

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*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

**Научный руководитель:** кандидат химических наук  
**Евтушок Василий Юрьевич**

**Официальные  
оппоненты:**

**Брыляков Константин Петрович**  
доктор химических наук, профессор РАН,  
заведующий лабораторией селективного  
окислительного катализа Института  
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

**Александров Евгений Викторович**  
доктор химических наук, директор Центра  
НТИ "Цифровое материаловедение: новые  
материалы и вещества" Московского  
государственного технического университета  
им. Н. Э. Баумана

**Ведущая организация:** Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится "4" февраля 2026 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан " 10 " декабря 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Максим Олегович Казаков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Селективное окисление органических соединений занимает значительную долю промышленных процессов производства химической продукции. В основном это каталитические газофазные и жидкофазные процессы получения этиленоксида, формальдегида, акролеина, малеинового и фталевого ангидридов и т.п., в которых в качестве окислителя используется кислород. Суммарный объем годового производства вышеперечисленных 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. 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 вышеперечисленные сложности в активации кислорода, значительные усилия направлены сегодня на разработку каталитических систем активации  $\text{H}_2\text{O}_2$  – второго по содержанию активного кислорода окислителя, к тому же не образующего в реакциях никаких побочных продуктов кроме воды. Помимо этого,  $\text{H}_2\text{O}_2$  производится в значительных объемах и, вопреки распространенному мнению, не является слишком дорогим реагентом (стоимость  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет 10\$ за кмоль, тогда как стоимость  $\text{HNO}_3$  составляет 17\$ за кмоль).

В настоящее время известно множество катализаторов, активирующих  $\text{H}_2\text{O}_2$  для реакций жидкофазного селективного окисления органических соединений. В основном это соединения переходных металлов, легко

образующие с  $\text{H}_2\text{O}_2$  активные пероксокомплексы. Наиболее известный катализатор – это микропористый титан-силикат TS-1, использующийся в нескольких промышленных процессах окисления пероксидом водорода. 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  на Ti-центрах TS-1 позволяет проводить только ограниченный круг реакций (эпоксидирование пропилена, окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов, аммоксидирование циклогексана). Таким образом, остается еще много других нерешенных фундаментальных и практических проблем, связанных с активацией  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

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. В последние годы была показана способность различных Zr-МОКП активировать  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакциях селективного жидкофазного окисления. В частности, Zr-МОКП способны катализировать реакции эпоксидирования алкенов, окисления производных тиофена и тиоэфиров.

В последнем случае наблюдается необычная и крайне высокая селективность (до 99%) по отношению к сульфонам. 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  в данном случае значительно отличается от известных на сегодняшний день механизмов. Ранее было высказано предположение, что в данном процессе ключевую роль играют Zr-OH/ $\text{H}_2\text{O}$  центры, ассоциированные со структурными дефектами металл-органического каркаса, которые благодаря своей лабильности образуют активные пероксокомплексы при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Тем не менее, изучение механизма активации  $\text{H}_2\text{O}_2$  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-ОН/H<sub>2</sub>O, 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

**Цель работы** - 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 привносят 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 эпоксидировании 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/H<sub>2</sub>O 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/H<sub>2</sub>O 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 с применением 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 <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота. Для анализа смесей в каталитических и адсорбционных экспериментах использовался метод газовой хроматографии.

### **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/H<sub>2</sub>O 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , обусловленную диффузионными ограничениями.

5. Корреляция между содержанием Zr-OH/ $\text{H}_2\text{O}$  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.

**Степень достоверности** полученных 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.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования представлены на следующих конференциях: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022); Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (Томск, 2022); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023); The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023); Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025» (Новосибирск, 2025).

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 7 сообщений в виде тезисов в сборниках докладов конференций.

**Структура 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.

**Личный вклад соискателя.** 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 UiO-66 и MOF-801 и проведении каталитических и адсорбционных экспериментов. Данные по каталитическому эпексидированию циклогексена были получены к.х.н. Максимчук Н.В., данные по каталитическому эпексидированию  $\alpha$ ,  $\beta$ -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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения об апробации работы.

**Первая глава** (литературный обзор) посвящена обобщению литературных данных об исследовании свойств Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров для различных каталитических приложений, в том числе с применением методов машинного обучения. В *первом разделе* рассмотрены основные особенности синтеза Zr-содержащих координационных полимеров и методы физико-химической характеристики данного класса соединений. *Второй раздел* посвящен рассмотрению различных кислотно-основных и окислительных превращений, катализируемых Zr-содержащими металл-органическими координационными полимерами, с основным акцентом на эпоксидирование алкенов и окисление серасодержащих соединений. *Третий раздел* посвящен рассмотрению основных алгоритмов машинного обучения и методологии исследования металл-органических координационных полимеров с использованием данного класса методов. В заключении к литературному обзору проведены промежуточные итоги исследования Zr-содержащих металл-органических каркасов в различных каталитических приложениях, перечисленные основные существующие проблемы и возможные подходы к их решению.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) описываются экспериментальные методики синтеза Zr-металл-органических координационных полимеров различного строения. Представлены методики определения состава образцов Zr-МОКП UiO-66 методами  $^1\text{H}$  ЯМР и ИСП-АЭС. Описаны методики каталитического окисления субстратов. Изложена методика экспериментов по определению числа основных центров в составе Zr-МОКП по данным жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты. Описаны расчетные методы предобработки литературных данных, обучения и оптимизации гиперпараметров моделей машинного обучения.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов, полученных при использовании методов машинного обучения для предсказания свойств Zr-МОКП UiO-66. В *первом разделе* рассматриваются особенности агрегации данных по синтезу и характеристике UiO-66 из различных литературных источников. *Второй раздел* посвящен обучению моделей машинного обучения на тренировочной части данных, а также их валидации на тестовой части данных и экспериментальных образцах. *Третий раздел* посвящен объединению разработанных моделей и метода дифференциальной эволюции для создания рекомендательной системы направленного синтеза Zr-МОКП UiO-66 с заданными свойствами. *Четвертый раздел* посвящен интерпретации полученных моделей машинного обучения и состоит из двух подразделов: в *первом подразделе* представлены SHAP-values ранжирования



