

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Горбань Иван Евгеньевич

**Влияние гостевых молекул на морфологию, атомную и
электронную структуры металл-органических каркасных
полимеров**

2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Солдатов Александр Владимирович

Ростов-на-Дону

2023

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Солдатов Александр Владимирович
(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент
Турищев Сергей Юрьевич
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», кафедра общей физики – заведующий кафедрой)

кандидат физико-математических наук
Велигжанин Алексей Александрович
(Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», отдел синхротронных экспериментальных станций – заведующий лабораторией)

Защита диссертации состоится «**19**» **января 2024 г.** В 14:30 на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.04 по физико-математическим наукам (*специальность 2.6.6*) при Южном федеральном университете в здании Центра Наукоемкого Приборостроения ЮФУ по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 28

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ им. Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1319648>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.04 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ, а также в формате .pdf – на e-mail: lguda@sfedu.ru

Учёный секретарь
диссертационного совета _____ Гуда Любовь Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Современный мир остро ставит вопрос развития технологий в области медицины, энергетики, промышленности. Развитие технологий тесно связано с развитием и созданием новых материалов, их свойствами и методами их применения. Новые материалы помогают в решении таких задач, как адресная доставка лекарств, хранение и фильтрация газов и жидкостей, получение электроэнергии более эффективными и экологичными методами.

Перспективным ответом на данные вызовы могут быть металл-органические каркасные полимеры (МОКП), которые представляют собой трехмерный кристаллический материал, состоящий из металлических кластеров или ионов металлов, соединенных между собой органическими линкерами. Они характеризуются высокой удельной площадью поверхности, пористостью и сорбционными свойствами. Главной особенностью данного класса материалов является то, что, используя различные структурные элементы, МОКП могут обладать не только различной структурой, но и различными свойствами. Свойства металл-органических каркасных полимеров зависят не только от их структуры, но также и от методики синтеза и наличия и типа гостевых молекул. Вариация свойств МОКП обеспечивает их широкий спектр применения, они могут обладать сенсорными, каталитическими, сорбционными и иными свойствами

МОКП могут применяться в медицине для адресной доставки лекарств – технологии, направленной на адресное воздействие лекарственных средств в пораженной области человеческого организма, что позволяет избегать взаимодействие со здоровыми органами и частями тела. Высокая концентрация лекарственных средств, запасенных внутри наноконтейнеров обеспечивает их пролонгированное действие, что снижает частоту доз, принимаемых пациентом, равномерное действие препаратов, снижение побочных эффектов, а также снижение колебаний уровня используемого препарата.

Развитие энергетической отрасли тесно связано с вопросами экологической безопасности и ограниченности запасов природных ископаемых, используемых в качестве источников энергии (таких как природный газ, нефть и уголь). В настоящее время активно развиваются и внедряются альтернативные методы получения энергии. Одним из наиболее многообещающих кандидатов на роль нового экологически чистого и возобновляемого источника энергии являются водородные топливные элементы (ВТЭ), состоящие из электродов и протонно-обменной мембраны, обеспечивающей транспортировку водорода между электродами. Немаловажную роль для эффективности мембран играет их способность поглощать воду. Металл-органические каркасные полимеры благодаря высокой пористости и удельной площади поверхности способны запасать гостевые молекулы воды, а следовательно, способны увеличить производительность мембран и топливных элементов. С развитием применений ВТЭ возникает вопрос фильтрации, хранения и транспортировки водорода, что является актуальным как для промышленности, так и для безопасности человека и окружающей среды. МОКП также, благодаря своим свойствам, гибкости структуры и возможностям дополнительной модификации, могут выступать в качестве катализаторов, сенсоров, селективных фильтров. Изучение взаимодействия МОКП с гостевыми молекулами позволит разработать методики их практического применения.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных данных, посвященных исследованию свойств металл-органических каркасных полимеров, позволил выделить наиболее перспективные МОКП для исследования их взаимодействия с гостевыми молекулами: UiO-66 (norwegian University Oslo), MIL-88a (Materials Institute Lavoisier), MIL-100 (Materials Institute Lavoisier), HKUST-1 (Hong-Kong University of Science and Technology). Данные МОКП обладают уникальными свойствами, позволяющими им не только запасать гостевые молекулы, но и взаимодействовать с ними. Важно отметить, что для успешного взаимодействия МОКП с гостевыми молекулами они подвергаются

процессу активации. Обычно данный процесс включает в себя повышение температуры и процесс вакуумирования, в результате чего растворители, которые использовались в ходе синтеза, или случайные молекулы, попавшие в поры МОКП, покидают структуру. В дальнейшем активированный МОКП абсорбирует гостевые молекулы из окружающей его среды. Это могут быть как лекарственные препараты для последующей их адресной доставки к пораженным органам человека, так и обычные молекулы воды, большое количество которых способно увеличить протонную проводимость мембран в водородных топливных элементах.

Объектом исследования являются свойства металл-органических каркасных полимеров в процессе взаимодействия с различными гостевыми молекулами.

Предметом исследования является структура, морфология и химические связи МОКП.

Цель диссертационной работы заключалась в определении закономерностей взаимодействия металл-органических каркасных полимеров с гостевыми молекулами, влияния наличия и типа гостевых молекул на свойства, морфологию и структуру МОКП.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- определение влияния процесса активации на морфологию и структуру исследуемых металл-органических каркасных полимеров;
- установление структурных закономерностей адсорбции гостевых молекул исследуемыми металл-органическими каркасными полимерами при помощи методов рентгеновской и оптической спектроскопии;
- установление связи между свойствами металл-органических каркасных полимеров и наличием, и типом гостевых молекул;
- экспериментальное определение потенциального практического применения исследуемых металл-органических каркасных полимеров.

