino, F., Lamberti, C., Svelle, S., Lillerud, K.P., Bordiga, S. Effect of benzoic acid as a modulator in the structure of UiO-66: an experimental and computational study // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – Vol. 121. – №. 17. – P. 9312-9324.
33. Ghorbanpour, A., Huelsenbeck, L. D., Smilgies, D. M., Giri, G. Oriented UiO-66 thin films through solution shearing // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – №. 3. – P. 294-300.
34. Gibbons, B., Bartlett, E. C., Cai, M., Yang, X., Johnson, E. M., Morris, A. J. Defect level and particle size effects on the hydrolysis of a chemical warfare agent simulant by UiO-66 // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – №. 21. – P. 16378-16387.
35. Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P. Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal–organic framework UiO-66 via modulated synthesis // *Chem. Mat.* – 2016. – Vol. 28. – №. 11. – P. 3749-3761.
36. Chen, X., Lyu, Y., Wang, Z., Qiao, X., Gates, B. C., Yang, D. Tuning $\text{Zr}_{12}\text{O}_{22}$ Node Defects as Catalytic Sites in the Metal–Organic Framework hcp UiO-66 // *ACS Catal.* – 2020. – Vol. 10. – №. 5. – P. 2906–2914.
37. Shearer, G. C., Vitillo, J. G., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P. Functionalizing the defects: postsynthetic ligand exchange in the metal organic framework UiO-66 // *Chem. Mat.* – 2016. – Vol. 28. – №. 20. – P. 7190-7193.
38. Koutsianos, A., Kazimierska, E., Barron, A. R., Taddei, M., Andreoli, E. A new approach to enhancing the CO_2 capture performance of defective UiO-66 via post-synthetic defect exchange // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48. – №. 10. – P. 3349-3359.
39. Gutov, O. V., Hevia, M. G., Escudero-Adan, E. C., Shafir, A. Metal–organic framework (MOF) defects under control: insights into the missing linker sites and their implication in the reactivity of zirconium-based frameworks // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – №. 17. – P. 8396-8400.
40. Germann, L. S., Katsenis, A. D., Huskić, I., Julien, P. A., Uzarevic, K., Etter, M., Farha, O.K., Friščić, T., Dinnebier, R. E. Real-time in situ monitoring of particle and structure evolution in the mechanochemical synthesis of UiO-66 metal–organic frameworks // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – Vol. 20. – №. 1. – P. 49-54.
41. Cullity B.D., Stock S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. – Pearson, 2014. – P. 401-402.
42. Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., Lillerud, K. P., Lamberti, C. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory // *Chem. Mat.* – 2011. – Vol. 23. – №. 7. – P. 1700-1718.
43. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – Elsevier, 2007. – Vol. 160. – P. 49-56.
44. Bae, Y. S., Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26. – №. 8. – P. 5475-5483.
45. Xiao, W., Dong, Q., Wang, Y., Li, Y., Deng, S., Zhang, N. Time Modulation of Defects in UiO-66 and Application in Oxidative Desulfurization // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – P. 5658–5662.

46. Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., Behrens, P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – №. 24. – P. 6643–6651.
47. Wu, J., Gao, Y., Zhang, W., Tan, Y., Tang, A., Men, Y., Tang, B. Deep desulfurization by oxidation using an active ionic liquid-supported Zr metal-organic framework as catalyst // *Appl. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 29. – №. 2. – P. 96–100.
48. Egerton, R. F., Li, P., Malac, M. Radiation damage in the TEM and SEM // *Micron.* – 2004. – Vol. 35. – №. 6. – P. 399–409.
49. Morris, W., Wang, S., Cho, D., Auyeung, E., Li, P., Farha, O. K., Mirkin, C. A. Role of Modulators in Controlling the Colloidal Stability and Polydispersity of the UiO-66 Metal–Organic Framework // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – №. 39. – P. 33413–33418.
50. Hadjiivanov, K. I., Panayotov, D. A., Mihaylov, M. Y., Ivanova, E. Z., Chakarova, K. K., Andonova, S. M., Drenchev, N. L. Power of infrared and Raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 121. – №. 3. – P. 1286–1424.
51. Andrade, P. H., Henry, N., Volkringer, C., Loiseau, T., Vezin, H., Hureau, M., Moissette, A. Iodine uptake by Zr-/Hf-based UiO-66 materials: the influence of metal substitution on iodine evolution // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – Vol. 14. – №. 26. – P. 29916–29933.
52. Chakarova, K.K., Strauss, I., Mihaylov, M.Y., Drenchev, N.L., Hadjiivanov, K.L. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – Vol. 281. – P. 110–122.
53. Chavan, S., Vitillo, J. G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalleri, B., Jakobsen, S., Nilsen, M.H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K.P., Bordiga, S. H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 1614–1626.
54. He, P., Xu, J., Tersikh, V. V., Sutrisno, A., Nie, H. Y., Huang, Y. Identification of Nonequivalent Framework Oxygen Species in Metal–Organic Frameworks by ¹⁷O Solid-State NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – №. 33. – P. 16953–16960.
55. Gairola, P., Millot, Y., Krafft, J. M., Averseng, F., Launay, F., Massiani, P., Jolival, C., Reboul, J. On the importance of combining bulk-and surface-active sites to maximize the catalytic activity of metal–organic frameworks for the oxidative dehydrogenation of alcohols using alkyl hydroperoxides as hydride acceptors // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 10. – №. 20. – P. 6935–6947.
56. Khudozhitkov, A. E., Arzumanov, S. S., Kolokolov, D. I., Stepanov, A. G. Butane isomers mobility and framework dynamics in UiO-66 (Zr) MOF: impact of the hydroxyl groups in zirconia cluster // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2022. – Vol. 118. – P. 101784.
57. Poryvaev, A. S., Larionov, K. P., Albrekht, Y. N., Efremov, A. A., Kiryutin, A. S., Smirnova, K. A., Evtushok, V.Y., Fedin, M. V. UiO-66 framework with an encapsulated spin probe: synthesis and exceptional sensitivity to mechanical pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – Vol. 25. – №. 20. – P. 13846–13853.
58. Dybtsev D. N., Bryliakov K. P. Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks. // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 437. – P. 213845.
59. Katz, M. J., Klet, R. C., Moon, S. Y., Mondloch, J. E., Hupp, J. T., Farha, O. K. One Step Backward Is Two Steps Forward: Enhancing the Hydrolysis Rate of UiO-66 by Decreasing [OH[–]] // *ACS Catal.* – 2015. – Vol. 5. – P. 4637.

60. Yang, D., Gaggioli, C. A., Ray, D., Babucci, M., Gagliardi, L., Gates, B. C. Tuning Catalytic Sites on Zr₆O₈ Metal Organic Framework Nodes via Ligand and Defect Chemistry Probed with tert-Butyl Alcohol Dehydration to Isobutylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – P. 8044–8056.
61. Vermoortele, F., Ameloot, R., Vimont, A., Serre, C., De Vos, D. An amino-modified Zr-terephthalate metal–organic framework as an acid–base catalyst for cross-aldol condensation // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 1521.
62. Jrad, A., Hmadeh, M., Tarboush, B. J. A., Awada, G., Ahmad, M. Structural Engineering of Zr-Based Metal-Organic Framework Catalysts For Optimized Biofuel Additives production // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 382. – P. 122793.
63. Mautschke, H. H., Drache, F., Senkovska, I., Kaskel, S., Llabres i Xamena, F. X. Catalytic properties of pristine and defect-engineered Zr-MOF-808 metal organic frameworks // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – №. 14. – P. 3610–3616.
64. Valekar, A. H., Cho, K. H., Chitale, S. K., Hong, D. Y., Cha, G. Y., Lee, U. H., Hwang, D.W., Serre, C., Chang, J.-S., Hwang, Y. K. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium-based metal–organic frameworks // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – №. 16. – P. 4542–4552.
65. Rechac, V. L., Cirujano, F. G., Corma, A., Llabres i Xamena, F. X. Diastereoselective Synthesis of Pyranoquinolines on Zirconium-Containing UiO-66 Metal-Organic Frameworks // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 27. – P. 4512–4516.
66. Kar, A. K., Sarkar, R., Manal, A. K., Kumar, R., Chakraborty, S., Ahuja, R., Srivastava, R. Unveiling and understanding the remarkable enhancement in the catalytic activity by the defect creation in UiO-66 during the catalytic transfer hydrodeoxygenation of vanillin with isopropanol // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2023. – Vol. 325. – P. 122385.
67. Kholdeeva, O.A., Maksimchuk, N.V. Metal-organic frameworks in oxidation catalysis with hydrogen peroxide // *Catalysts.* – 2021. – Vol. 11. – №. 2. – P. 283.
68. Zhang, X., Huang, P., Liu, A., Zhu, M. A metal–organic framework for oxidative desulfurization: UiO-66(Zr) as a catalyst // *Fuel.* – 2017. – Vol. 209. – P. 417–423.
69. Ye, G., Qi, H., Zhou, W., Xu, W., Sun, Y. Green and scalable synthesis of nitro- and amino-Functionalized UiO-66(Zr) and effect of functional groups on oxidative desulfurization performance // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – Vol. 6. – P. 1267–1274.
70. Viana, A. M., Ribeiro, S. O., Castro, B. D., Balula, S. S., Cunha-Silva, L. Influence of UiO-66(Zr) Preparation Strategies in Its Catalytic Efficiency for Desulfurization Process // *Materials.* – 2019. – Vol. 12. – №. 18. – P. 3009.
71. Zheng, H. Q., Zeng, Y. N., Chen, J., Lin, R. G., Zhuang, W. E., Cao, R., Lin, Z. J. Zr-Based Metal–Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition // *Inorg. Chem.* – 2019 – Vol. 58. – №. 10. – P. 6983–6992.
72. Licini, G., Zonta, C. Revisiting the Hammett ρ parameter for the determination of philicity: nucleophilic substitution with inverse charge interaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 125. – №. 10.
73. Rosenblatt, F. The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain // *Psychol. Rev.* – 1958. – Vol. 65. – №. 6. – P. 386.