признаков по степени важности для каждой из полученных моделей; во *втором подразделе* представлены графики попарного влияния условий синтеза UiO-66 на его конечные свойства для выбранных кислот-модуляторов.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению характеристики полученных образцов Zr-МОКП, а также обсуждению природы основных центров в их составе. В *первом разделе* обсуждаются основные характеристики образцов Zr-МОКП и принципы их разделения на три основных серий. *Второй раздел* посвящен применению метода жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты для количественного определения Zr-OH/H<sub>2</sub>O в составе Zr-МОКП, а также сравнению этого метода с существующими на данный момент подходами. *Третий раздел* посвящен характеристике кислотно-основных центров в UiO-66 методами ИК-спектроскопии с молекулами-зондами.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния факторов, определяющих каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП в реакциях жидкофазного селективного окисления. В *первом разделе* обсуждается влияние размера частиц и дефектности Zr-МОКП на наблюдаемую каталитическую активность в жидкофазном окислении метилфенилсульфида. *Второй раздел* посвящен исследованию роли Zr-OH/H<sub>2</sub>O в жидкофазном окислении метилфенилсульфида. В *третьем разделе* приводится сравнение каталитической активности полученных образцов UiO-66 и других Zr-МОКП с литературными данными. *Четвертый раздел* посвящен исследованию Zr-МОКП различной структуры в окислении алкенов.

В **приложении** вынесены данные характеристики полученных образцов, статистические особенности данных по синтезу UiO-66, полученных агрегацией из литературных источников, некоторые технические аспекты обучения и интерпретации полученных моделей, а также формула для расчета диффузионных ограничений в UiO-66 на основе фактора Тиле.

## **1. Применение методов машинного обучения для предсказания свойств 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: 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; от 3 до 6 терефталатных линкеров на каждый Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>12+</sup> кластер в составе материала по данным термогравиметрии; удельная площадь поверхности БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции азота выше 700 м<sup>2</sup>/г ; применение в ходе синтеза только одного модулятора.

Для каждого набора условий синтеза были собраны представленные в литературе данные об удельной площади поверхности, 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. Поскольку не для всех образцов, попавших в итоговый набор данных, в литературе была представлена полная физико-химическая характеристика, полученный набор данных был разделен на три подмножества: набор образцов, для которых известна площадь поверхности, размеры частиц и дефектность.

Нами были исследованы три различных алгоритма машинного обучения: метод  $k$ -ближайших соседей (KNN), метод случайного леса (Random Forest) и метод градиентного бустинга CatBoost (Рисунок 1). Для каждого алгоритма была проведена настройка гиперпараметров с использованием 7-кратной кросс-валидации. Для предотвращения переобучения моделей мы использовали  $L_2$ -регуляризацию.

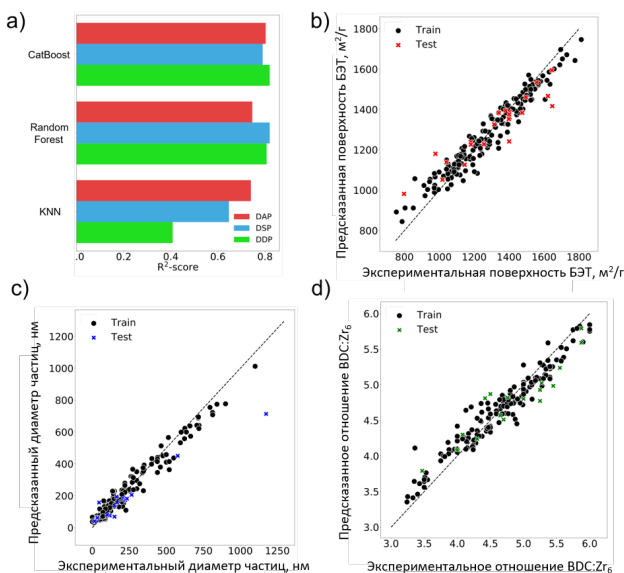


Рисунок 1. а)  $R^2$ -score для различных моделей b-d) графики «предсказанное значение – экспериментальное значение» для удельной поверхности БЭТ, размера частиц и соотношения BDC: $Zr_6$ , соответственно, полученные на моделях CatBoost. Черные точки соответствуют данным тренировочной части, цветные – тестовой частиц

После оптимизации, модели Random Forest и CatBoost продемонстрировали близкие показатели (Рисунок 1). Однако дальнейшая проверка на устойчивость предсказательной точности, выполненная на 100 случайных разбиениях, выявила небольшое преимущество CatBoost в точности и стабильности при различных разбиениях данных по сравнению с моделью случайного леса. Таким образом, для дальнейшей интерпретации и создания рекомендательной системы был выбран алгоритм CatBoost

Таблица 1.  $R^2$  и MAE моделей Catboost на тестовых частях набора данных

Характеристика	$R^2$ -score	MAE
Удельная поверхность (БЭТ), $m^2/g$	0.80	$\pm 75$
Размер частиц, нм	0.79	$\pm 69$
Отношение BDC:Zr <sub>6</sub>	0.82	$\pm 0.24$

Для экспериментальной проверки полученных моделей был осуществлен синтез двух различных образцов UiO-66 в условиях, отличающихся от представленных в тренировочной части набора данных. Результаты характеризации полученных образцов методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии продемонстрировали, что экспериментальные свойства материалов соответствуют предсказаниям моделей с высокой точностью для всех рассмотренных признаков.