Научная новизна. В ходе выполнения работы *впервые*:

- Проведено исследование влияния гостевой молекулы ацетонитрила на структуру металл-органического каркасного полимера UiO-66 методами спектроскопии рентгеновского поглощения, а также методами теоретического моделирования спектров XANES и EXAFS.
- Был разработан механизм загрузки и доставки L-лейцина при помощи металл-органического каркасного полимера MIL-100 для потенциального практического применения в качестве наноконтейнера.
- Проведено исследование изменений, происходящих в процессе динамики структуры металл-органического каркасного полимера MIL-88a при помощи инфракрасной спектроскопии.
- Установлены взаимосвязи между гостевыми молекулами воды и динамики структуры MIL-88a, а также изменениями химических связей в исследуемом МОКП.
- Проведена модификация протонно-обменных мембран, представляющих собой сополимеры полисульфона и полифенилсульфона при помощи металл-органических каркасных структур.
- Установлено влияние металл-органических каркасных структур на ключевые свойства и параметры исследуемых протонно-обменных мембран, отвечающих за их эффективность в водородных топливных элементах.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в понимании подходов изучения роли гостевых молекул в металл-органических каркасных полимерах, методах оценки влияния наличия и типа гостевых молекул на свойства металл-органических каркасных полимеров. Полученные данные лягут в основу разработки методов применения различных МОКП.

Практическая ценность полученных результатов заключается в возможности использования металлоорганических каркасных полимеров в различных областях, включая медицину (в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств) и энергетику (в качестве модификаторов протонно-обменных мембран,

улучшающих их характеристики и способствующих развитию технологий водородных топливных элементов и водородной энергетики в целом).

Положения, выносимые на защиту.

1) Металл-органический каркасный полимер UiO-66 в активированном состоянии абсорбирует молекулы ацетонитрила, взаимодействуя с ними при помощи активных центров циркония.

2) Использование наноразмерных кристаллитов металл-органического каркасного полимера MIL-100 в качестве наноконтейнера для L-лейцина позволяет обеспечивать релиз лекарственного средства в концентрации 17 мг/мл, а также снижает токсичность МОКП в три раза.

3) Динамика структуры Mil-88a в процессе активации зависит не только от температурных изменений, но и от наличия гостевых молекул воды. Отсутствие доступных для абсорбции гостевых молекул приводит к отсутствию обратимости структурных изменений, в результате чего МОКП остается в «закрытом» состоянии, что подтверждается отсутствием обратной динамики пиков на ИК спектре, соответствующих карбоксильным группам.

4) Использование металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 для создания гибридных протонно-обменных мембран на основе сополимеров полисульфона и полифенил сульфона, увеличивает водопоглощение и ионообменную емкость, тем самым увеличивая ионную проводимость, а следовательно, эффективность данных протоннообменных мембран по сравнению с классическими мембранами.

Надёжность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных заключений подтверждена публикациями в высокорейтинговых изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science. Материалы исследования были получены в лабораториях Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета на сертифицированном оборудовании, анализ полученных материалов был проведен на современном сертифицированном оборудовании. Часть экспериментальных

данных была получена с использованием источника синхротронного излучения (Bessy 2) исследовательского центра имени Гельмгольца (Берлин, Германия), а также Курчатовского источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" (Москва, Россия). При анализе образцов материалов были проведены все необходимые калибровки и юстировки. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физики и смежных с ней направлений отсутствуют. Подготовка, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки данных. В работе применялись паспортизованные химические вещества и реактивы, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением.

Апробация. Материалы диссертации представлялись и обсуждались на:

- 17-ой Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2023 г.);
- 5-ой научно-практической конференции «Водородная маевка» (Россия, 2023);
- Международной конференции для молодых исследователей, IWSN2022, «Synchrotron radiation and smart nanomaterials» (Ростов-на-Дону, 2022 г.).
- Международная научная конференция CIRMAT (Мадрид, Испания, 2022 г.)
- Молодежной международной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Россия, Сочи Университет «Сириус», 2022 г.)
- 59-я Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (Россия, Новосибирск, 2021 г.)
- Ежегодном саммите молодых ученых и инженеров «Большие вызовы для общества, государства и науки» (Россия, Сочи, Университет «Сириус», 2019 г.)

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 9 печатных работ. Из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, регистрируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 3 тезиса докладов.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Введение содержит актуальность работы и постановку задач. В первой главе проведён обзор литературы по теме исследования. Во второй и третьей главах изложены и обсуждаются полученные в работе результаты. Основной текст изложен на 131 страницах, содержит 53 рисунков и 4 таблиц. Список литературы содержит 128 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

1. Введение

Во введении описана актуальность и научная новизна исследования, сформулирована основная цель и задачи диссертационной работы.

2. Обзор литературы

В первой главе проведён обзор литературы. Дана характеристика класса веществ, относящихся к металл-органическим каркасным полимерам (МОКП), описаны их свойства и характеристики. Литературный обзор разделен на 3 части, в которых более подробно рассмотрены следующие МОКП: UiO-66, MIL-100, MIL-88a и HKUST-1. Уделено внимание их структурным особенностям и ключевым свойствам, обуславливающим их практическое применение. Особое внимание уделено структурным изменениям, происходящим в металл-органических каркасных полимерах в процессе их активации, а также способности МОКП взаимодействовать с гостевыми молекулами. Рассмотрены возможные методики применения исследуемых МОКП в области медицины для адресной доставки лекарств, которая может осуществляться диссоциативным и десорбирующим методами. Уделено внимание взаимодействию металл-органических каркасных структур с молекулами воды, которое играет важную роль в применении МОКП в качестве модификаторов для протонно-обменных мембран, увеличивая их водопоглощение, что положительно сказывается на их протонной проводимости. В связи с этим дана характеристика наиболее перспективным электрохимическим

источникам энергии – водородным топливным элементам. Описана роль протонно-обменных мембран в водородных топливных элементах, а также возможное использование металл-органических каркасных полимеров для модификации протонно-обменных мембран.

3. Материалы и методы

Во второй главе представлено описание экспериментальных методик, используемых в работе.

