

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 4 февраля 2026 № 1

О присуждении Ларионову Кириллу Павловичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование взаимосвязей между физико-химическими характеристиками Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров и их каталитическими свойствами в реакциях селективного жидкофазного окисления» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 19 ноября 2025 г. (протокол заседания № 19) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета №714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Ларионов Кирилл Павлович, 24 августа 2000 года рождения, в 2023 году окончил программу специалитета по направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». С 01.09.2023 обучается в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению подготовки 04.06.01 - «Химические науки». Работает младшим

научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель - кандидат химических наук, Евтушок Василий Юрьевич, старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Брыляков Константин Петрович - доктор химических наук, профессор РАН, заведующий Лабораторией окислительного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Коваленко Константином Александровичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, указала, что «Диссертационная работа К.П. Ларионова посвящена одной из современных областей, находящейся на стыке

неорганической химии, физической химии и материаловедения, связанной с изучением свойств металл–органических координационных полимеров (МОКП), за открытие и исследование свойств которых была присуждена Нобелевская премия 2025 года по химии. <...> В рамках проведённого исследования впервые была разработана рекомендательная система для направленного синтеза UiO-66 с заданными свойствами на основе методов машинного обучения <...> разработан оригинальный и эффективный метод определения количества основных центров, играющих важную роль в каталитических процессах, по адсорбции изомасляной кислоты, что представляется перспективным для расширения на другие МОКП этого и других типов. Экспериментально выявлено, что общая дефектность структур значительно влияет на каталитическую активность, что объясняется различиями в молекулярной диффузии. Экспериментально доказано, что в реакции окисления метилфенилсульфида каталитически активными центрами выступают основные Zr-OH группы.

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

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о

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

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 4 работы, также опубликовано 7 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 12 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

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 // Journal of Catalysis. – 2023. – Vol. 427. – P. 115099.
2. Larionov K. P., Evtushok V. Y. From Synthesis Conditions to UiO-66 Properties: Machine Learning Approach // Chemistry of Materials. – 2024. – Vol. 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 // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – N. 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 H₂O₂. // Chemistry: A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – P.1–9.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата химических наук Демакова Павла Андреевича, замечаний не содержит.

2. Из федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата химических наук Порываева Артема Сергеевича, содержит следующие замечания:

1) В Таблице 6 (стр. 21) представлены данные, свидетельствующие о том, что при уменьшении дефектности образцов количество групп $\text{Zr-OH/H}_2\text{O}$ остается неизменным или даже возрастает. С точки зрения общепринятых представлений, снижение концентрации дефектов должно приводить к сопутствующему уменьшению количества связанных с этими дефектами $\text{Zr-OH/H}_2\text{O}$ групп. Просим автора дать развернутый комментарий по данному неочевидному результату

2) Несколько усложняет чтение автореферата отсутствие пояснения для термина SHAP-values, который используется в разделе, посвященном интерпретации моделей (стр. 13).

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в области металл-органических координационных полимеров. Выбор в качестве оппонента д.х.н., профессора РАН Брылякова Константина Петровича обосновывается его высокой квалификацией в области каталитического жидкофазного селективного окисления. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Александрова Евгения Викторовича обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и характеристики металл-органических координационных полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны модели машинного обучения для предсказания основных свойств (удельной поверхности, размера частиц и дефектности) Zr-содержащего металл-

органического координационного полимера UiO-66;

на основании полученных моделей разработан алгоритм рекомендательной системы, позволяющей осуществлять поиск оптимальных условий синтеза образцов Zr-МОКП UiO-66 с заранее заданными свойствами;

предложено использовать изомасляную кислоту для определения содержания основных Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 и других Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров;

выявлено, что реакция жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода на Zr-МОКП UiO-66 протекает с наименьшими диффузионными ограничениями при размере частиц катализатора менее 20 нм;

выявлено, что общая дефектность Zr-МОКП UiO-66, соответствующая отношению терефталатных линкеров к Zr₆-оксокластерам в составе материала, влияет на степень диффузионных ограничений для частиц более 20 нм;

выявлена линейная корреляция между каталитической активностью Zr-МОКП UiO-66 в реакции жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода и содержанием Zr-OH/H₂O групп в их составе для образцов с размером частиц менее 20 нм;