Таблица 2. Сравнение предсказаний моделей с экспериментальными данными

Образец	Свойство	Эксперимент	Предсказано
ML-1	Удельная поверхность (БЭТ), $m^2/g$	1421	$1397 \pm 75$
	Размер частиц, нм	450	$471 \pm 69$
	Отношение BDC : Zr <sub>6</sub>	4.5	$4.5 \pm 0.24$
ML-2	Удельная поверхность (БЭТ), $m^2/g$	1583	$1517 \pm 75$
	Размер частиц, нм	350	$398 \pm 69$
	Отношение BDC : Zr <sub>6</sub>	4.3	$4.3 \pm 0.24$

## 2. Рекомендательная система

Для решения обратной задачи - рекомендации оптимальных условий для синтеза UiO-66 по заранее заданным свойствам - был разработан алгоритм поиска глобального минимума в пространстве условий синтеза на основе безградиентного метода дифференциальной эволюции и ранее разработанных моделей CatBoost. Принцип работы алгоритма представлен на Рисунке 2.

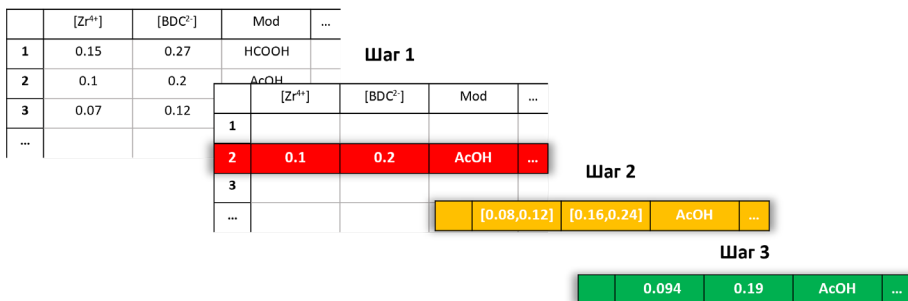


Рисунок 2. Схематическое изображение работы алгоритма

В начале происходит поиск условий синтеза среди доступных литературных данных, которые соответствуют материалу с наиболее близким к заданным Пользователем свойствам (Шаг 1). Полученные условия используются как стартовое приближение для определения области поиска (Шаг 2). Наконец, поиск оптимальных условий синтеза происходит с помощью метода дифференциальной эволюции (Шаг 3). Категориальные переменные при этом остаются фиксированными.

Для оценки корректности данного подхода мы сравнили результат работы алгоритма с условиями синтеза, использованными для получения образца ML-2 (Таблица 3). Близость экспериментальных и предсказанных условий подтверждает корректность реализации алгоритма.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных условий синтеза образца ML-2 и условий, предложенных алгоритмом

Параметр синтеза	Эксперимент	Результат оптимизации
[Zr <sup>4+</sup> ], mM	27.4	30.4
[BDC <sup>2-</sup> ], mM	27.4	30.3
Модулятор	AcOH	AcOH
[Модулятор]:[Zr <sup>4+</sup> ]	104	100
[H <sub>2</sub> O]:[ Zr <sup>4+</sup> ]	5	3.8
Температура, °C	120	120
Время синтеза, ч	24	21

### 3. Интерпретация моделей

Для ранжирования условий синтеза по степени их влияния на предсказание моделей был использован метод SHAP-Values (Рисунок 3).