3.1. Исследование абсорбции ацетонитрила на активных центрах циклония в МОКП UiO-66

Синтез металл-органического каркасного полимера UiO-66 осуществлялся сольвотермальным методом с использованием бензойной кислоты в качестве модулятора в течение 24 часов.

Исследование процесса абсорбции молекулы ацетонитрила было проведено при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS.

Спектры XAS были получены при помощи синхротронного излучения на источнике СИ Сибирь 2 в КИСИ «Курчатовский институт». Эксперимент был проведен на линии СТМ (станция структурного материаловедения). Для проведения данного эксперимента была собрана газовая линия с возможностью нагрева образца, вакуумирования, напуска воды и ацетонитрила. Образец, размещенный в измерительной ячейке, был нагрет до 250°C и вакуумирован до 5.5×10^{-5} Бар для активации. Затем он был остужен до комнатной температуры, после чего в измерительную ячейку напускались молекулы воды для возвращения UiO-66 в гидратированное состояние. Данная процедура позволила убедиться в отсутствии примесных гостевых молекул в структуре МОКП. Затем образец снова был активирован и охлажден до комнатной температуры, после чего в измерительную ячейку напускались пары ацетонитрила. В каждой ключевой точке эксперимента были проведены измерения спектров XANES и EXAFS.

3.2. Исследование абсорбции и релиза L-лейцина металл-органическим каркасным полимером MIL-100

Синтез металл-органической каркасной структуры MIL-100 осуществлялся двумя различными методами: гидротермальным и микроволновым.

Изотермы адсорбции N₂ измеряли с использованием порозиметрической установки ASAP 2020 (Micrometrics, Норкросс, Джорджия, США). Перед проведением измерений образцы подвергались дегазации при 100°C при динамическом вакуумировании в течение 24 ч. Адсорбция N₂ измерялась при -196°C. Распределения пор по размерам были рассчитаны на основе модели щелевидной поры с применением теории функционала плотности по данным, полученным для полной изотермы адсорбции.

L-лейцин был загружен в поры MIL-100 методом постсинтетической замены. Образцы предварительно активировались в муфельной печи SNOL 8.2/1100 (AB Umea, Укмерге, Литва) в течение 1 часа при температуре 120°C. После активации материал при постоянном перемешивании добавлялся к 15 миллилитрам 0,2 миллимолярного водного раствора L-лейцина.

ИК Фурье спектры были получены при помощи спектрометра Bruker VERTEX 70 (Биллерика, Массачусетс, США) в режиме пропускания при комнатной температуре.

Высвобождение лейцина из образца MW@LeuMIL-100 определялось с использованием УФ-видимой спектроскопии. Калибровочный график использовался для количественного определения концентрации L-лейцина в водном растворе.

Исследования на цитотоксичность MIL-100 и MIL-100, загруженного лейцином, проводилось с использованием клеток HeLa в качестве модели для тестирования цитотоксичности *in vitro*. Данные были получены в результате трех независимых экспериментов, проведенных в разные дни. Всего в каждой из групп было по девять образцов. Растворы образцов готовили с концентрацией 5 мг/мл в 0,9 % NaCl. Пробы ограничивались суспензией и через некоторое время

осаждались. Поэтому перед введением в культуру их обрабатывали ультразвуком. Конечная концентрация наноконтейнеров на основе MIL100 составила 50 мкг/мл.

3.3. In-situ ИК исследование динамики структуры MIL-88a в зависимости от температуры и наличия гостевых молекул

Металлоорганический каркасный полимер MIL-88a был синтезирован сольвотермальным методом. Синтезированные микрокристаллы промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60°C.

Эксперимент по *in situ* ИК-анализу проводился с использованием синхротронного излучения на синхротроне Bessy 2 на линии инфракрасной спектроскопии с использованием инфракрасного микроскопа (Thermo Nicolet Continuum Nexus™), что позволило с большей точностью изучать динамику инфракрасного спектра. Для изменения температуры и влажности атмосферы образца использовалась ячейка Linkam, которая содержала нагревательные элементы, систему охлаждения жидким азотом и выходы для продувки различными газами.

Измерение ИК спектров начинали при комнатной температуре 30°C, постепенно нагревая с шагом 10°C до 200°C. На каждом этапе образец выдерживали в течение 2 минут перед следующим этапом, чтобы стабилизировать систему.

3.4. Методы и материалы для исследования роли МОКП MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах

Исследование влияния металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах было проведено в сотрудничестве с группой ученых университета имени Карлоса третьего (Мадрид, Испания), в рамках гранта академической мобильности Erasmus+.

Модификация мембран проводилась методом литья с добавлением порошка МОКП HKUST-1 или MIL-88a в количестве 5% от общей массы. Раствор сушили при 60°C в вакууме в течение 48 часов. Толщина полученных мембран составляла 50 ± 10 мкм.

Ионная проводимость мембран исследовалась методом импедансной спектроскопии на приборе Solartron 1260 с электрохимическим интерфейсом Solartron 1287. В процессе измерений использовался диапазон частот от 10^{-1} Гц до 1 МГц и напряжение амплитудой 0,01 В. Анализ образцов проводился в диапазоне температур от 40° до 90°C и относительной влажности 90%. Температура, и влажность контролировались в постоянной климатической камере Binder KMF 115(E5.2).

Для синтезированных гибридных мембран было оценено: водопоглощение, путем измерения разности масс мембраны после высушивания при 60°C и после гидратации, ионообменная емкость, при помощи кислотно-основного титрования 0,01 М NaOH раствора находящегося в контакте с мембраной протонированной форме, и гидрофильность мембран путем измерения поверхностных краевых углов.

Поведение гибридной мембраны в процессе работы исследовалось с использованием мембранно-электродного блока с рабочей площадью 5 см², мембрана размещалась между двумя одинаковыми электродами (70% массы Pt, Paxitech), с содержанием Pt равным 0.5 мг/см².

Эксплуатационные тесты проводились на многофункциональной испытательной системе для топливных элементов Scribner 850E при относительной влажности 100%, атмосферном давлении и температуре элемента в пределах от 50 °C до 80 °C. В качестве топлива использовались H₂ и O₂ соответственно, расход составлял 200 мл/мин.