доказано, что основные свойства Zr-OH/H₂O групп обуславливают наблюдаемую каталитическую активность Zr-МОКП UiO-66 в реакции жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано как общая дефектность Zr-МОКП UiO-66 определяет степень влияния диффузионных ограничений на наблюдаемую каталитическую активность материала в реакции жидкофазного селективного окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода;

установлено, что каталитически активными центрами в реакции окисления метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода являются основные Zr-OH/H₂O группы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики

подтверждается тем, что:

разработанные модели машинного обучения и рекомендательная система на их основе могут быть использованы для направленного синтеза образцов Zr-МОКП UiO-66 с произвольно варьируемыми свойствами;

разработанный подход на основе адсорбции изомасляной кислоты может быть использован для определения содержания каталитически активных центров в катализаторах на основе UiO-66 и других Zr-МОКП;

полученная информация о влиянии размера частиц и общей дефектности на наблюдаемую каталитическую активность UiO-66, а также о природе каталитически активных центров в его составе, может быть использована для оптимизации катализаторов жидкофазного селективного окисления на основе UiO-66 и других Zr-МОКП;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными физико-химическими методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

Идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по синтезу, физико-химической характеристике и каталитическим применениям Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров.

Личный вклад соискателя состоит в:

участии в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

приготовлении и характеристике образцов Zr-МОКП UiO-66 и MOF-801;

непосредственном проведении каталитических экспериментов по жидкофазному селективному окислению метилфенилсульфида водным раствором пероксида водорода;

непосредственном проведении адсорбционных экспериментов;
анализе, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

От д.х.н., академика РАН Валентина Николаевича Пармона вопрос о том, чем различаются три алгоритма машинного обучения, использованных в работе и были ли получены какие-либо аналитические выражения при аппроксимации экспериментальных данных этими алгоритмами или полученные модели остаются «черным ящиком»;

От д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопрос о том, как определяется термин «дефектность» в отношении UiO-66 и как дефектность материала может влиять на диффузию субстрата;

От д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопрос о том, как проводился расчет дефектности материала по данным термогравиметрического анализа, каким образом могут распределяться дефекты типа «отсутствующий линкер» в образцах UiO-66 и можно ли менять дефектность материала уже после синтеза, в частности, частичным отжиганием линкеров;

От д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича вопрос о том, можно ли на основе полученных моделей дать количественную оценку роли каждого из факторов и указать на наличие корреляций между различными параметрами материала, в частности дефектностью и удельной поверхностью;

От д.х.н., академика РАН Валентина Николаевича Пармона вопрос о том, что означают осцилляции на графиках SHAP-values;

От к.х.н. Даниловой Ирины Геннадьевны вопрос о том, с чем связан выбор изомасляной кислоты, можно ли использовать для проведения адсорбционных экспериментов другие кислоты (например, трихлоруксусную), а также определять переход при титровании с помощью индикатора;

От д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопрос о том, зачем проводилось исследование влияния разных факторов на каталитическую активность UiO-66 и других Zr-МОКП, если полученные модели машинного обучения способны предсказывать каталитические свойства материала.

Соискатель Ларионов К. П. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н., академика РАН Пармона В.Н. пояснил, что использованные в работе модели отличались основным принципом своей организации. В модели k-ближайших соседей предсказание целевой переменной осуществляется благодаря поиску в экспериментальных данных ближайших соседей и усреднению их значений. Модели на основе метода случайного леса и градиентного бустинга построены из множества (ансамбля) деревьев принятия решений. В методе случайного леса предсказания отдельных деревьев усредняются для предсказания целевой переменной, а в методе градиентного бустинга – деревья принятия решений обучаются и добавляются в модель последовательно для минимизации ошибки модели на каждом шаге. Основными параметрами моделей на основе методов случайного леса и градиентного бустинга являются веса деревьев принятия решений. Аналитические выражения при использовании моделей машинного обучения в явном виде получены не были, однако для того, чтобы модели не представляли собой «черный ящик», была проведена их интерпретация двумя различными подходами: ранжированием параметров синтеза по степени их важности с помощью метода SHAP-values, а также построением двухмерных графиков взаимного влияния параметров синтеза на итоговые свойства UiO-66.