-
74. Minsky, M., Papert, S. An introduction to computational geometry // Cambridge tiass., HIT. – 1969. – Vol. 479. – №. 480. – P. 104.
 75. Rumelhart, D. E., Hinton, G. E., Williams, R. J. Learning representations by back-propagating errors // Nature. – 1986. – Vol. 323. – №. 6088. – P. 533-536.
 76. Hinton, G. E., Osindero, S., Teh, Y. W. A fast learning algorithm for deep belief nets // Neural Comput. – 2006. – Vol. 18. – №. 7. – P. 1527-1554.
 77. Bengio, Y. Practical recommendations for gradient-based training of deep architectures // Neural networks: Tricks of the trade: Second edition. – Berlin, Heidelberg:Springer Berlin Heidelberg, 2012. – P. 437-478.
 78. Jumper, J., Evans, R., Pritzel, A., Green, T., Figurnov, M., Ronneberger, O., Tunyasuvunakool, K., Bates, R., Žídek, A., Potapenko, A., Bridgland, A., Meyer, C., Kohl, S.A.A., Ballard, A.J., Cowie, A., Romera-Paredes, B., Nikolov, S., Jain, R., Adler, J., Back, T., Petersen, S., Reiman, D., Clancy, E., Zielinski, M., Steinegger, M., Pacholska, M., Berghammer, T., Bodenstein, S., Silver, D., Vinyals, O., Senior, A.W., Kavukcuoglu, K., Kohli, P., Hassabis, D. Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold // Nature. – 2021. – Vol. 596. – №. 7873. – P. 583-589.
 79. Cover, T., Hart, P. Nearest neighbor pattern classification // IEEE Trans. Inf. Theory. – 1967. – Vol. 13. – №. 1. – P. 21-27.
 80. Cortes, C., Vapnik, V.N. Support-vector networks // Mach. Learn. – 1995. – Vol. 20. – P. 273-297.
 81. Vapnik, V. N. The support vector method // International Conference on Artificial Neural Networks. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1997. – P. 261-271.
 82. Breiman, L. Random Forests // Mach. Learn. – 2001. – Vol. 45. – P. 5-32.
 81. Friedman, J. H. Greedy function approximation: a gradient boosting machine // Ann. Stat. – 2001. – P. 1189-1232.
 84. Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., Vanderplas, J., Passos, A., Cournapeau, D., Brucher, M., Perrot, M., Duchesnay, É. Scikit-learn: Machine learning in Python // J. Mach. Learn. Res. – 2011. – Vol. 12. – P. 2825-2830.
 85. Chen, T., Guestrin, C. Xgboost: A scalable tree boosting system // Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. – 2016. – P. 785-794
 86. Abadi, M., Barham, P., Chen, J., Chen, Z., Davis, A., Dean, J., Devin, M., Ghemawat, S., Irving, G., Isard, M., Kudlur, M., Levenberg, J., Monga, R., Moore, S., Murray, D.G., Steiner, B., Tucker, P., Vasudevan, V., Warden, P., Wicke, M., Yu, Y., Zheng, X. {TensorFlow}: a system for {Large-Scale} machine learning //12th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation (OSDI 16). – 2016. – P. 265-283.
 87. Ketkar, N., Moolayil, J. Deep learning with python. – Apress: Berkeley, CA,2021.
 88. Prokhorenkova, L., Gusev, G., Vorobev, A., Dorogush, A. V., Gulin, A. CatBoost: unbiased boosting with categorical features //Adv. Neural. Inf. Process. Syst. – 2018. – Vol. 31.
 89. Larose, D. T., Larose, C. D. Discovering knowledge in data: an introduction to data mining. – John Wiley & Sons, 2014.

90. Altintas, C., Altundal, O. F., Keskin, S., Yildirim, R. Machine Learning Meets with Metal Organic Frameworks for Gas Storage and Separation // *J. Chem. Inf. Model.* – 2021. – Vol. 61. – №.5. – P. 2131–2146.
91. Park, J., Kim, H., Kang, Y., Lim, Y., Kim, J. From Data to Discovery: Recent Trends of Machine Learning in Metal–Organic Frameworks // *JACS Au.* – 2024. – Vol.4. – №.10. – P.3727–3743.
92. Hancock, J. T., Khoshgoftaar, T. M. Survey on categorical data for neural networks // *J. Big Data.* – 2020. – Vol. 7. – №. 1. – P. 28.
93. Freedman, D. A. Statistical models: theory and practice. – Cambridge University Press: Cambridge, 2009.
94. Yan, X., Su, X. Linear regression analysis: theory and computing. – World Scientific, 2009.
95. Liu, T., Moore, A. W., Gray, A., Cardie, C. New algorithms for efficient high-dimensional nonparametric classification // *J. Mach. Learn. Res.* – 2006. – Vol. 7. – №. 41. – P.1135--1158
96. Fix, E. Discriminatory analysis: nonparametric discrimination, consistency properties // *Int. Stat. Rev.* – 1989. – Vol.57. – №.3. – P. 238-247.
97. Gomes, H. M., Barddal, J. P., Enembreck, F., Bifet, A. A survey on ensemble learning for data stream classification // *ACM Comput. Surv.* – 2017. – Vol. 50. – №. 2. – P. 1-36.
98. Gini, C. On the measure of concentration with special reference to income and statistics // *Colorado College Publication, General series.* – 1936. – Vol. 208. – №. 1. – P.73-79.
99. Shannon, C. E. A mathematical theory of communication // *Bell Labs Tech. J.* – 1948. – Vol. 27. – №. 3. – P. 379-423.
100. Efron, B., Tibshirani, R. J. An introduction to the bootstrap. – Chapman and Hall/CRC. – New York, USA, 1993.
101. Breiman, L. Bagging predictors // *Mach. Learn.* – 1996. – Vol. 24. – P. 123-140.
102. Bentéjac, C., Csörgő, A., Martínez-Muñoz G. A comparative analysis of gradient boosting algorithms // *Artif. Intell. Rev.* – 2021. – Vol. 54. – P. 1937-1967.
103. Düren, T., Millange, F., Férey, G., Walton, K. S., Snurr, R. Q. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal– organic frameworks // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – №. 42. – P. 15350-15356.
104. Tang, H., Duan, L., Jiang, J. Leveraging machine learning for metal–organic frameworks: a perspective // *Langmuir.* – 2023. – Vol. 39. – №. 45. – P. 15849-15863.
105. Altintas, C., Altundal, O. F., Keskin, S., Yildirim, R. Machine learning meets with metal organic frameworks for gas storage and separation // *J. Chem. Inf. Model.* – 2021. – Vol. 61. – №. 5. – P. 2131-2146.
106. 2019 CSD Data Updates; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/discover/blog/2019-csd-data-updates/> .
107. Chung, Y. G., Camp, J., Haranczyk, M., Sikora, B. J., Bury, W., Krungleviciute, V., Yildirim, T., Farha, O.K., Sholl, D.S., Snurr, R. Q. Computation-ready, experimental metal–organic frameworks: A tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals // *Chem. Mat.* – 2014. – Vol. 26. – №. 21. – P. 6185-6192.

108. Chung, Y. G., Haldoupis, E., Bucior, B. J., Haranczyk, M., Lee, S., Zhang, H., Vogiatzis, K.D., Milisavljevic, M., Ling, S., Camp, J.S., Slater, B., Siepmann, J.I., Sholl, D.S., Snurr, R. Q. Advances, updates, and analytics for the computation-ready, experimental metal–organic framework database: CoRE MOF 2019 // *J. Chem. Eng. Data*– 2019. – Vol. 64. – №. 12. – P. 5985-5998.
109. Li, A., Perez, R. B., Wiggin, S., Ward, S. C., Wood, P. A., Fairen-Jimenez, D. The launch of a freely accessible MOF CIF collection from the CSD // *Matter*. – 2021. – Vol. 4. – №.4. – P. 1105-1106.
110. Wilmer, C. E., Leaf, M., Lee, C. Y., Farha, O. K., Hauser, B. G., Hupp, J. T., Snurr, R. Q. Large-scale screening of hypothetical metal–organic frameworks // *Nature Chem.* – 2012. – Vol. 4. – №. 2. – P. 83-89.
111. Boyd, P. G., Chidambaram, A., García-Díez, E., Ireland, C. P., Daff, T. D., Bounds, R., Gładysiak, A., Schouwink, P., Moosavi, S.M., Maroto-Valer, M.M., Reimer, J.A., Navarro, J. A. R., Woo, T.K., Garcia, S., Stylianou, K.C., Smit, B. Data-driven design of metal–organic frameworks for wet flue gas CO₂ capture // *Nature*. – 2019. – Vol. 576. – №. 7786. – P. 253-256.
112. Anderson, R., Gómez-Gualdrón, D. A. Increasing topological diversity during computational “synthesis” of porous crystals: how and why // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 21. – №. 10. – P. 1653-1665.
113. Majumdar, S., Moosavi, S. M., Jablonka, K. M., Ongari, D., Smit, B. Diversifying databases of metal organic frameworks for high-throughput computational screening // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – №. 51. – P. 61004-61014.
114. Rosen, A. S., Iyer, S. M., Ray, D., Yao, Z., Aspuru-Guzik, A., Gagliardi, L., Notestein, J.M., Snurr, R. Q. Machine learning the quantum-chemical properties of metal–organic frameworks for accelerated materials discovery // *Matter*. – 2021. – Vol. 4. – №. 5. – P. 1578-1597.
115. Burner, J., Luo, J., White, A., Mirmiran, A., Kwon, O., Boyd, P. G., Maley, S., Gibaldi, M., Simrod, S., Ogden, V., Woo, T. K. ARC–MOF: a diverse database of metal-organic frameworks with DFT-derived partial atomic charges and descriptors for machine learning // *Chem. Mat.* – 2023. – Vol. 35. – №. 3. – P. 900-916.
116. NIST Adsorption Data Resources. <https://github.com/nist-isodb>.
117. Luo, Y., Bag, S., Zaremba, O., Cierpka, A., Andreo, J., Wuttke, S., Friederich, P., Tsotsalas, M. MOF synthesis prediction enabled by automatic data mining and machine learning // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61. – №. 19. – P. e202200242.
118. Glasby, L. T., Gubsch, K., Bence, R., Oktavian, R., Isoko, K., Moosavi, S. M., Cordiner, J. L., Moghadam, P. Z. DigiMOF: a database of metal–organic framework synthesis information generated via text mining // *Chem. Mat.* – 2023. – Vol. 35. – №. 11. – P. 4510-4524.
119. Domingues, N. P., Moosavi, S. M., Talirz, L., Jablonka, K. M., Ireland, C. P., Ebrahim, F. M., Smit, B. Using genetic algorithms to systematically improve the synthesis conditions of Al-PMOF // *Commun. Chem.* – 2022. – Vol. 5. – №. 1. – P. 170.
120. Allegretto, J. A., Onna, D., Bilmes, S. A., Azzaroni, O., Rafti, M. Unified roadmap for ZIF-8 nucleation and growth: machine learning analysis of synthetic variables and their impact on particle size and morphology // *Chem. Mat.* – 2024. – Vol. 36. – №. 11. – P. 5814-5825.
121. Lee, Y., Barthel, S. D., Dłotko, P., Moosavi, S. M., Hess, K., Smit, B. Quantifying similarity of pore-geometry in nanoporous materials // *Nature Commun.* – 2017. – Vol. 8. – №. 1. – P. 1-8.