4. Обсуждение полученных результатов

4.1. Исследование абсорбции ацетонитрила на активных центрах цикрония в МОКП UiO-66

4.1.1. Описание экспериментальных данных XANES

Результатом проведенного эксперимента являются спектры XANES и EXAFS металл-органического каркасного полимера UiO-66, которые были получены при помощи синхротронного излучения на источнике СИ Сибирь 2 в КИСИ «Курчатовский институт». Так как значительные изменения в большинстве

полученных спектрах XAS отсутствуют, были рассмотрены три основных состояния, влияющих на первую координационную сферу циркония в структуре UiO-66.

Согласно рисунку 1а можно отметить, что процесс активации отображается на полученных XANES спектрах в виде уменьшения интенсивности первого максимума, а также сдвигом первого и второго максимумов в сторону больших энергий. Абсорбция ацетонитрила также влияет на форму спектра XANES (рисунок 1б) в виде сдвига основного максимума в сторону меньших энергий на 1 эВ. Для подтверждения интерпретаций происходящих изменений было проведено моделирование спектров XANES за *K*-краем циркония для исследуемой металл-органической каркасной структуры.

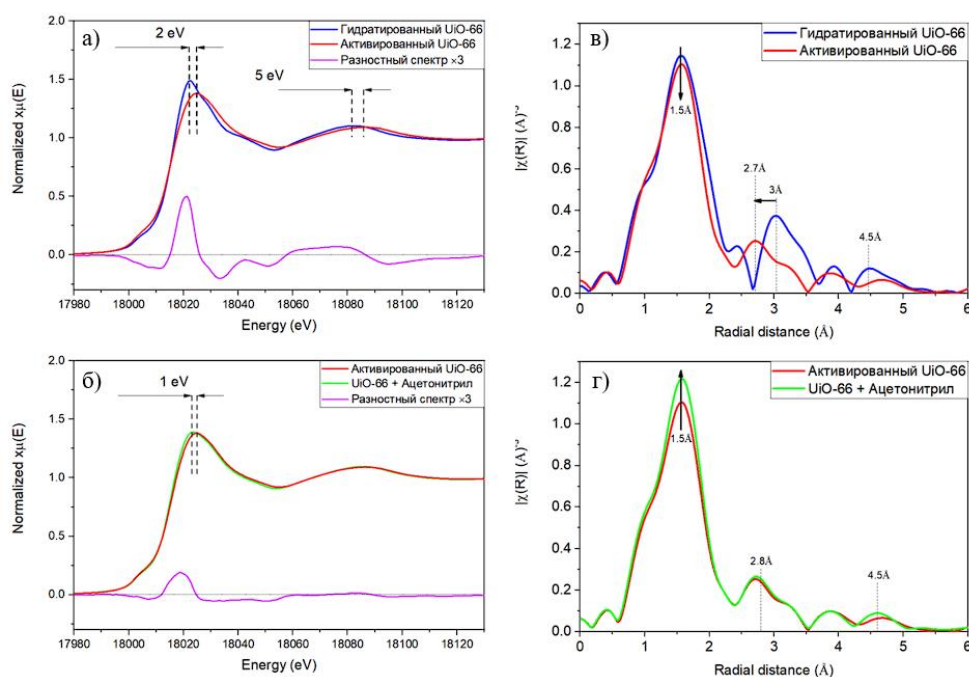


Рисунок 1 Экспериментальные XANES спектры, полученные для МОКП UiO-66 (а,б), и функции радиального распределения для МОКП UiO-66 (в,г)

4.1.2. Описание структур и проведение моделирования спектров XANES

Моделирование спектров XANES за *K*-краем циркония для металл-органического каркасного полимера UiO-66 проводилось методом конечных разностей вблизи краевой структуры (FDMNES), который использует теорию функционала плотности (DFT). Для этого использовались структуры

гидратированного и активированного состояния UiO-66, представленные в научной литературе.

Проведенные расчёты спектров рентгеновского поглощения вблизи *K*-края циркония в металл-органическом каркасном полимере UiO-66 с использованием представленных структур (рисунок 2) позволили повторить наиболее значимые изменения в электронной структуре циркония при переходе структуры из гидратированного в активированное состояние.

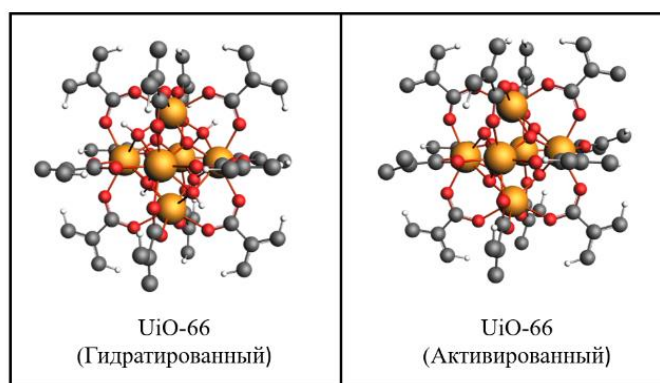


Рисунок 2 - Теоретические модели структуры UiO-66 в гидратированной и активированной форме

Вклады от происходящих изменений удалось разделить при помощи модификации гидратированной структуры UiO-66, из которой были удалены 2 мостиковых атома кислорода и 4 атома водорода. Таким образом, диссоциация OH групп приводит к уменьшению интенсивности первого максимума, в то время как деформации кластера циркония в процессе активации UiO-66, выражаются в сдвиге первого и второго максимума, и еще большем уменьшении интенсивности первого максимума.