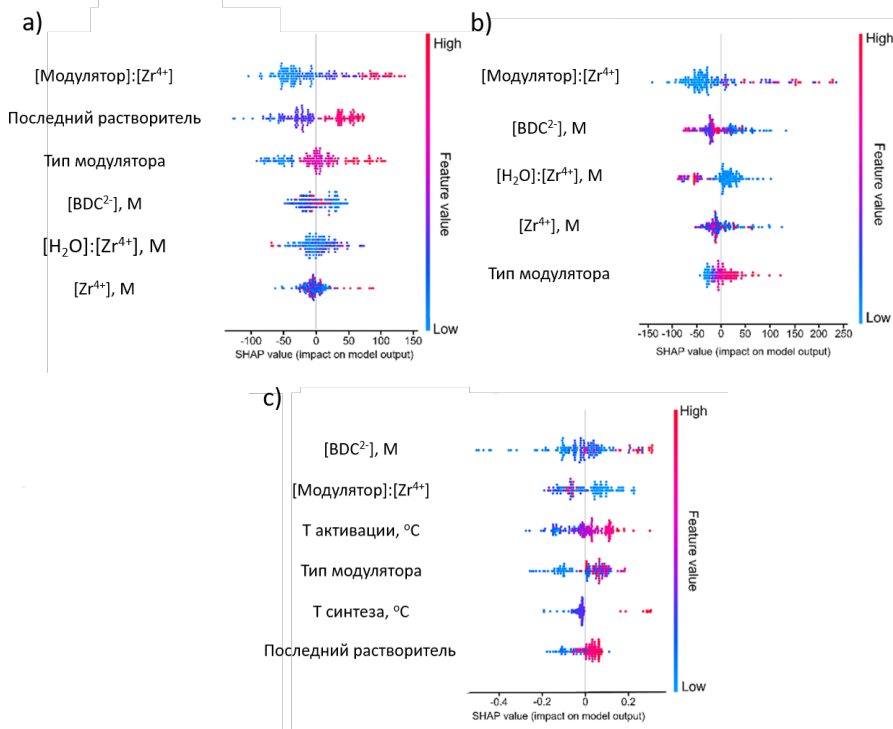


Рисунок 3. а) SHAP-value график модели CatBoost для предсказания удельной поверхности б) SHAP-value график модели CatBoost для предсказания размера частиц в) SHAP-value график модели CatBoost для предсказания дефектности в формате BDC:Zr<sub>6</sub>

Результаты ранжирования показывают, что удельная площадь поверхности UiO-66, размер частиц и дефектность (выраженная в виде соотношения BDC:Zr<sub>6</sub>-кластер) в значительной степени зависит от природы и количества используемого модулятора. Также, согласно методу SHAP-Values, удельная поверхность UiO-66 значительно зависит от природы растворителя, который был использован для последней промывки образца перед его активацией (Рисунок 3а).

Для дополнительного исследования полученных ML-моделей мы обратились к визуализации совместного влияния условий синтеза с помощью двухмерных графиков. Для построения двухмерных графиков, все данные

были сгруппированы по типу модулятора и внутри каждой группы все параметры, за исключением рассматриваемых, принимались равными их средним значениям по каждой группе. Полученный набор графиков показал, что модели CatBoost воспроизводят как уже известные из литературы закономерности, так и демонстрируют ранее неизвестные, выявление которых стало возможным только с помощью агрегации разрозненных данных из различных работ.

В частности, при построении двухмерных графиков было обнаружено, что при проведении синтеза UiO-66 в отсутствие модуляторов, высокая концентрация реагентов ( $[\text{Zr}^{4+}]$ ,  $[\text{BDC}^{2-}]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$ ) в реакционной смеси приводит к образованию UiO-66 с малым размером частиц (Рисунок 4). Для приготовления более крупных частиц UiO-66 предпочтительны концентрации  $[\text{BDC}^{2-}]$  и  $[\text{Zr}^{4+}]$  менее 0,03 М. Насколько нам известно, подобная зависимость размера частиц от  $[\text{BDC}^{2-}]$  и  $[\text{Zr}^{4+}]$  ранее не была описана в литературе.

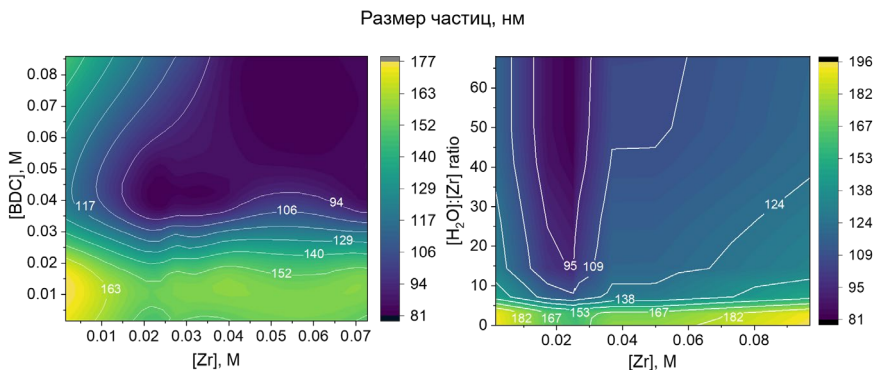


Рисунок 4. Совместное влияние параметров  $[\text{Zr}^{4+}]$  и  $[\text{BDC}^{2-}]$  (слева) и  $[\text{Zr}^{4+}]$  и отношения  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Zr}^{4+}]$  (справа) на размер частиц UiO-66 для синтезов, проведенных без добавления модулятора

#### 4. Синтез и характеристика образцов Zr-МОКП

Для изучения каталитических свойств Zr-МОКП UiO-66 были синтезированы три серии образцов: VS, VD и VB. Образцы каждой серии были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, низкотемпературная адсорбция азота, ТГА, ИК).

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. Образцы VS-1 – VS-4 с разным средним размером частиц (от 20 до

120 нм, Рисунок 5) и одинаковой высокой дефектностью (Таблица 4). Образец VS-5 с размером частиц 250 нм (Рисунок 6) и высокой дефектностью (Таблица 4) также был приготовлен по оригинальной методике, ранее не представленной в литературе. Поскольку его дефектность выше (4,5 линкеров на Zr<sub>6</sub>-кластер), чем дефектность образцов VS-1 – VS-4, в дальнейшем он будет использован только для обсуждения влияния дефектности на каталитическую активность UiO-66.