122. Bucior, B. J., Bobbitt, N. S., Islamoglu, T., Goswami, S., Gopalan, A., Yildirim, T., Farha, O.K., Bagheri, N., Snurr, R. Q. Energy-based descriptors to rapidly predict hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – Vol. 4. – №. 1. – P. 162-174.
123. Raza, A., Sturluson, A., Simon, C. M., Fern, X. Message passing neural networks for partial charge assignment to metal–organic frameworks // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – Vol. 124. – №. 35. – P. 19070-19082.
124. Krishnapriyan, A. S., Montoya, J., Haranczyk, M., Hummelshøj, J., Morozov, D. Machine learning with persistent homology and chemical word embeddings improves prediction accuracy and interpretability in metal-organic frameworks // *Sci. Rep.* – 2021. – Vol. 11. – №. 1. – P. 8888.
125. Suyetin, M. The application of machine learning for predicting the methane uptake and working capacity of MOFs // *Faraday Discuss.* – 2021. – Vol. 231. – P. 224-234.
126. Sezginel, K. B., Uzun, A., Keskin, S. Multivariable linear models of structural parameters to predict methane uptake in metal–organic frameworks // *Chem. Eng. Sci.* – 2015. – Vol. 124. – P. 125-134.
127. Moharramnejad, M., Tayebi, L., Akbarzadeh, A. R., Maleki, A. A simple, robust, and efficient structural model to predict thermal stability of zinc metal-organic frameworks (Zn-MOFs): The QSPR approach // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2022. – Vol. 336. – P. 111815.
128. Huang, Q., Yuan, X., Li, L., Yan, Y., Yang, X., Wang, W., Chen, Y., Liang, H., Gao, H., Wu, Y., Qiao, Z. Machine learning and molecular fingerprint screening of high-performance 2D/3D MOF membranes for Kr/Xe separation // *Chem. Eng. Sci.* – 2023. – Vol. 280. – P. 119031.
129. Lin, J., Zhang, H., Asadi, M., Zhao, K., Yang, L., Fan, Y., Jintao Zhu, J., Liu, Q., Sun, L., Xie, W.J., Duan, C., Mo, F., Dou, J. H. Machine learning-driven discovery and structure–activity relationship analysis of conductive metal–organic frameworks // *Chem. Mat.* – 2024. – Vol. 36. – №. 11. – P. 5436-5445.
130. Karsakov, G. V., Shirobokov, V. P., Kulakova, A., Milichko, V. A. Prediction of metal–organic frameworks with phase transition via machine learning // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2024. – Vol. 15. – №. 11. – P. 3089-3095.
129. Fanourgakis, G. S., Gkagkas, K., Tylanakis, E., Froudakis, G. E. A universal machine learning algorithm for large-scale screening of materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – №. 8. – P. 3814-3822.
132. Liang, H., Jiang, K., Yan, T. A., Chen, G. H. XGBoost: an optimal machine learning model with just structural features to discover MOF adsorbents of Xe/Kr // *ACS Omega.* – 2021. – Vol. 6. – №. 13. – P. 9066-9076.
133. Bailey, T., Jackson, A., Berbece, R. A., Wu, K., Hondow, N., Martin, E. Gradient boosted machine learning model to predict H₂, CH₄, and CO₂ uptake in metal–organic frameworks using experimental data // *J. Chem. Inf. Model.* – 2023. – Vol. 63. – №. 15. – P. 4545-4551.
134. Jose A. et al. Informative training data for efficient property prediction in metal–organic frameworks by active learning // *J. Am. Chem. Soc.* – 2024. – Vol. 146. – №. 9. – P. 6134-6144.
135. Jose, A., Devijver, E., Jakse, N., Poloni, R. Role of pore chemistry and topology in the CO₂ capture capabilities of MOFs: from molecular simulation to machine learning // *Chem. Mat.* – 2018. – Vol. 30. – №. 18. – P. 6325-6337.

136. Fernandez, M., Barnard, A. S. Geometrical properties can predict CO₂ and N₂ adsorption performance of metal–organic frameworks (MOFs) at low pressure // *ACS Comb. Sci.* – 2016. – Vol. 18. – №. 5. – P. 243-252.
137. Achar, S. K., Wardzala, J. J., Bernasconi, L., Zhang, L., Johnson, J. K. Combined deep learning and classical potential approach for modeling diffusion in UiO-66 // *J. Chem. Theory Comput.* – 2022. – Vol. 18. – №. 6. – P. 3593-3606.
138. Fan, T. E., Li, H. Y., Zhang, Y. R., Yang, P. A. Structure optimization of UiO-66 supported metal nanoclusters based on high-dimensional neural network // *Surf. Interfaces.* – 2025. – Vol. 56. – P. 105689.
139. Wu, Y., Duan, H., Xi, H. Machine learning-driven insights into defects of zirconium metal–organic frameworks for enhanced ethane–ethylene separation // *Chem. Mat.* – 2020. – Vol. 32. – №. 7. – P. 2986-2997.
140. Chen, P., Tang, Z., Zeng, Z., Hu, X., Xiao, L., Liu, Y., Qian, X., Deng, C., Huang, R., Zhang, J., Bi, Y. Lin, R., Zhou, Y., Liao, H., Zhou. D., Wang, C., Lin, W. Machine-learning-guided morphology engineering of nanoscale metal-organic frameworks // *Matter.* – 2020. – Vol. 2. – №. 6. – P. 1651-1666.
141. Lin, J., Ban, T., Li, T., Sun, Y., Zhou, S., Li, R., Su, Y., Kasemchainan, J., Gao, H., Shi, L., Wang, G. Machine-learning-assisted intelligent synthesis of UiO-66 (Ce): Balancing the trade-off between structural defects and thermal stability for efficient hydrogenation of Dicyclopentadiene // *MGE Advances.* – 2024. – Vol. 2. – №. 3. – P. e61.
142. Cox, C. S., Slavich, E., Macreadie, L. K., McKemmish, L. K., Lessio, M. Understanding the role of synthetic parameters in the defect engineering of UiO-66: a review and meta-analysis // *Chem. Mat.* – 2023. – Vol. 35. – №. 8. – P. 3057-3072.
143. Kramer O. Dimensionality reduction with unsupervised nearest neighbors. – Springer. – Berlin, 2013. – Vol. 51. – P. 13-23.
144. Molnar, C. Interpretable Machine Learning: A Guide for Making Black Box Models Explainable – Munich, Germany, 2022.
145. Harris, C. R., Millman, K. J., Van Der Walt, S. J., Gommers, R., Virtanen, P., Cournapeau, D., Wieser, E., Taylor, J., Berg, S., Smith, N.J., Kern, R., Picus, M., Hoyer, S., van Kerkwijk, M.H., Brett, M., Haldane, A., del Río, J.F., Wiebe, M., Peterson, P., Gérard-Marchant, P., Sheppard, K., Reddy, T., Weckesser, W., Abbasi, H., Gohlke C., Oliphant, T. E. Array programming with NumPy // *Nature.* – 2020. – Vol. 585. – №. 7825. – P. 357-362.
146. Taddei, M., Dümbgen, K. C., van Bokhoven, J. A., Ranocchiari, M. Aging of the reaction mixture as a tool to modulate the crystallite size of UiO-66 into the low nanometer range // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – P. 6411–6414.
147. Ragon, F., Horcajada, P., Chevreau, H., Hwang, Y. K., Lee, U. H., Miller, S. R., Devic, T., Chang, J.-S., Serre, C. In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66 // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – №. 5. – P. 2491-2500.
148. Zahn, G., Schulze, H. A., Lippke, J., König, S., Sazama, U., Fröba, M., Behrens, P. A water-born Zr-based porous coordination polymer: modulated synthesis of Zr-fumarate MOF // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – Vol. 203. – P. 186-194.

149. Dai, S., Simms, C., Dovgaliuk, I., Patriarche, G., Tissot, A., Parac-Vogt, T. N., Serre, C. Monodispersed MOF-808 nanocrystals synthesized via a scalable room-temperature approach for efficient heterogeneous peptide bond hydrolysis // *Chem. Mat.* – 2021. – Vol. 33. – №. 17. – P. 7057-7066.
150. Jiao, Y., Liu, Y., Zhu, G., Hungerford, J. T., Bhattacharyya, S., Lively, R. P., Sholl, D.S., Walton, K. S. Heat-treatment of defective UiO-66 from modulated synthesis: Adsorption and stability studies // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – №. 42. – P. 23471-23479.
151. Howarth, A. J., Peters, A. W., Vermeulen, N. A., Wang, T. C., Hupp, J. T., Farha, O. K. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks // *Chem. Mat.* – 2017. – Vol. 29. – №. 1. – P. 26-39.
152. Larionov K. P., Evtushok V. Y. From Synthesis Conditions to UiO-66 Properties: Machine Learning Approach // *Chem. Mat.* – 2024. – Vol. 36. – №. 9. – P. 4291-4302.
153. Lundberg, S. M., Lee, S. I. A unified approach to interpreting model predictions // *Adv. Neural Inf. Process. Syst.* – 2017. – Vol. 30. – P.4765-4774.
154. Semivrazhskaya, O. O., Salionov, D., Clark, A. H., Casati, N. P., Nachtegaal, M., Ranocchiari, M., Bjelić, S., Verel, R., van Bokhoven, J.A., Sushkevich, V. L. Deciphering the Mechanism of Crystallization of UiO-66 Metal-Organic Framework // *Small.* – 2023. – Vol. 19. – №. 52. – P. 2305771.
155. Dissegna, S., Hardian, R., Epp, K., Kieslich, G., Coulet, M. V., Llewellyn, P., Fischer, R. A. Using water adsorption measurements to access the chemistry of defects in the metal–organic framework UiO-66 // *CrystEngComm.* – 2017. – Vol. 19. – №. 29. – P. 4137-4141.
156. Evtushok V. Y., Larionov K.P., Lopatkin V.A., Stonkus O.A., Kholdeeva O.A. What factors determine activity of UiO-66 in H₂O₂-based oxidation of thioethers? The role of basic sites // *J. Cat.* – 2023. – Vol. 427. – P. 115099.
157. Maksimchuk N.V., Ivanchikova, Cho K. H., Zalomaeva O.V., Evtushok V.Y., Larionov K.P., Glazneva T.S., Chang J.-S., Kholdeeva O.A. Catalytic performance of Zr-based metal-organic frameworks Zr-abtc and MIP-200 in selective oxidations with H₂O₂ // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – P.1–9.
158. Zalomaeva O.V., Evtushok V.Y., Ivanchikova I.D., Glazneva T.S., Chesalov Y.A., Larionov K.P., Skobelev I.Y., Kholdeeva O.A. Nucleophilic versus Electrophilic Activation of Hydrogen Peroxide over Zr-Based Metal–Organic Frameworks // *Inorg. Chem.* - 2020. - Vol. 59. – №. 15. - P.10634-10649.
159. Wiersum, A. D., Soubeyrand-Lenoir, E., Yang, Q., Moulin, B., Guillerm, V., Yahia, M. B., Bourrelly, S., Vimont, A., Miller, S., Vagner, C., Daturi, M., Clet, G., Serre, C., Maurin, G., Llewellyn, P. L. An evaluation of UiO-66 for gas-based applications. // *Chem. Asian J.*– 2011. – Vol. 6. – №. 12. – P. 3270-3280
160. Chakarova, K., Strauss, I., Mihaylov, M., Drenchev, N., Hadjiivanov, K. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – Vol. 281. – P. 110-122.
161. Driscoll, D. M., Troya, D., Usov, P. M., Maynes, A. J., Morris, A. J., Morris, J. R. Geometry and energetics of CO adsorption on hydroxylated UiO-66. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – №. 9. – P. 5078-5085.
162. Paukshtis, E. A., Yurchenko, E. N. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy. // *Russ. Chem. Rev.* – 1983. –Vol. 52. – P. 242–258.