Для моделирования спектров XANES UiO-66 с абсорбированным ацетонитрилом было подготовлено 4 различных структуры. Так как остается не ясным, возвращается ли кластер циркония в исходное состояние гидратированного UiO-66 при абсорбции ацетонитрила, при подготовке структур были использованы как структура активированного UiO-66, так и модифицированная структура гидратированного UiO-66. Для проведения моделирования вблизи активных центров циркония была размещена молекула ацетонитрила. Проведенное

моделирование позволяет утверждать, что наилучшую сходимость, а значит наименьший R-фактор, продемонстрировала структура, где ацетонитрил размещен в не искаженном кластере циркония и ориентирован между тремя атомами циркония. В этом случае R-фактор составляет 0.00454. В структуре, где ацетонитрил размещен в искаженном кластере и ориентирован к одному из трех атомов циркония, R-фактор составляет 0.00496.

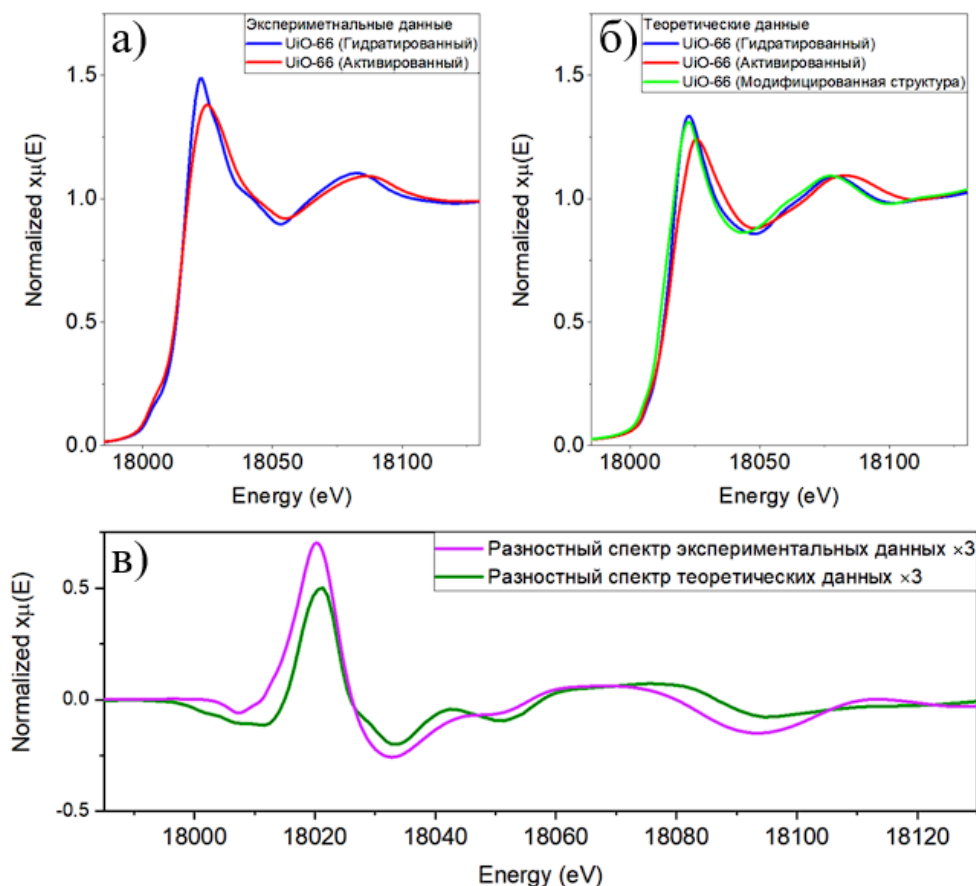


Рисунок 3 - Сравнение экспериментальных и теоретических спектров XANES: а) для гидратированной и активированной структуры UiO-66, б) для активированной и с осажденной молекулой ацетонитрила, в) разностные спектры

4.1.3. Описание и обработка EXAFS спектров

В результате Фурье преобразования экспериментальных EXAFS спектров были получены функции радиального распределения для каждого из состояний образца МОКП UiO-66.

На рисунке 1в можно оценить происходящие изменения при активации структуры UiO-66. В частности, уменьшение интенсивности основного максимума указывает на потерю лигандов в первой координационной сфере, что связано с потерей двух атомов кислорода кластером циркония. Сокращение первого межатомного расстояния и снижение координации является причиной эрозии плеча около 2–2.5 Å. Резкое искажение вклада второй оболочки связано с атомами циркония, максимум перемещается от 3 Å до 2,7 Å с плечом на 3,3 Å. Слабый вклад около 4,5 Å, который соответствует межатомному расстоянию до атома циркония, расположенного на диагонали октаэдра, также искажен и значительно ослаблен по интенсивности из-за эффектов неоднородности. При абсорбции молекул ацетонитрила металл-органическим каркасным полимером UiO-66 также можно выделить происходящие изменения (рисунок 1г). Увеличивается интенсивность первого максимума в районе 1.5 Å, что может свидетельствовать об увеличении количества атомов в координационной сфере. Изменения во второй и третьей координационной сфере (2.8 Å и 4.5 Å) может быть влиянием осажденной молекулы ацетонитрила. Однако, функции радиального распределения не демонстрируют изменений, направленных в сторону первоначального спектра, что может говорить об отсутствии обратимости структурных изменений после процесса активации.