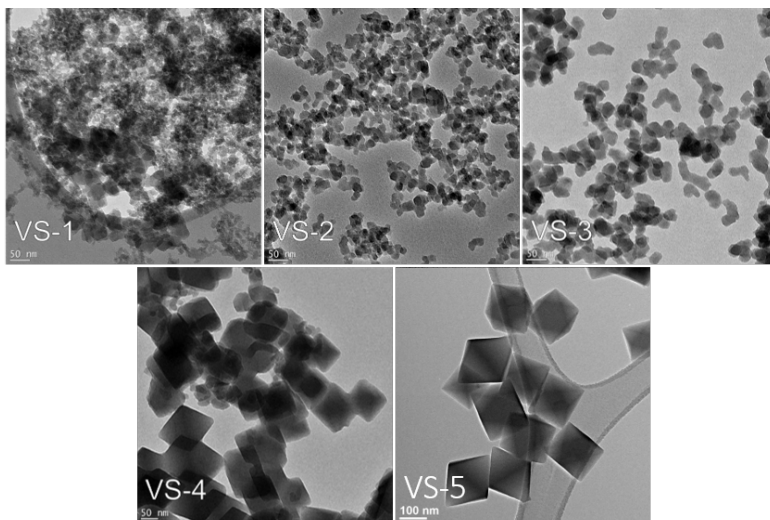


Рисунок 5. Снимки ПЭМ образцов серии VS-1 – VS-5

Для исследования влияния общей дефектности (выраженной в виде соотношения BDC:Zr<sub>6</sub>-кластер) 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, а именно Zr-OH/H<sub>2</sub>O группы, что и было осуществлено при синтезе образцов серии VD.

В частности, обработкой образцов VS-4 и VS-5 небольшим количеством терефталевой кислоты в ДМФА были получены образцы VD-2 и VD-3, для которых методом термогравиметрии было показано содержание в диапазоне 5,0-5,1 линкеров на Zr<sub>6</sub>-кластер (Таблица 4), 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<sub>6</sub>-кластер (Таблица 4), был приготовлен по альтернативной методике.

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окислении метилфенилсульфида.

Образцы имеют близкий и достаточно малый размер частиц порядка 20 нм, что позволяет исключить влияние диффузии на их каталитическую активность.

Также для сравнения каталитической активности UiO-66 с другими Zr-МОКП были синтезированы и охарактеризованы Zr-МОКП MOF-801, Zr-abtc и MIP-200 (Рисунок 6).

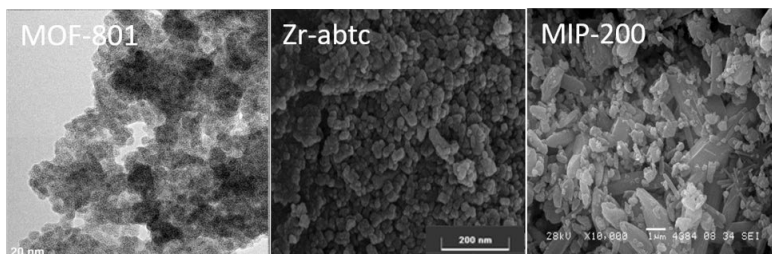


Рисунок 6. ПЭМ снимки образца MOF-801, СЭМ снимки образцов Zr-abtc и MIP-200

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

Таблица 4. Средний размер частиц (TEM) и количество линкеров на узел (ТГА) образцов UiO-66

Образец	Средний диаметр частиц, нм	Количество линкеров на кластер/идеальное количество
VS-1	20	4.7/6
VS-2	30	4.6/6
VS-3	40	4.75/6
VS-4	120	4.65/6
VS-5	250	4.5/6
VB-1	<20	4.6/6
VB-2	<20	4.3/6
VB-3	<20	3.95/6
VD-1	<20	5.5/6
VD-2	120	5.1/6
VD-3	250	5/6
Zr-abtc	50	2/2
MIP-200	350	2/2



## 5. Определение числа Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в составе Zr-МОКП UiO-66

Для определения содержания Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в составе Zr-МОКП нами была предложена оригинальная методика на основе адсорбции изомасляной кислоты на Zr-МОКП. Ориентируясь на литературные данные, было предположено, что Zr-OH группы в составе Zr-OH/H<sub>2</sub>O центров обладают основными свойствами и способны взаимодействовать с органическими кислотами. При проведении адсорбционных экспериментов в гексане, имеющем низкую диэлектрическую проницаемость, кислотно-основные взаимодействия Zr-OH с изомасляной кислотой должны быть достаточно сильны, чтобы приводить к выраженной адсорбции (Рисунок 7).

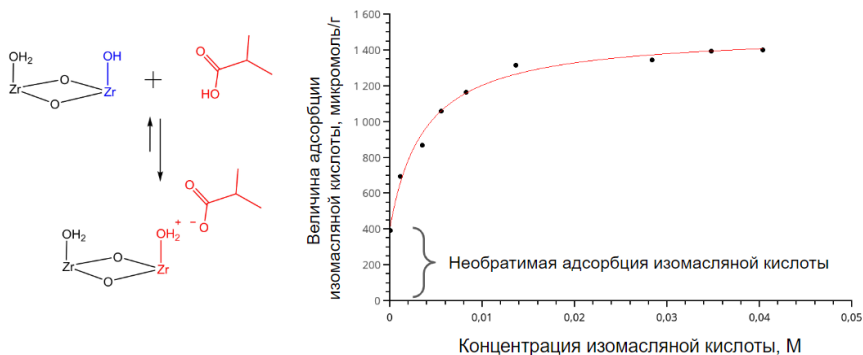


Рисунок 7. Предполагаемый механизм необратимой адсорбции изомасляной кислоты на Zr-OH/H<sub>2</sub>O сайтах Zr-МОКП (слева) и пример изотермы адсорбции (справа)

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 8).