-
163. Driscoll, D. M., Troya, D., Usov, P. M., Maynes, A. J., Morris, A. J., Morris, J. R. Characterization of undercoordinated Zr defect sites in UiO-66 with vibrational spectroscopy of adsorbed CO. // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – Vol. 122. – №. 26. – P. 14582-14589.
164. Hulea, V., Dumitriu, E., Fajula, F. Mild oxidation of organosulfur compounds with H₂O₂ over metal-containing microporous and mesoporous catalysts // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – №. 7. – P. 867.
165. Satterfield, C. N. Mass transfer in heterogeneous catalysis. – MIT Press. – Cambridge, MA, 1970.
166. Maksimchuk, N. V., Evtushok, V. Y., Zalomaeva, O. V., Maksimov, G. M., Ivanchikova, I. D., Chesalov, Y. A., Eltsov, I.V., Abramov, P.A., Glazneva, T.S., Yanshole, V.V., Kholdeeva, O.A., Errington, R.J., Solé-Daura, A., Poblet, J.M., Carbo, J. J. Activation of H₂O₂ over Zr (IV). Insights from model studies on Zr-monosubstituted Lindqvist tungstates // *ACS Catal.* – 2021. – Vol. 11. – P. 10589–10603.
167. Kolokolov, D. I., Maryasov, A. G., Ollivier, J., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A. G., Jobic, H. Uncovering the rotation and translational mobility of benzene confined in UiO-66 (Zr) metal-organic framework by the ²H NMR–QENS experimental toolbox // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – Vol. 121. – P. 2844–2857.
168. Gándara, F., Andrés, A. D., Gómez-Lor, B., Gutierrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Proserpio, D.M., Snejko, N. A rare-earth MOF series: fascinating structure, efficient light emitters, and promising catalysts // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – Vol. 8. – №. 2. – P. 378-380.
169. Gandara, F., Puebla, E. G., Iglesias, M., Proserpio, D. M., Snejko, N., Monge, M. A. Controlling the structure of arenedisulfonates toward catalytically active materials // *Chem. Mat.* – 2009. – Vol. 21. – №. 4. – P. 655-661.
170. Corma, A., Iglesias, M., Sanchez, F. Large pore Ti-zeolites and mesoporous Ti-silicalites as catalysts for selective oxidation of organic sulfides // *Catal. Lett.* – 1996. – Vol. 39. – P. 153-156.
171. Kholdeeva, O. A., Derevyankin, A. Y., Shmakov, A. N., Trukhan, N. N., Paukshtis, E. A., Tuel, A., Romannikov, V. N. Alkene and thioether oxidations with H₂O₂ over Ti-containing mesoporous mesophase catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – Vol. 158. – №. 1. – P. 417-421.
172. Andrei, R. D., Cambuzzi, N., Bonne, M., Lebeau, B., Hulea, V. Selective sulfoxidation reactions with H₂O₂ catalyzed by Ti-containing SBA-15 materials // *J. Porous Mater.* – 2019. – Vol. 26. – P. 533-539.
173. Cojocariu, A. M., Mutin, P. H., Dumitriu, E., Fajula, F., Vioux, A., Hulea, V. Non-hydrolytic synthesis of mesoporous silica–titania catalysts for the mild oxidation of sulfur compounds with hydrogen peroxide // *Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 42. – P. 5357-5359.
174. Cojocariu, A. M., Mutin, P. H., Dumitriu, E., Fajula, F., Vioux, A., Hulea, V. Mild oxidation of bulky organic compounds with hydrogen peroxide over mesoporous TiO₂-SiO₂ xerogels prepared by non-hydrolytic sol–gel // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol. 97. – №. 3-4. – P. 407-413.
175. Sachse, A., Hulea, V., Kostov, K. L., Marcotte, N., Boltoeva, M. Y., Belamie, E., Alonso, B. Efficient mesoporous silica–titania catalysts from colloidal self-assembly // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – №. 86. – P. 10648-10650.
176. Thornburg, N. E., Notestein, J. M. Rate and selectivity control in thioether and alkene oxidation with H₂O₂ over phosphonate-modified niobium (V)–silica catalysts // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – №. 19. – P. 3714-3724.

Приложения

Поверхность БЭТ

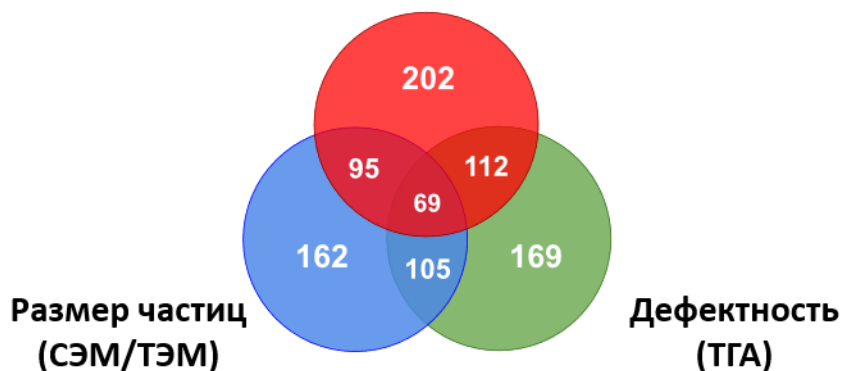


Рисунок П1. Диаграмма Вена для наборов данных DAP, DSP и DDP

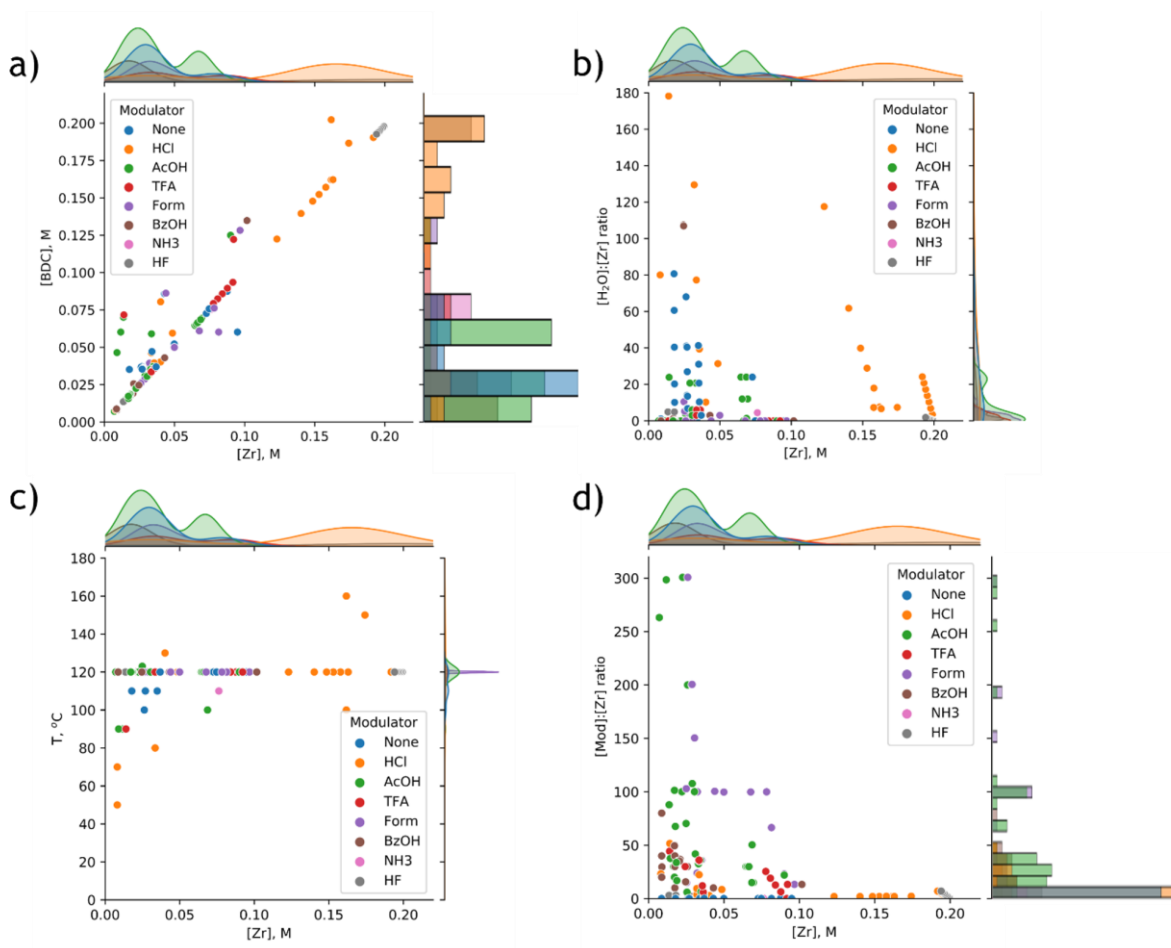


Рисунок П2. Распределение экспериментальных значений в наборе данных DAP: а) [BDC²⁻] vs. [Zr⁴⁺]; б) отношение [H₂O]:[Zr⁴⁺] vs. [Zr⁴⁺]; в) температура синтеза vs. [Zr⁴⁺]; д) [Modr] vs. [Zr⁴⁺].