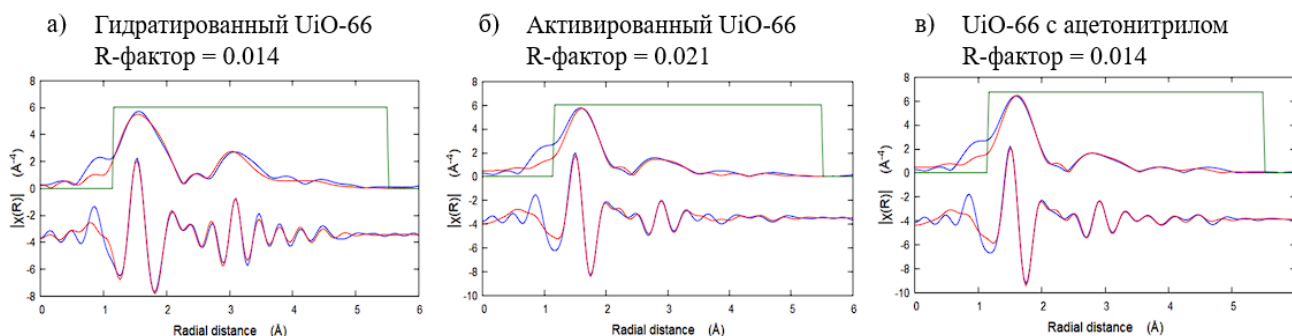
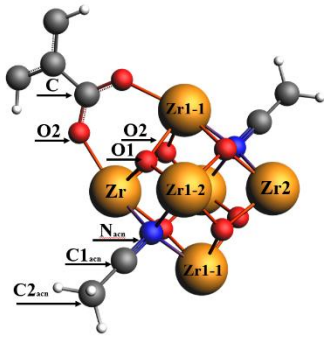


Рисунок 4 - Результаты подгонки экспериментальных данных соответствующими теоретическими структурами UiO-66

Подгонка полученных EXAFS спектров при помощи соответствующих теоретических моделей была проведена в программном обеспечении Artemis.

Подгонка моделей проводилась по очереди, начиная с первой координационной сферы. Одновременно не подгонялось более 6 параметров. Сводная информация, включая межатомные расстояния, представлена в таблице 1. Согласно полученным результатам, можно заключить, что UiO-66 поглощает молекулы ацетонитрила, которые размещаются вблизи освободившихся в процессе активации позиций вблизи атомов циркония. Разделение вкладов от различных изменений и анализ EXAFS спектров показывает, что изменения происходящие при активации структуры не обратимы при абсорбции ацетонитрила.

Таблица 1 - Сводная информация о проведенном уточнении результатов EXAFS для структуры UiO-66 гидратированной, активированной и с осажденной молекулой ацетонитрила.

	Гидратированный UiO-66	Активированный UiO-66	UiO-66 с осаженным ацетонитрилом
R (O1)	2.07647 (N=2)	2.08240 (N=2)	2.08959 (N=2)
R (O2)	2.21312 (N=4)	2.22282 (N=4)	2.20954 (N=4)
R (O3)	2.28579 (N=2)	2.39851 (N=1)	2.34181 (N=1)
R (C)	3.27184 (N=4)	3.08113 (N=2)	3.64147 (N=2)
R (Zr1-1)	3.52409 (N=4)	3.32746 (N=2)	3.33085 (N=2)
R (Zr1-2)	-	3.48539 (N=2)	3.49092 (N=2)
R (Zr2)	4.89104 (N=1)	5.32323 (N=1)	4.92851 (N=1)
R (N _{acn})	-	-	2.44985 (N=1)
R (C1 _{acn})	-	-	3.18805 (N=1)
R (C2 _{acn})	-	-	4.26508 (N=1)

4.2. Исследование абсорбции и релиза L-лейцина металл-органическим каркасным полимером MIL-100

Рентгенограммы образцов MIL-100(Fe), синтезированных микроволновым и гидротермальным методами, соответствуют результатам, описанным в литературе.

Кристалличность образца, синтезированного гидротермальным методом, значительно выше, чем у образца, синтезированного микроволновым методом. Причиной этого могут быть разные размеры синтезированных кристаллитов.

Согласно снимкам просвечивающей микроскопии (ТЭМ) размеры кристаллитов в образце MIL100-MW равен 110 ± 60 нм, в то время как, размеры кристаллитов в образце MIL-100 синтезированным гидротермальным методом, со средним размером примерно 500 нм.

Изотермы адсорбции азота были измерены с помощью порозиметра ASAP 2020 (“Micrometrics”, Norcross, Джорджия, США). Форма изотермы для образца НТ MIL-100 соответствует типу I, а для MIL-100 MW соответствует типу IV в классификации IUPAC.

Удельную поверхность для обоих образцов вычисляли методом Брунауэра–Эммета–Теллера в диапазоне относительных давлений от 0,03 до 0,15 при 25 точках измерения. Корреляционный коэффициент составил не меньше 0,9996. Удельная площадь поверхности составила $1929 \text{ м}^2/\text{г}$ для НТ MIL-100 и $1075 \text{ м}^2/\text{г}$ для MW MIL-100. Доступный объем пор, вычисленный в точке $P/P_0 = 0.97$, составил 0.77 для НТ MIL-100 и 0.60 для MIL-100 MW.