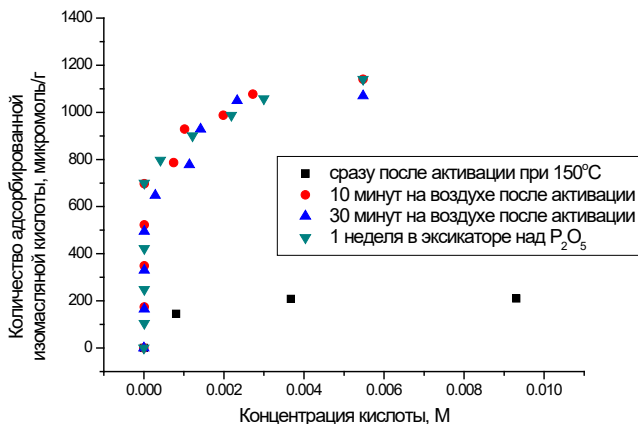


Рисунок 8. Изотермы адсорбции изомасляной кислоты для образца VS-3

Полученные данные явно указывают на динамическую природу основных центров в UiO-66 и могут быть объяснены процессами обратимой дегидратации Zr-OH/H<sub>2</sub>O, происходящими с UiO-66 при нагревании до 150 °С в вакууме (Схема 1) и последующей регидратации во время выдерживания на воздухе.

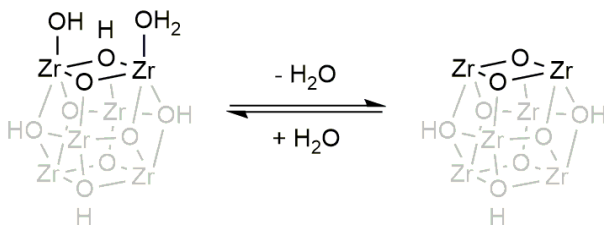


Схема 1. Процесс дегидратации и регидратации Zr-OH/H<sub>2</sub>O центров

Для более детального изучения разработанного подхода и границ его применимости, было проведено также сравнительное исследование данной методики на образцах серий VS и VB. Количество Zr-OH/H<sub>2</sub>O 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 5).

Таблица 5. Общее количество дефектов, а также Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп, определенное различными методами, в образцах UiO-66 серий VS и VB

Образец	Общее количество дефектов, мкмоль/г	Количество Zr-OH/H <sub>2</sub> O групп по методу <sup>1</sup> H ЯМР+ТГА, мкмоль/г	Количество Zr-OH/H <sub>2</sub> O групп по методу <sup>1</sup> 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

Рассмотренные методы определения Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп (ТГА + ЯМР и ЯМР + ИСП-АЭС) дают довольно близкие оценки числа основных центров несмотря на различия методах синтеза образцов и их текстурных характеристиках.

Стоит отметить, что метод адсорбции изомасляной кислоты также дает для каждого образца оценки, крайне близкие к значениям, полученным по другим, консервативным методам, что указывает на его надежность и применимость для определения количества Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в составе UiO-66.

Данные, полученные на Zr-MOKП UiO-66, MIP-200 и Zr-abtc методом ИК-спектроскопии с молекулами-зондами (CDCl<sub>3</sub> и CO) указывают на то, что дегидратированный в вакууме Zr<sub>6</sub>-кластер проявляет слабые основные свойства, а также не проявляет заметных Льюисовских или Бренстедовских кислотных свойств, и, тем самым, подтверждают ранее полученные данные по адсорбции изомасляной кислоты на предварительно активированных образцах UiO-66.

## 6. Влияние диффузионных ограничений в реакции окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода

В качестве модельной каталитической реакции был выбран процесс жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксидом водорода (Рисунок 9). Для оценки диффузионных ограничений была построена зависимость начальной скорости окисления метилфенилсульфида от среднего размера частиц в серии образцов VS-1 –

VS-4, имеющих разный средний размер частиц, но одинаковую общую дефектность и количество основных центров (Рисунок 9). Экспериментальная зависимость была интерполирована с помощью модели Тиле.

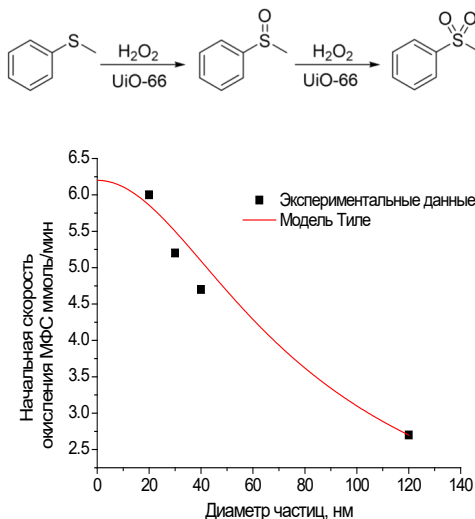


Рисунок 9. Зависимость начальной скорости окисления МФС от диаметра частиц для серии VS-VS-4

Результаты каталитических экспериментов вместе с моделированием демонстрируют, 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.

Поскольку эффекты, обусловленные диффузионными затруднениями, способны проявляться не только при росте размера частиц UiO-66, но и при варьировании общей дефектности катализатора (выраженной в виде соотношения BDC:Zr<sub>6</sub>), нами были исследованы в окислении метилфенилсульфида образцы серии VD и образец VS-5. Рассматриваемые образцы были разделены на три пары по размеру частиц: в рамках каждой пары образцы имеют близкое количество Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп, а также размеры частиц, но различное количество линкеров в составе (Таблица 6).

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.