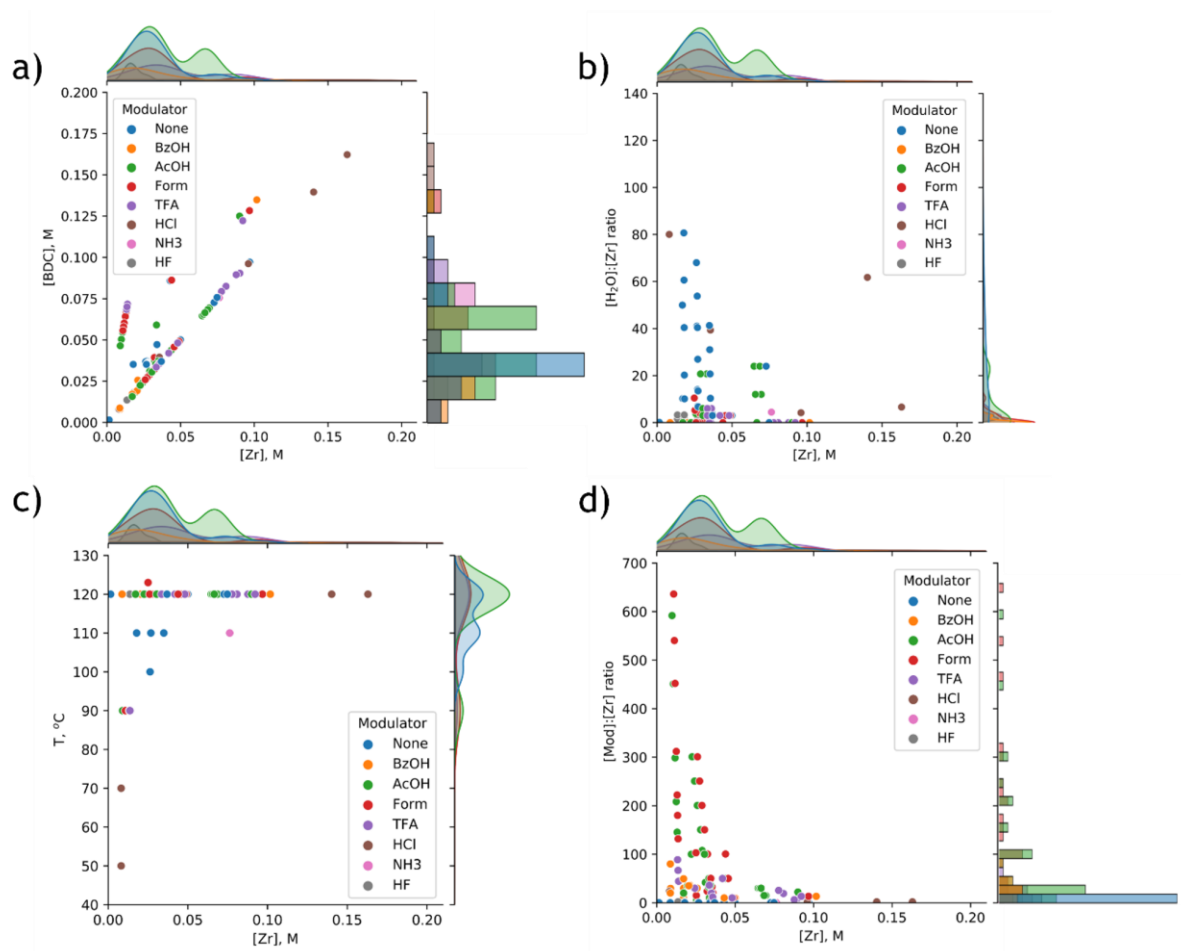


Рисунок ПЗ. Распределение экспериментальных значений в наборе данных DSP: а) $[\text{BDC}^{2-}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; б) отношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; в) температура синтеза vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; д) $[\text{Modr}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$.

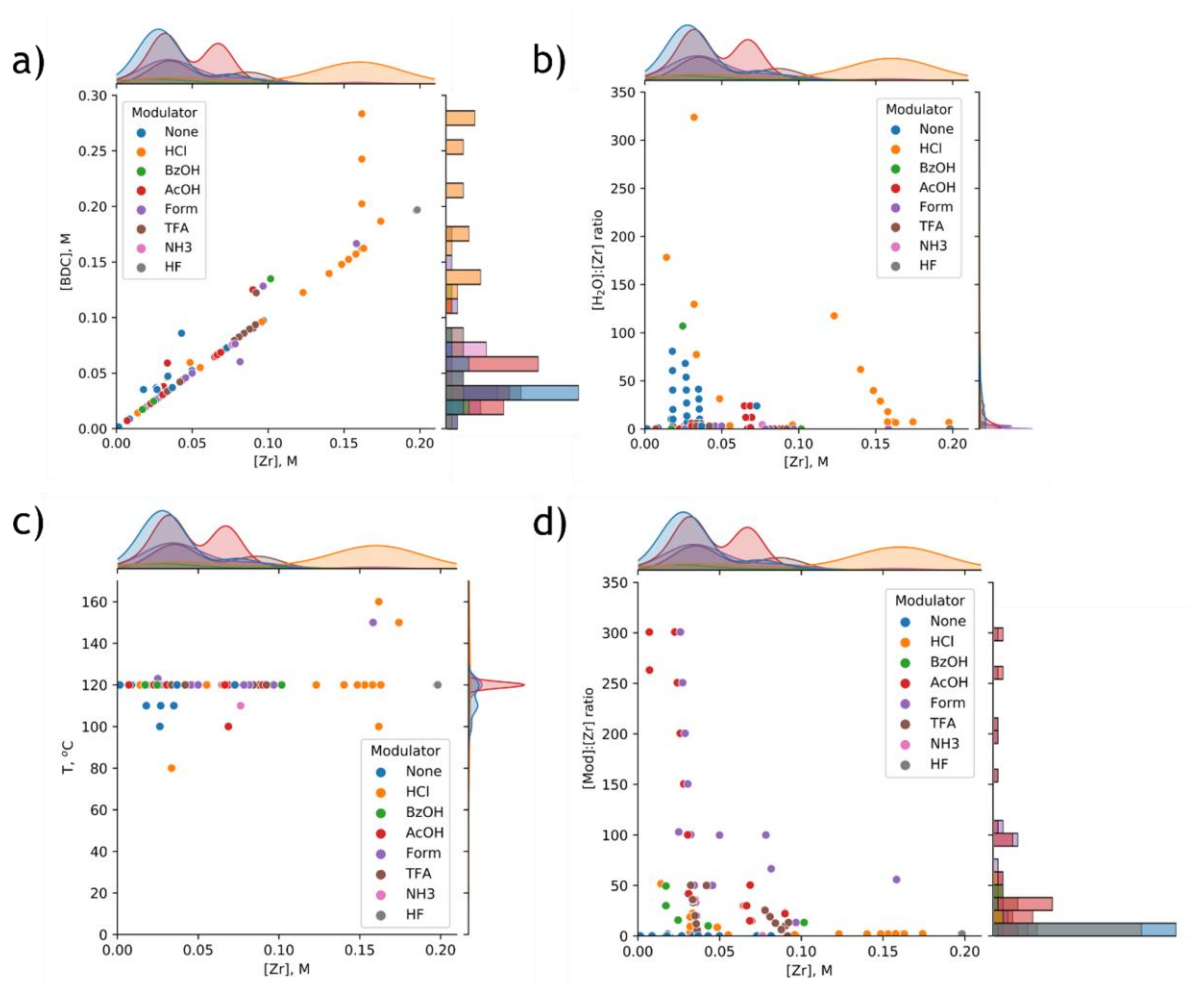


Рисунок П4. Распределение экспериментальных значений в наборе данных DDP: a) $[\text{BDC}^{2-}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; b) отношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; c) температура синтеза vs. $[\text{Zr}^{4+}]$; d) $[\text{Modr}]$ vs. $[\text{Zr}^{4+}]$

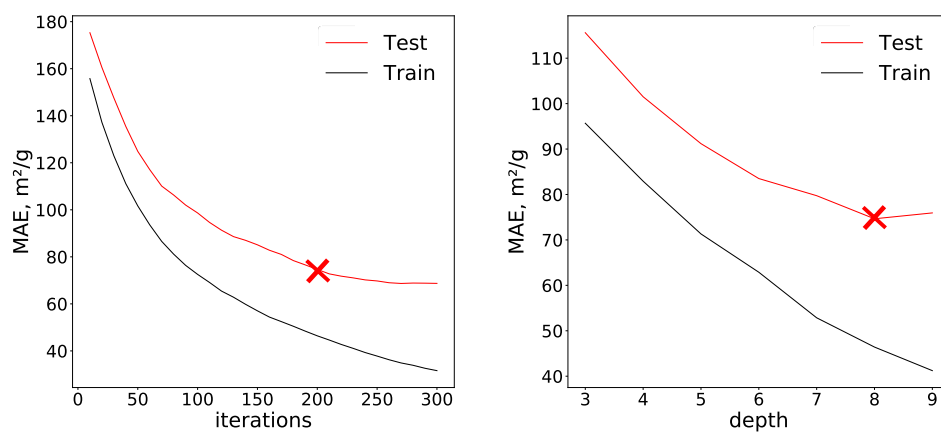


Рисунок П5. Кривые валидации для модели, предсказывающей удельную поверхность UiO-66

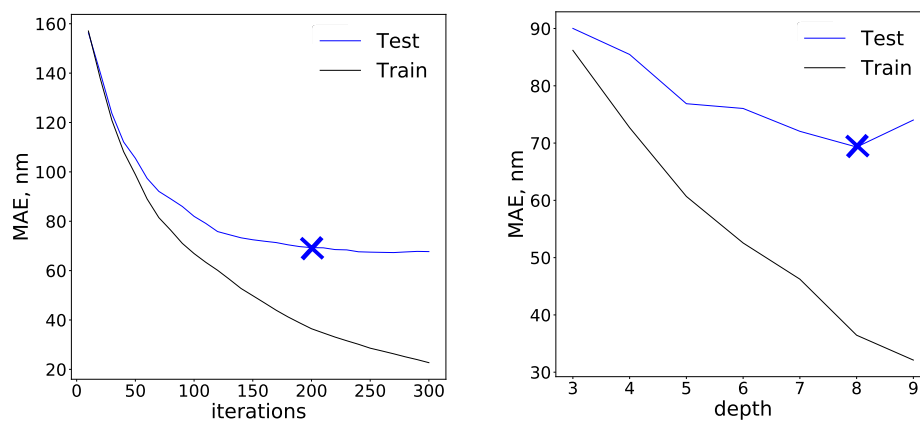


Рисунок П6. Кривые валидации для модели, предсказывающей размер частиц UiO-66

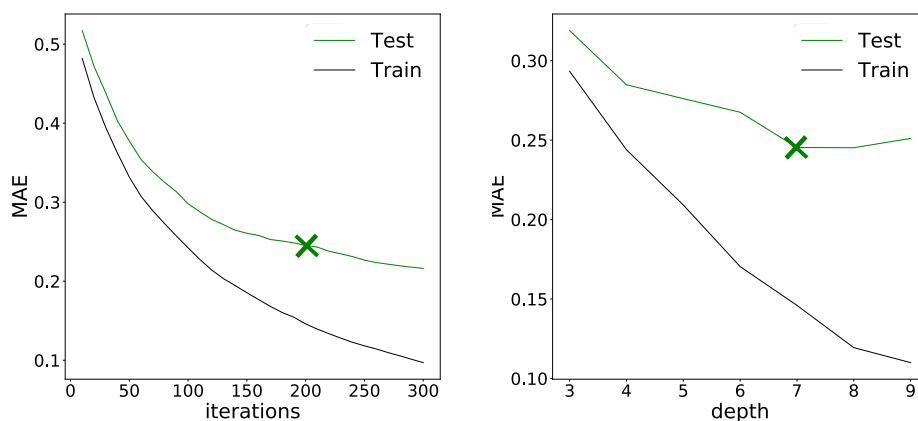


Рисунок П7. Кривые валидации для модели, предсказывающей дефектность UiO-66

Таблица П1. Средние R^2 и MAE моделей CatBoost и Random Forest на 100 случайных разбиениях наборов данных.