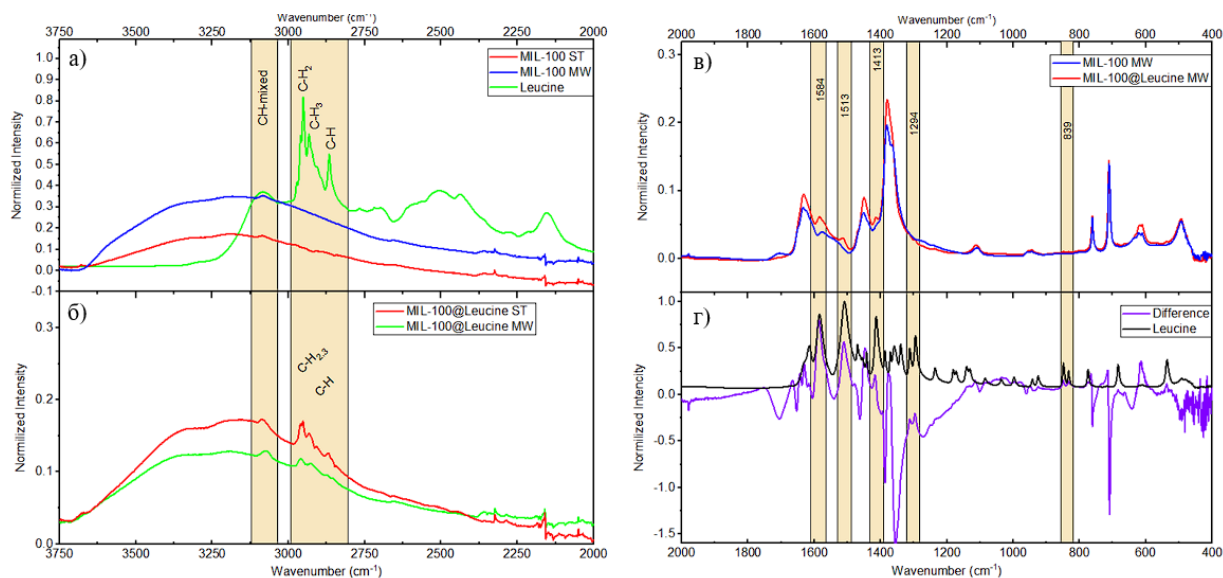


Рисунок 5 -1 Экспериментальные ИК спектры образцов MIL-100 в области водных колебаний (а,б) и в области ИК «отпечатков пальцев» (в,г)

Для биомедицинских применений наиболее интересны наноразмерные частицы, поэтому загрузка лейцина проводилась только в MIL-100, синтезированном микроволновым методом. Для анализа загрузки L-лейцина в поры MIL-100 были получены ИК спектры FTIR в режиме пропускания при комнатной температуре. Присутствие лейцина подтверждает увеличение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям C-H групп (Рисунок 5). В области «отпечатков пальцев» ИК спектра также можно наблюдать вклад от молекул L-лейцина на разностном спектре (рисунок 5г). А именно увеличение интенсивности пиков 1584, 1513, 1413 1294 и 839 см^{-1} .

Высвобождение лейцина из образца MW@Leu MIL-100 определяли количественно с помощью УФ видимой спектроскопии. На рисунке 6а показаны спектры супернатантов для образцов MW@LeuMIL-100 и MIL100-MW. Разностный спектр не соответствует чистому компоненту лейцина, имеющему пиковое поглощение при 187 нм. Однако, разностный спектр был воспроизведен с помощью линейной аппроксимации комбинации лейцина и H_3BTC компонента, который является одной из составляющих структуры MIL-100. Такая линейная аппроксимация предполагает концентрацию H_3BTC в 29 мкг/мл и концентрацию лейцина в 17 мкг/мл после высвобождения.

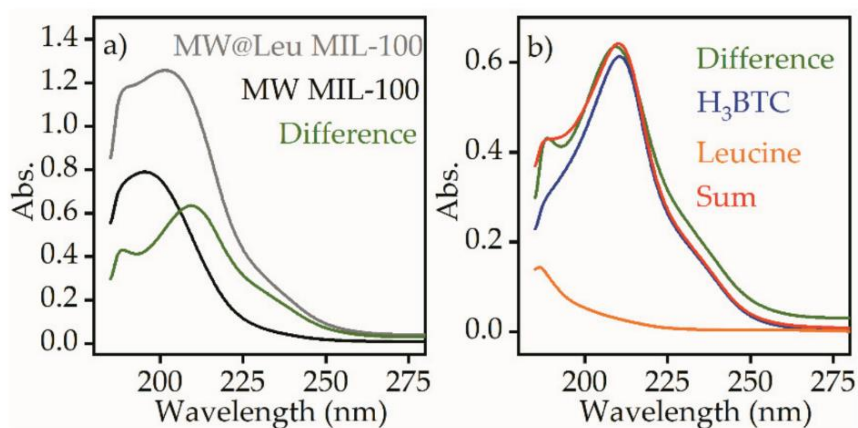


Рисунок 6 -2 UV-VIS спектры, измеренные для разбавленного супернатанта образцов MW@Leu MIL-100 (серый) и MW MIL-100 (черный), и их разностный спектр (зеленый) (а). Разностные спектры (зеленый), лейцин (оранжевый), H_3BTC (синий) и сумма компонентов лейцина и H_3BTC (красный) (б)

Проведенный анализ на цитотоксичность полученных образцов продемонстрировал, что загрузка L-лейцина в поры MIL-100 снижает токсичность МОКП с 17% до 4%. Таким образом, концентрированное и целевое внедрение L-лейцина может стать мощным инструментом для “перенастройки” сигнальных биомедицинских методов в дезинтоксикационных терапиях, контроле старения, косметике, восстановлении, питании и так далее.

4.3. In-situ ИК исследование динамики структуры MIL-88a в процессе активации

In situ ИК-анализ проводился с использованием синхротронного излучения на синхротроне Bessy 2 на инфракрасной линии IRIS с использованием инфракрасного микроскопа (Thermo Nicolet Continuum Nexus™). Измерения проводились в условиях высокой и низкой влажности, в процессе нагрева структуры и последующего охлаждения.

Экспериментальные данные (рисунок 7а), полученные в условиях высокой влажности, демонстрирует обратимость изменений, происходящих в процессе активации структуры, а именно динамика пика водных колебаний, соответствующая процессам абсорбции и десорбции молекул воды исследуемым МОКП, и динамика структурных пиков, обусловленная структурными изменениями в процессе активации структуры. Однако проведение эксперимента в условиях относительной влажности 0.1%, демонстрирует отсутствие обратимости изменений, происходящих во время активации структуры. Таким образом, на основе проведенного анализа было выявлено, что наличие молекул воды в измерительной ячейке влияет на возможность MIL-88a возвращаться в исходное состояние после активации.

Чтобы наилучшим образом объяснить динамику химических связей и идентифицировать неизвестные пики, было проведено моделирование ИК спектров. Моделирование инфракрасных спектров проводилось с использованием метода DFT, оптимизированного для кристаллических материалов в программном обеспечении Amsterdam Modeling Suite (AMS). За основу были взяты структуры

MIL-88a, представленные в литературе. ИК спектр гидратированного состояния MIL-88a описан и охарактеризован в литературе. По этой причине наиболее интересно моделирование частот нормальных мод колебаний в активированном MIL-88a. Полученные теоретические данные были приведены в сравнение с ИК спектром активированной структуры, полученной при 200 °С. Перед проведением расчётов колебательных частот данная структура была геометрически оптимизирована методом DFT с использованием потенциала GGA:PBE-D3, трансляция ячейки проводилась во всех трех измерениях с группой симметрии P - 6 2 c (190).