Таблица 6. Пары образцов UiO-66 с различной дефектностью и близким размером частиц

	Образец	Размер частиц	Количество Zr-ОН/Н <sub>2</sub> O групп, мкмоль/грамм	Количество линкеров на кластер
Пара 1	VS-1	20	650	4,7
	VD-1	20	700	5,5
Пара 2	VS-4	120	670	4,75
	VD-2	120	850	5,1
Пара 3	VS-5	250	600	4,5
	VD-3	250	600	5,0

Результаты каталитических экспериментов (Рисунок 10) показывают снижение активности пар образцов с ростом размера частиц, что полностью согласуется с ранее полученными результатами на серии VS. Также было обнаружено, что 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.

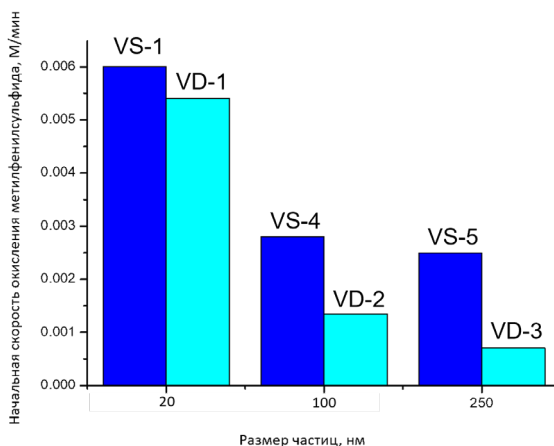


Рисунок 10. Начальные скорости окисления МФС на парах образцов с различным размером частиц

## 7. Роль Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп и их основных свойств в реакции окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода

Для исследования роли Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в реакции окисления метилфенилсульфида были выбраны образцы серии VB и образец VS-1, для которых характерен большой разброс в содержании Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в составе образцов, но малый размер частиц (<20 нм, Таблица 5). Таким образом, для данной серии можно исключить влияние диффузии на наблюдаемую каталитическую активность.

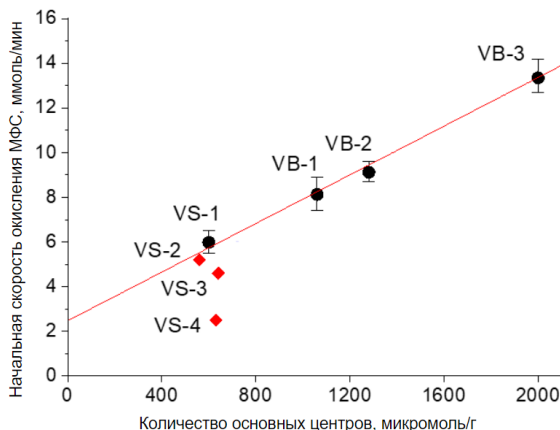


Рисунок 11. Зависимость начальной скорости окисления метилфенилсульфида от количества Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп для серии VB-1

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 (Рисунок 11), что указывает на то, что рассматриваемые группы являются каталитически активными центрами в исследуемой реакции.

Для дополнительной проверки того, является ли основным характер Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп решающим фактором для окисления метилфенилсульфида до метилфенилсульфона, мы дополнительно исследовали влияние кислотных добавок на скорость окисления метилфенилсульфида и метилфенилсульфоксида (Рисунок 12).

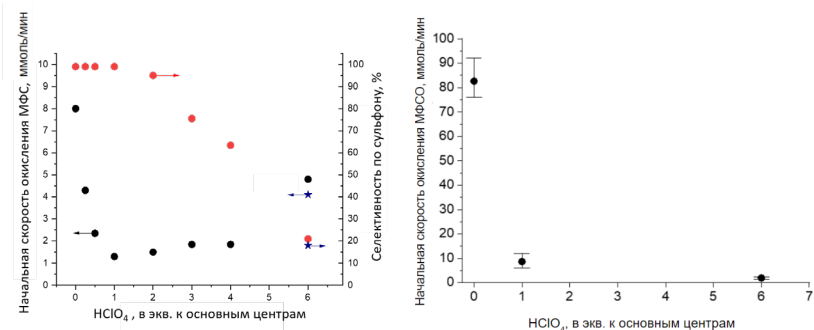


Рисунок 12. Влияние добавок  $\text{HClO}_4$  на начальную скорость окисления метилфенилсульфида (слева) и метилфенилсульфоксида (справа). Символы ★ относятся к эксперименту без катализатора

Были проведены кинетические эксперименты на образце VB-1 с предварительными добавками различных количеств сильной минеральной кислоты  $\text{HClO}_4$ . 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 12) при добавлении к реакционной смеси кислоты в количестве 1 экв. по отношению к основным центрам. При добавлении большего количества кислоты ( $> 1$  экв.) наблюдается последующее увеличение скорости и, начиная с 6 экв. кислоты, среди продуктов окисления метилфенилсульфоксид начинал преобладать над метилфенилсульфоном, что свидетельствует об изменении механизма окисления с нуклеофильного к электрофильному. Однако, данное увеличение обусловлено активацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{HClO}_4$ , что подтверждается холостым опытом (без  $\text{UiO-66}$ , но с добавлением кислоты в количестве, равном 6 экв. по отношению к основным центрам в каталитическом эксперименте). Тем не менее, с точки зрения количественных измерений важно, что наличие четкого минимума активности, соответствующего 1 экв. добавленной кислоты. Это дополнительно подтверждает, что жидкофазная адсорбция изомасляной кислоты позволяет надежно определять количество основных центров (и одновременно количество терминальных пар  $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$ ).

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 12). Все результаты в совокупности подтверждают, что основность  $\text{Zr-OH}/\text{H}_2\text{O}$

групп действительно играет ключевую роль в активации окисления тиоэфира до сульфона водным раствором пероксида водорода.