Свойство	CatBoost		RandomForest	
	Средний R^2	Средний MAE	Средний R^2	Средний MAE
Удельная поверхность БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	0.59	103	0.51	112
Размер частиц, нм	0.55	97	0.54	99
Отношение BDC: Zr_6	0.44	0.34	0.45	0.35

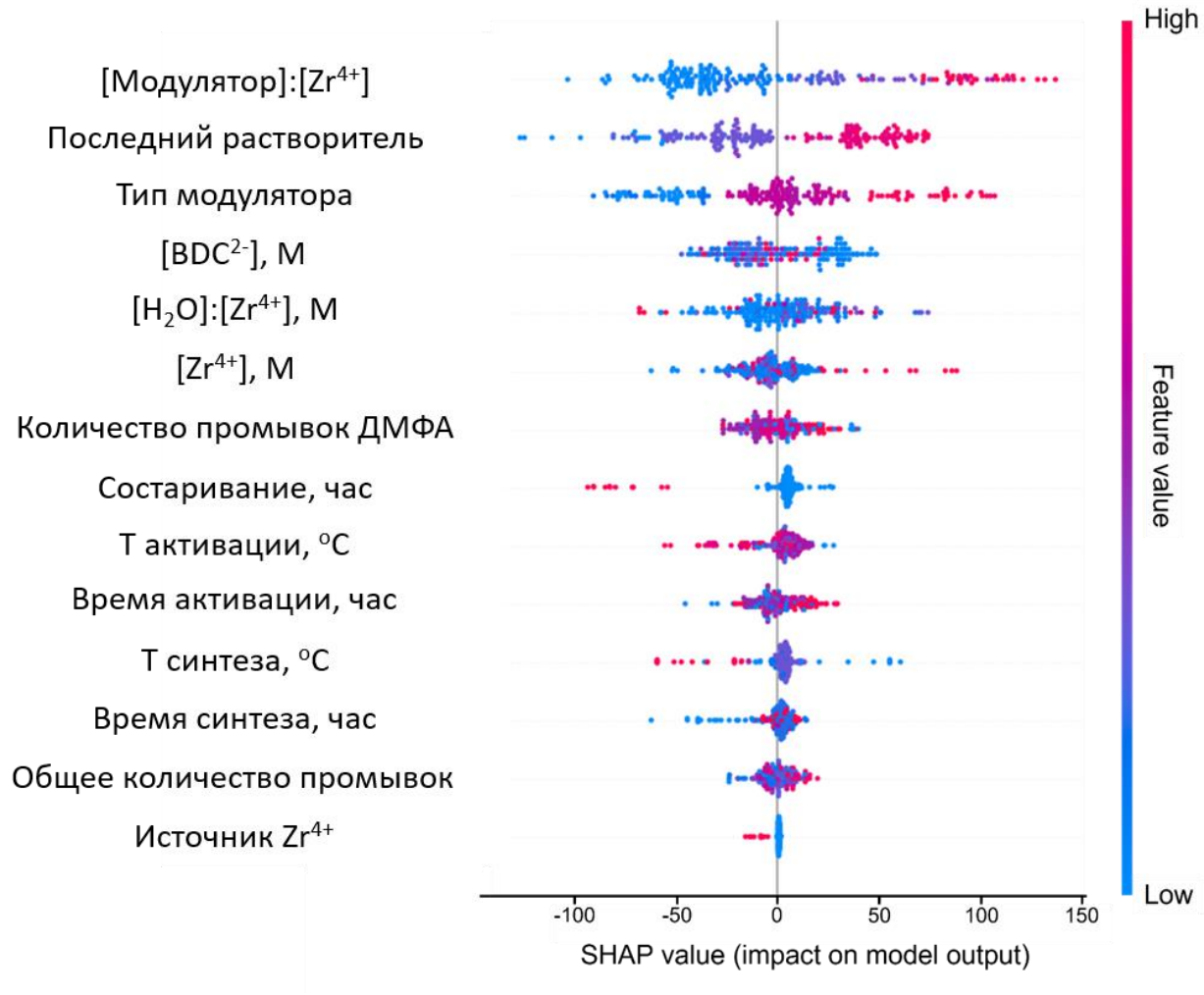


Рисунок П9. SHAP values для модели, предсказывающей удельную поверхность UiO-66

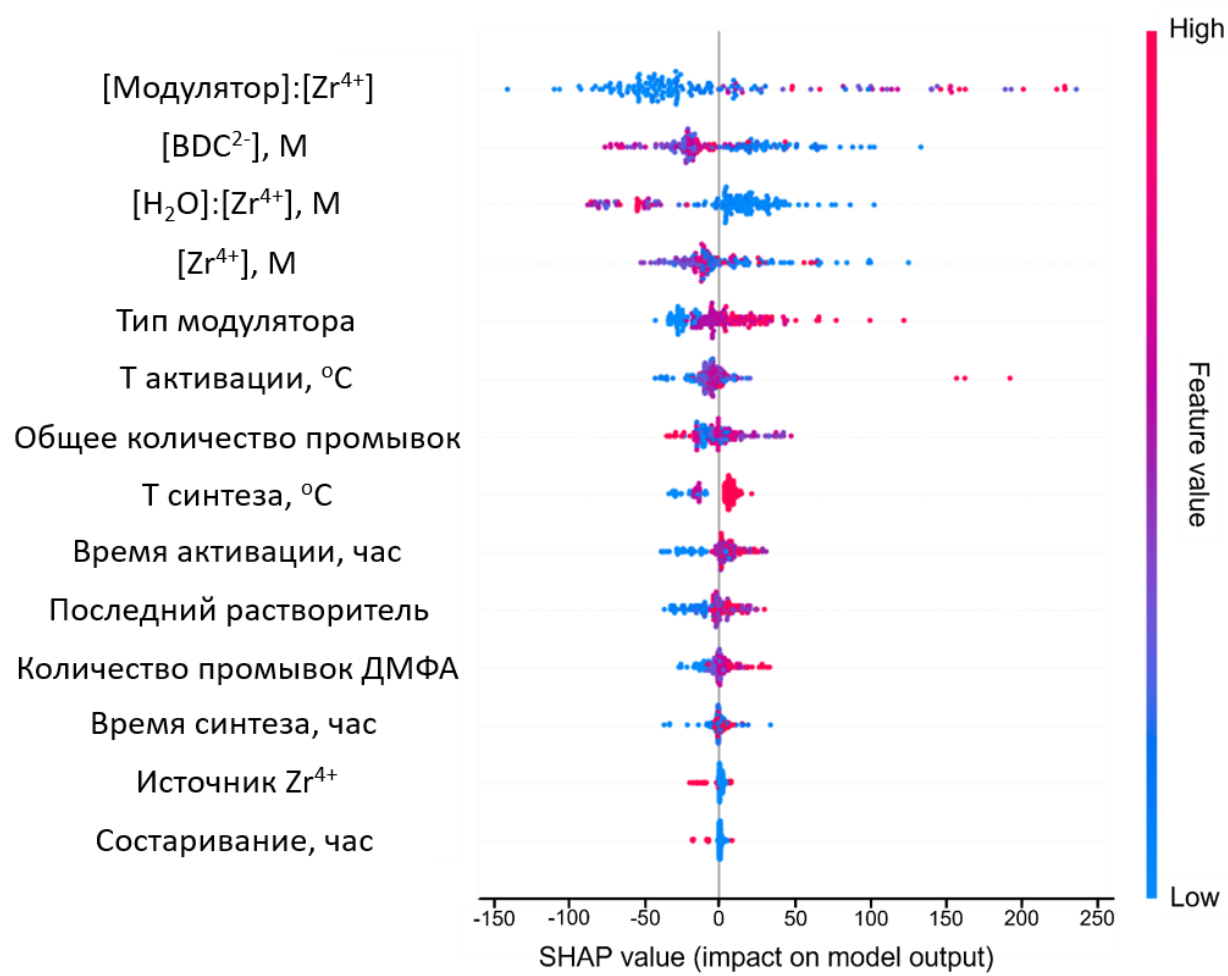


Рисунок П10. SHAP values для модели, предсказывающей размер частиц UiO-66.

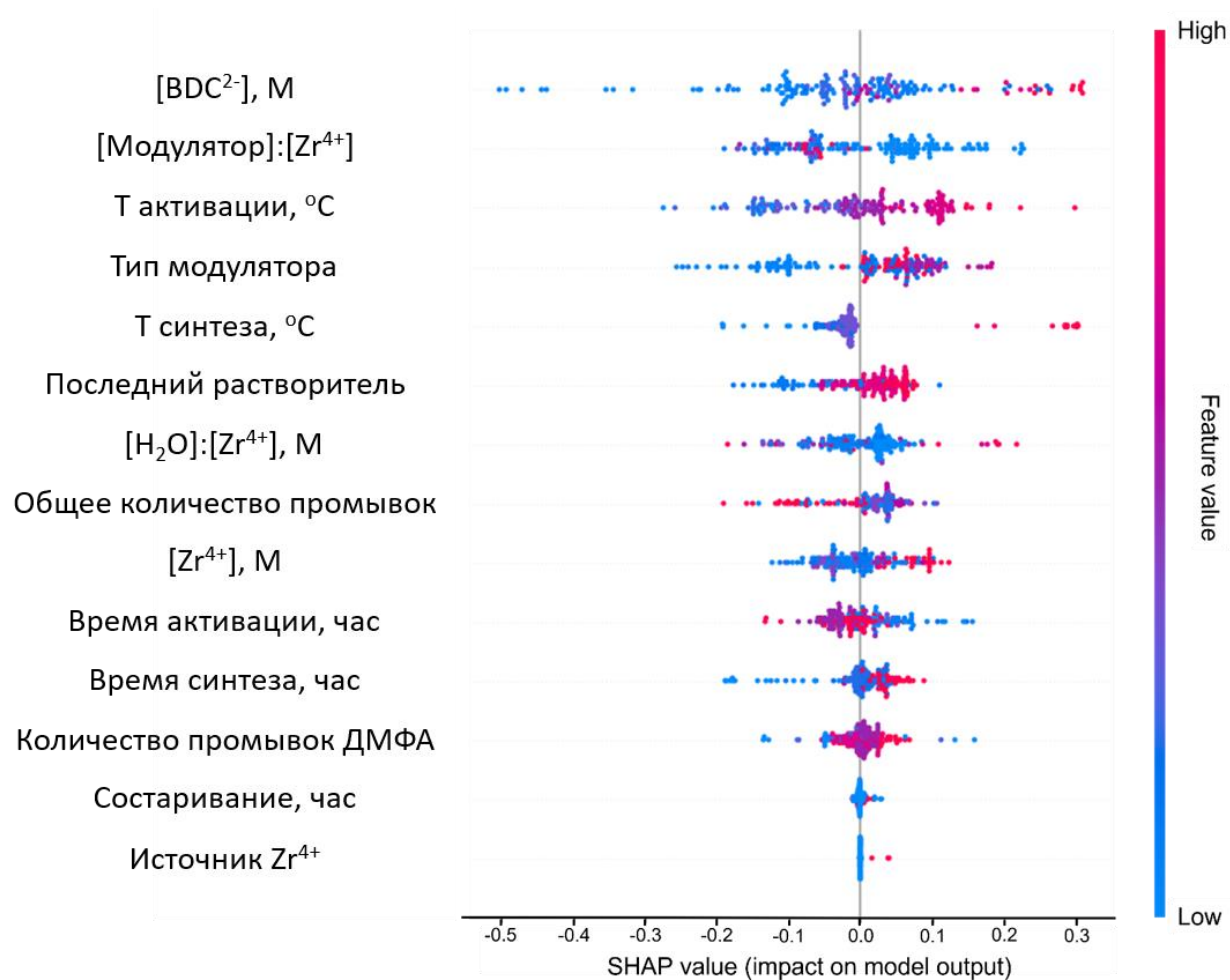


Рисунок П11. SHAP values для модели, предсказывающей дефектность UiO-66

Таблица ПЗ. Текстурные характеристики (адсорбция N₂), средний размер частиц (ТЕМ) и количество линкеров на узел (ТГА) образцов UiO-66