По поводу вопроса д.х.н. Тихова С.Ф. пояснил, что в идеальной структуре UiO-66 на каждый Zr₆-оксокластер приходится 6 остатков терефталевой кислоты, а под дефектами подразумеваются отсутствующие в структуре терефталатные линкеры. Диффузия метилфенилсульфида внутри UiO-66 лимитируется скоростью прохода молекулы через апертурные поры, которые образованы терефталатными линкерами. Наличие в структуре UiO-66 дефектов типа «отсутствующий линкер» приводит к ускорению диффузии метилфенилсульфида, поскольку данный каждый

отсутствующий линкер увеличивает апертуру пор материала.

По поводу вопроса д.х.н. Коренева С.В. пояснил, что для определения общего количества линкеров из кривых термического разложения рассчитывали потерю массы образца при температуре выше 350 °С, которая соответствует удалению терефталатных линкеров и образованию конечного продукта разложения, диоксида циркония. Для идеальной структуры UiO-66, в которой на каждый Zr_6 -кластер приходится 6 линкеров, потеря массы составляет 120% от массы конечного продукта разложения ZrO_2 , тогда как в дефектных образцах эта величина пропорционально меньше. Полученная из данных термогравиметрии общая дефектность материала является интегральной величиной и не отражает того, как дефекты типа «отсутствующий линкер» распределяются внутри материала. Распределение дефектов внутри UiO-66 может иметь разный характер в зависимости от общей степени дефектности материала. В образцах с низким содержанием дефектов их распределение может быть равномерным и независимым, а в образцах с высоким содержанием – скоррелированным, образуя крупные полости внутри материала.

Общую дефектность UiO-66 затруднительно увеличить отжигом терефталатных линкеров, поскольку это будет приводить к образованию кристаллитов ZrO_2 . Однако, дефектность можно уменьшить выдерживанием образца UiO-66 с терефталевой кислотой в ДМФА при повышенной температуре, что было использовано при получении образцов VD-2 и VD-5 из образцов VS-3 и VS-5, соответственно.

По поводу вопроса д.ф.-м.н. Цыбули С.В. пояснил, что для того, чтобы дать оценку роли каждого из факторов, был использован метод SHAP-values, который позволяет ранжировать параметры синтеза по их вкладу в итоговое предсказание. Поиск корреляции между дефектностью и удельной поверхностью не проводился, поскольку потенциально существует множество скрытых факторов, которые могут исказить данную корреляцию (например, наличие примесей аморфного гидроксида циркония в порах материала).

По поводу вопроса д.х.н., академика РАН Пармона В.Н. пояснил, на графиках SHAP-values представлены вклады каждого параметра синтеза в итоговое предсказание модели для каждого образца, т.е. насколько каждый параметр смещает

предсказание целевой переменной для конкретного образца относительно среднего по полному набору данных значения.

По поводу вопроса к.х.н. Даниловой И.Г. пояснил, что выбор изомасляной кислоты обусловлен удобством ее анализа методом газовой хроматографии, а также ее малым кинетическим диаметром, что обеспечивает ее быструю диффузию в порах UiO-66 и, как следствие, быстрое достижение равновесия в адсорбционных экспериментах. Среди других кислот, использованных для проведения адсорбционных экспериментов, можно указать бензойную кислоту. Изотермы адсорбции бензойной кислоты воспроизводят изотермы адсорбции масляной кислоты. Однако, в силу большего кинетического радиуса бензойной кислоты, ее диффузия в UiO-66 значительно замедлена и для достижения равновесия требуются большие времена. Определение изомасляной кислоты в растворе индикаторным методом в данном случае является менее точным по сравнению с методом газовой хроматографии.

По поводу вопроса д.х.н. Толочко Б.П. пояснил, что полученные модели были разработаны для предсказания ключевых свойств UiO-66 (удельной поверхности, размера частиц и дефектности) и не способны предсказывать каталитическую активность материала.

На заседании 4 февраля 2026 года диссертационный совет принял решение присудить Ларионову К.П. ученую степень кандидата химических наук за решение научных задач создания системы рекомендаций для направленного синтеза образцов UiO-66 с желаемыми свойствами на основе моделей машинного обучения, а также установления факторов, определяющих каталитическую активность Zr-МОКП UiO-66 в реакциях жидкофазного селективного окисления. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Ларионова К.П. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации

1.4.14. Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 17, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета,
д.х.н., академик РАН

Пармон Валентин Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

04.02.2026