## 8. Сравнение каталитической активности Zr-МОКП в окислении метилфенилсульфида и эпоксидировании С=С связей

Высокая каталитическая активность UiO-66 в окислении метилфенилсульфида делает перспективным исследование каталитической активности других Zr-МОКП, для чего 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 6). 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 7).

Таблица 7. Количество Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в образцах Zr-МОКП, а также их каталитическая активность в окислении метилфенилсульфида

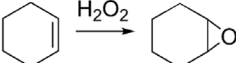
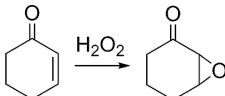
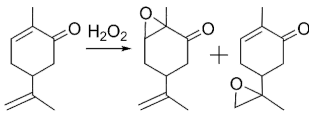
Образец	Количество основных центров	TOF, час <sup>-1</sup>
	по адсорбции изомасляной кислоты, мкмоль/г	
UiO-66 (VS-1)	650	259
MOF-801	600	240
Zr-abtc	900	87
MIP-200	900	15

Было обнаружено, что UiO-66 является самым активным катализатором среди всех изученных Zr-МОКП в реакции окисления метилфенилсульфида. Более низкая активность других Zr-МОКП не может быть отнесена к потенциальным диффузионным ограничениям и указывает на роль дополнительных факторов: адсорбционных характеристик материалов и/или электронных эффектов, обуславливающих удельную активность Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп.

Поскольку образцы Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc имеют близкие содержания Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп, возможно корректное сравнение их каталитической активности в реакции эпоксидирования С=С связей. Результаты экспериментов приведены в Таблице 8.



Таблица 8. Окисление C=C связей в присутствии различных Zr-МОКП

Реакция	Zr-МОКП	Конверсия, %	Селективность по эпексиду, %
	UiO-66 (VD-1)	15	36
	Zr-abtc	10	33
	MIP-200	10	29
	UiO-66 (VD-1)	20	60
	Zr-abtc	30	63
	MIP-200	15	10
	UiO-66 (VD-1)	8	38
	Zr-abtc	15	80
	MIP-200	5	40

Несмотря на близкое содержание Zr-OH/H<sub>2</sub>O групп в образцах Zr-МОКП MIP-200 и Zr-abtc, они продемонстрировали значительные различия в конверсии и селективности по эпексидам в реакциях окисления C=C связей, что дополнительно подтверждает сделанное ранее заключение о влиянии дополнительных факторов, в ряду которых в данном случае стоит так же рассматривать процессы разложения пероксида водорода.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что методы машинного обучения могут быть применены к литературным данным о синтезе и характеристизации 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. Продемонстрирована 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/H<sub>2</sub>O 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. Продемонстрировано, что общая дефектность UiO-66, выражаемая в виде соотношения BDC:Zr<sub>6</sub>-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<sup>+</sup> 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 эпексидировании 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.

Основное содержание работы было изложено в следующих публикациях:

### Статьи в рецензируемых журналах:

1. Evtushok V. Y., Larionov K.P., Lopatkin V.A., Stonkus O.A., Kholdeeva O.A. What factors determine activity of UiO-66 in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based oxidation of thioethers? The role of basic sites // J. Cat. – 2023. – Vol. 427. – P. 115099.
2. 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.
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. - Vol. 59. – №. 15. - P.10634-10649.
4. Maksimchuk N.V., Ivanchikova I.D., 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . // Chem. Eur. J. – 2021. – Vol. 27. – P.1–9.

### Тезисы докладов:

1. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. Evaluating Number of Basic Centers in Zr-MOFs by Liquid-Phase Adsorption of Isobutyric Acid. 6<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level»: Abstracts. – Novosibirsk, Russia, 16-19 May, 2021. – P.52.
2. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. Методы определения количества основных центров в Zr-содержащем координационном полимере UiO-66. Программа и тезисы докладов VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – Новосибирск, Россия, 27-30 Сентября, 2022. – С.77.
3. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. What Factors Define the UiO-66's Catalytic Activity in Liquid-Phase Thioethers Oxidation? Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists. – Tomsk, Russia, 11-15 October, 2022 – P.135.
4. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. Изучение влияния структурных особенностей Zr-МОКП UiO-66 на каталитическую активность в жидкофазном окислении тиоэфиров водным пероксидом водорода. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022", секция "Химия". – Москва, Россия, 11-21 апреля, 2022. – С.275.
5. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. Предсказание свойств металл-органического каркаса UiO-66 методами машинного обучения. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых

ученых "Ломоносов-2022", секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы". – Москва, Россия, 10-21 апреля, 2023. – С.30.

6. Evtushok V.Y., Larionov K.P., Lopatkin V.A., Stonkus O.A., Kholdeeva O.A. The Role of Basic Sites in  $H_2O_2$ -Based Oxidations over  $UiO$ -66. The 8<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials. Book of Abstracts. – Novosibirsk, Russia. 3 – 7 July, 2023. –Р.490.

7. Ларионов К.П., Евтушок В.Ю. Предсказание свойств металл-органического каркаса  $UiO$ -66 методами машинного обучения. В сборнике Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025», прошедшая в честь академика А. В. Николаева – основателя и первого директора Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН: Сборник тезисов. – Новосибирск, Россия, 20-23 августа, 2025. – С.56.

**ЛАРИОНОВ Кирилл Павлович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ Zr-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В РЕАКЦИЯХ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 27.11.2025. Заказ № 98

Формат 60x84/16. Усл. печ. л.1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5