Образец	S _{ВЕТ} , m ² /g	V _{total} , cm ³ /g	Средний диаметр частиц, нм	Количество линкеров на кластер/идеальное количество (см. Рисунки П15-П18)
VS-1	1123	0.66	20	4.7/6
VS-2	1181	0.71	30	4.6/6
VS-3	1209	0.78	40	4.75/6
VS-4	1250	0.68	120	4.65/6
VS-5	1583	0.75	250	4.5/6
VB-1	1273	0.84	<20	4.6/6
VB-2	1176	0.74	<20	4,3/6
VB-3	1302	0.94	<20	3,95/6
VD-1	1207	1.43	<20	5.5/6
VD-2	1644	1.38	120	5.1/6
VD-3	1218	0.67	250	5/6
Zr-abtc	930	0.70	50	2/2
MIP-200	1010	0.47	350	2/2

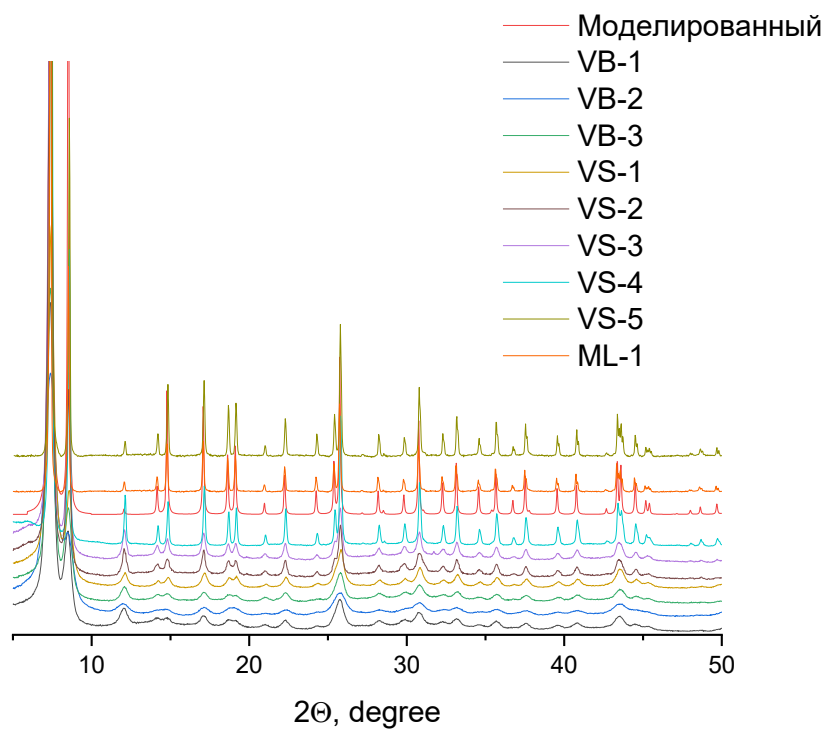


Рисунок П12. РФА для образцов VS-1-VS-5 и VB-1-VB-3

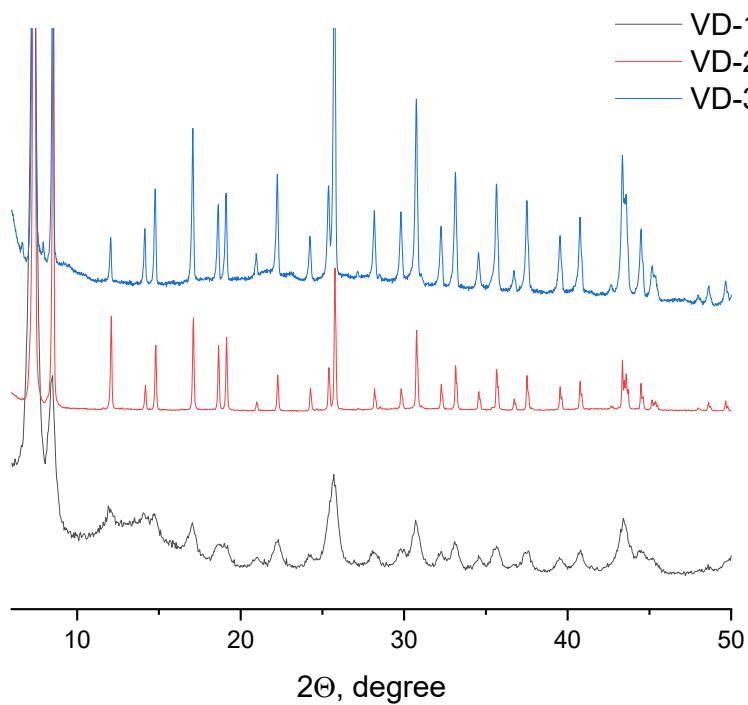


Рисунок П13. РФА для образцов серии VD

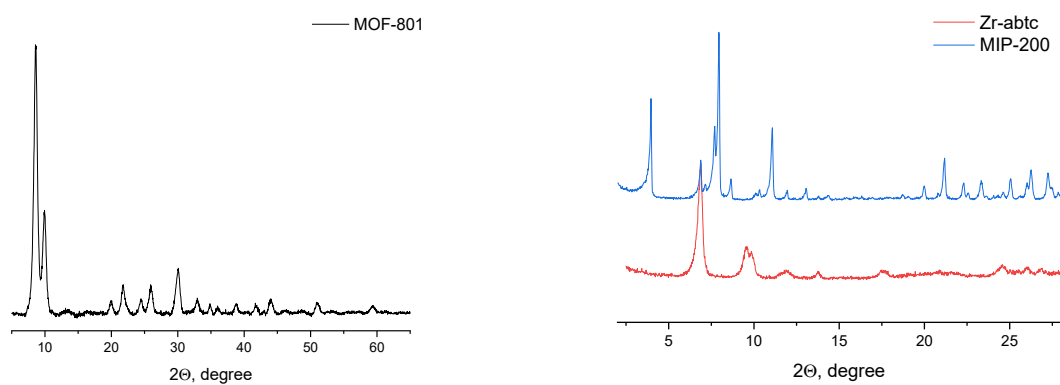


Рисунок П14. РФА образцов MOF-801 (слева), Zr-abtc и MIP-200 (справа)

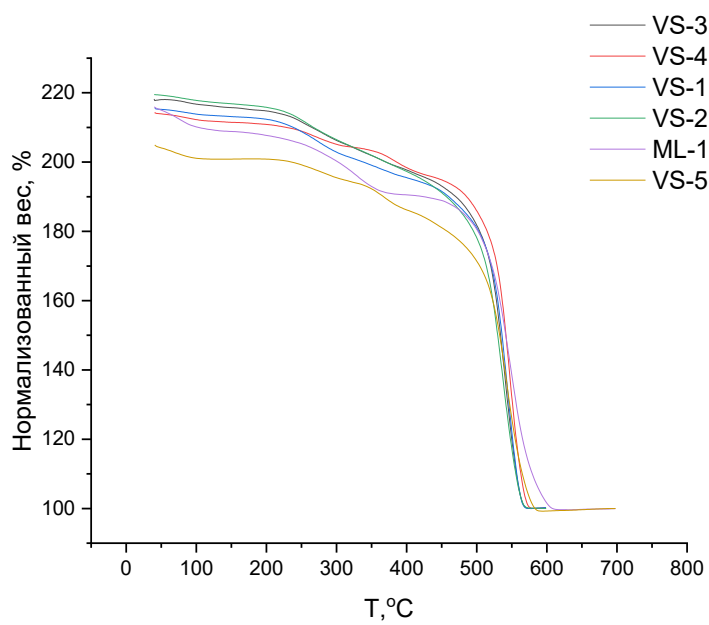


Рисунок П15. ТГА кривые для образцов VS-1-VS-5 и ML-1

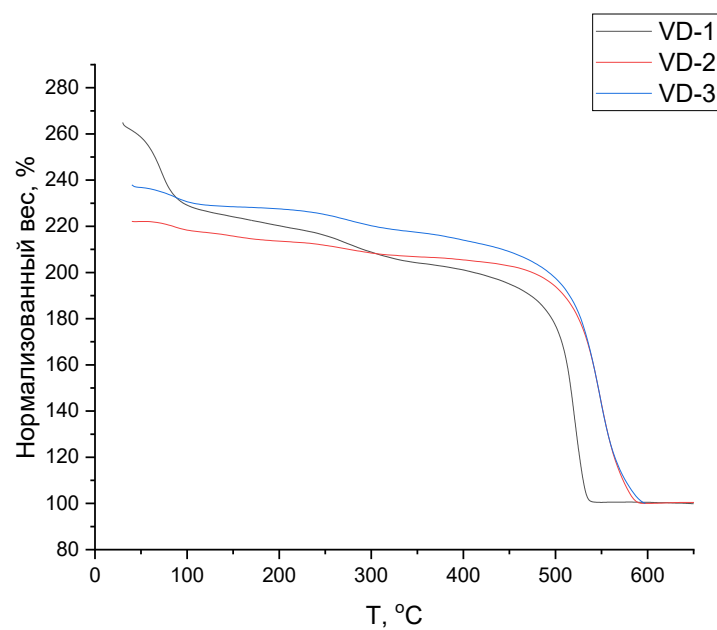


Рисунок П16. ТГА кривые для серии образцов VD

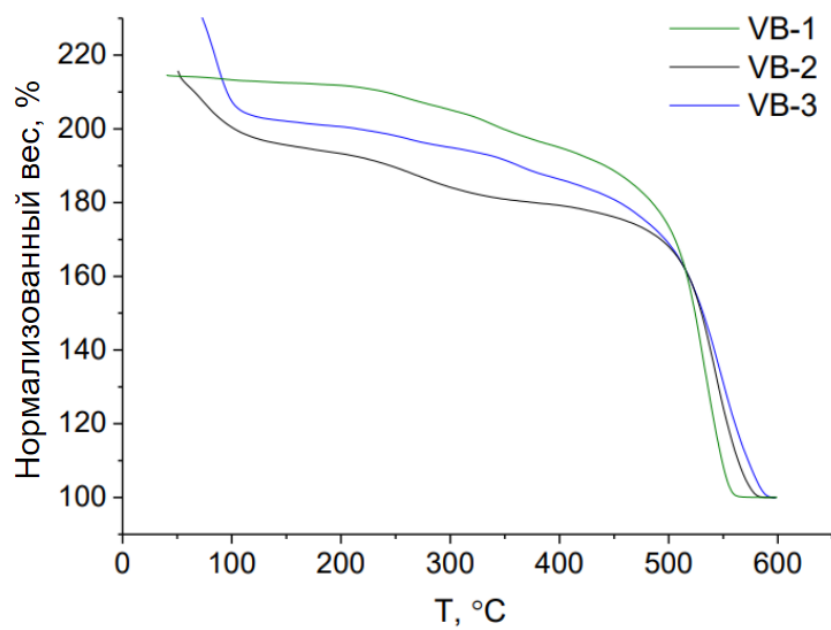


Рисунок П17. ТГА кривые образцов VB-1 – VB-3

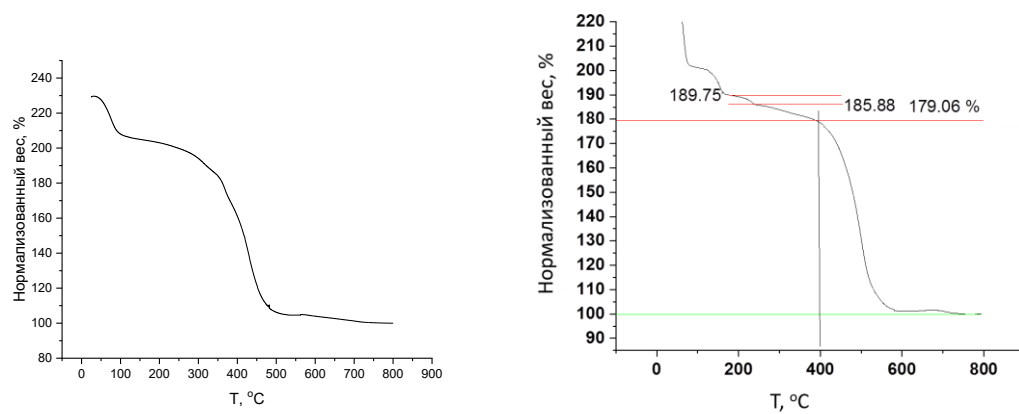


Рисунок П18. ТГА кривые образцов Zr-abtc (слева) и MIP-200 (справа)

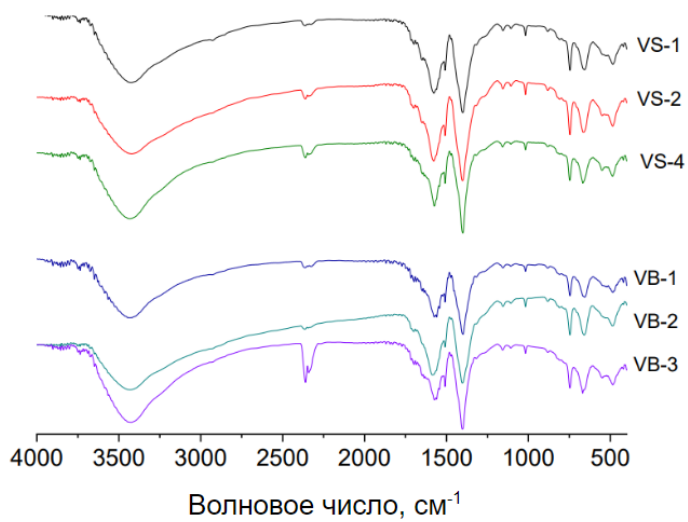


Рисунок П19. ИК-спектры для образцов VS-1-VS-4 и VB-1-VB-3

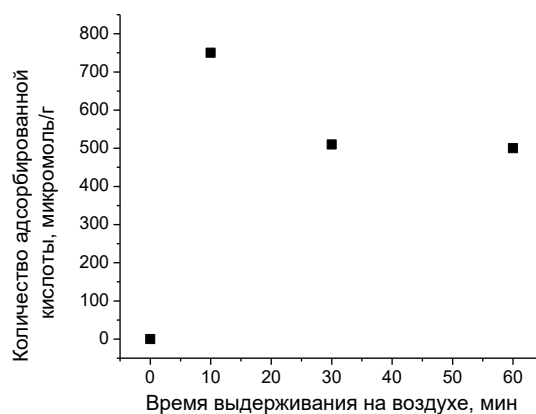


Рисунок П20. Зависимость количества изомасляной кислоты, адсорбированной на образце VS-3 от времени предварительной экспозиции на воздухе

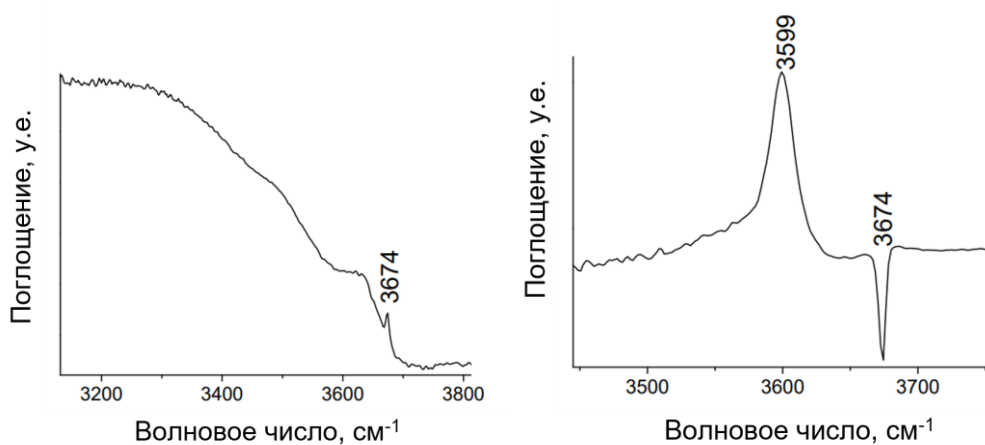


Рисунок П21. ИК-спектр образца UiO-66, активированного в вакууме (слева); ИК-спектр образца UiO-66 после адсорбции 10 Торр СО при -196 °С с вычитанием исходного спектра (справа)

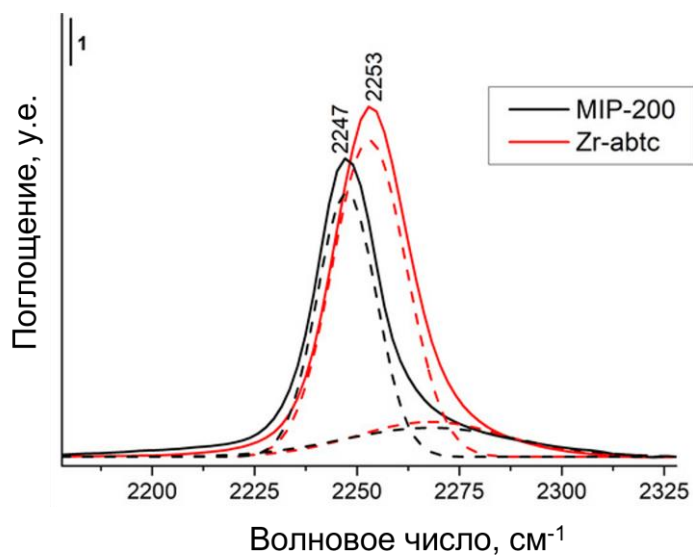


Рисунок П22. ИК-спектры CDCl_3 , адсорбированного на Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc. Сплошные линии соответствуют исходным спектрам, пунктирные – двум компонентам разложения

Таблица П4. Сродства основных центров Zr-abtc и MIP-200 к протону, рассчитанные из сдвигов в ИК-спектрах адсорбированного CDCl_3

Образец	Сродство к протону, кДж/моль
Zr-abtc	839
MIP-200	860

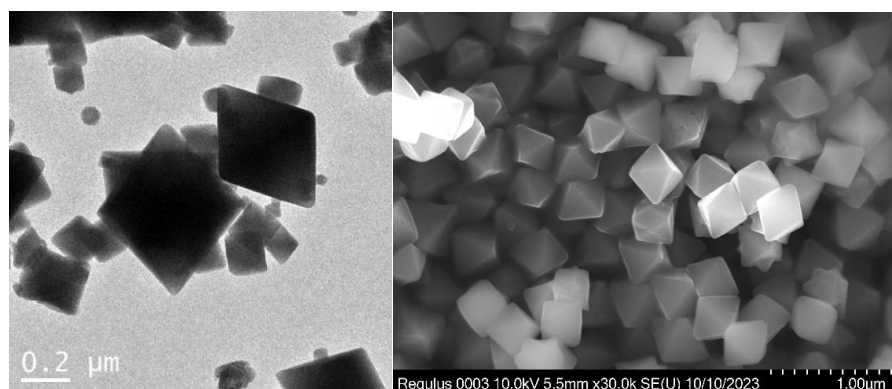


Рисунок П23. ПЭМ образца ML-1 (слева) и СЭМ образца ML-2 (справа)

Формула П1

Объем катализатора:

$$V_{particles} = \frac{m_{particles} * Na}{4} * V_{elementarycell}$$

Скорость реакция внутри частиц в отсутствие диффузионных ограничений:

$$W_{particles} = \frac{W_{solvent} * V_{solvent}}{V_{particles}} = \frac{W_{solvent} * 2e^{-6}}{V_{particles}}$$

Фактор Тиле как функция от R выражается следующим образом:

$$F_{Tile}(R) = R * \sqrt{\frac{W_{particles}}{D_{eff}}}$$

Диффузионные ограничения будут приводить к снижению скорости во столько раз:

$$\frac{3}{F_{Tile}(R)} * \left(\frac{1}{\tanh(F_{Tile}(R))} - \frac{1}{F_{Tile}(R)} \right)$$

Итого, наблюдаемая скорость в растворе (не внутри частиц) описывается следующей формулой:

$$W(R) = \frac{3}{F_{Tile}(R)} * \left(\frac{1}{\tanh(F_{Tile}(R))} - \frac{1}{F_{Tile}(R)} \right) * W_{solvent}$$

Величины $W_{solvent}$ и D_{eff} являются параметрами модели и могут быть найдены при моделировании зависимости скорости реакции окисления МФС от размера частиц.