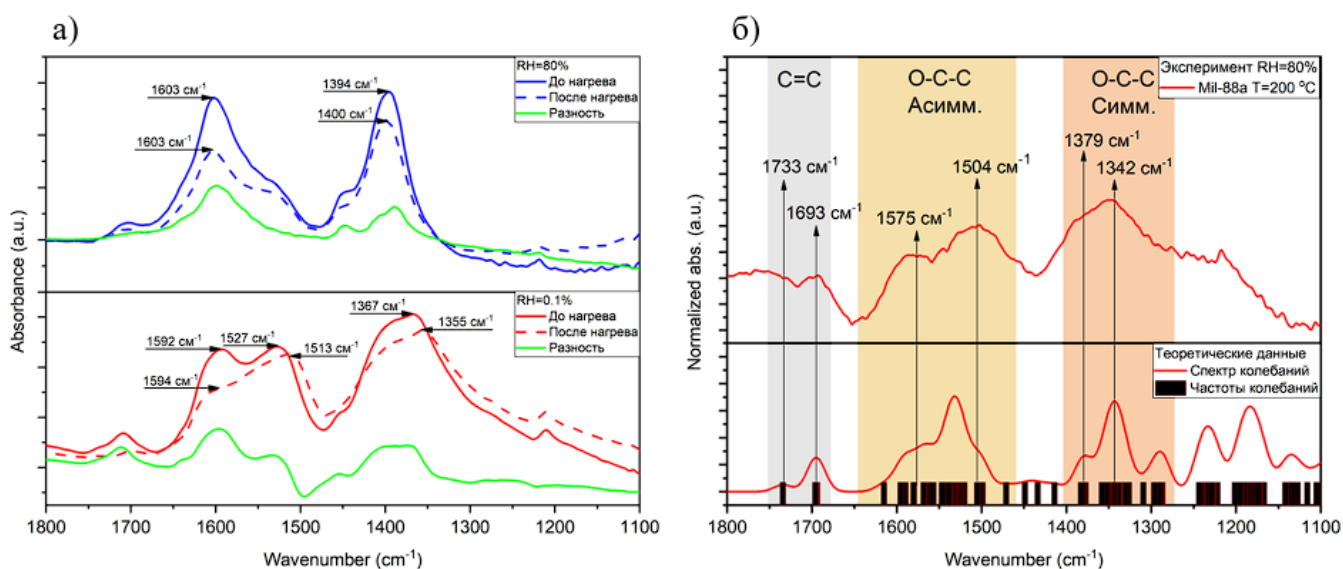


Рисунок 7 - ИК спектры MIL-88a при комнатной температуре до (сплошной) и после (прерывистый) нагрева (а), сравнение экспериментального ИК спектра активированного MIL-88a и результатов теоретического расчета (б)

Сравнение экспериментального ИК спектра, полученного для активированного состояния MIL-88a, с теоретическим расчетом (рисунок 7б) позволило определить, что область ИК спектра от 1750 см⁻¹ до 1300 см⁻¹ содержит преимущественное количество различных мод симметричных и асимметричных колебаний карбоксильной группы, находящейся в линкере МОКП. Изменение положения максимумов пиков в данной области – следствие изменения межатомных расстояний в карбоксильной группе O-C-O, а изменение интенсивностей пиков происходит из-за изменения преобладающей моды

колебаний, симметричных или асимметричных. Таким образом, процесс активации структуры MIL-88a зависит не только от температурных изменений, но и от наличия гостевых молекул воды. Отсутствие доступных для абсорбции гостевых молекул приводит к отсутствию обратимости процесса активации, в результате чего МОКП остается в «закрытом» состоянии.

4.4. Роль металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах для водородных топливных элементов

Протонно-обменные мембраны SPES были модифицированы МОКП HKUST-1 и MIL-88a. Наличие и распределение кристаллитов МОКП в мембране было оценено при помощи сканирующей электронной микроскопии. В мембране SPES@HKUST-1 были обнаружены кристаллиты HKUST-1 размером около 500 нм, в то время как в мембране SPES@MIL-88a представлены кристаллиты MIL-88a размером до 400–500 нм.

Для полученных гибридных мембран были определены значения WU% при температурах 30 °C и 60 °C, ионообменная емкость при помощи кислотно-щелочного титрования и оценена гидрофобность путем измерения контактного угла капель воды (Таблица 2). Добавление МОКП в структуру протонно-обменных мембран увеличивает данные показатели, демонстрируя, что модифицированные мембраны способны запасать и удерживать большее количество воды, что положительно сказывается на работоспособности мембран.

Таблица 2 - Характеристические параметры исходных мембран SPES и гибридных мембран SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a

	WU%		IEC ($m_{\text{equiv}} \text{H}^+ \text{g}^{-1}$)	Contact Angle (°)
	30 °C	60 °C		
SPES	24±5	31±4	1.62	80.3
SPES@HKUST-1	44±3	74±3	1.93	70.6
SPES@MIL-88a	53±3	44±4	1.88	69.4

Протонная проводимость изготовленных мембран SPES@HKUST-1, SPES@MIL-88a и чистой SPES была определена с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Эволюция протонной проводимости с температурой при относительной влажности 90% для исследуемых образцов представлена на рисунке 8. В условиях эксплуатации топливного элемента, где температура составляет 80-90 °C, проводимость SPES@HKUST-1 равна 63,7 мСм/см, в то время как для SPES@MIL-88a проводимость равна 26,2 мСм/см. Полученные значения выше, чем проводимость чистого SPES (15,8 мСм/см). Стоит отметить отсутствие классической динамики проводимости при высоких температурах для гибридных мембран, которая заключается в снижении проводимости из-за высыхания мембраны.

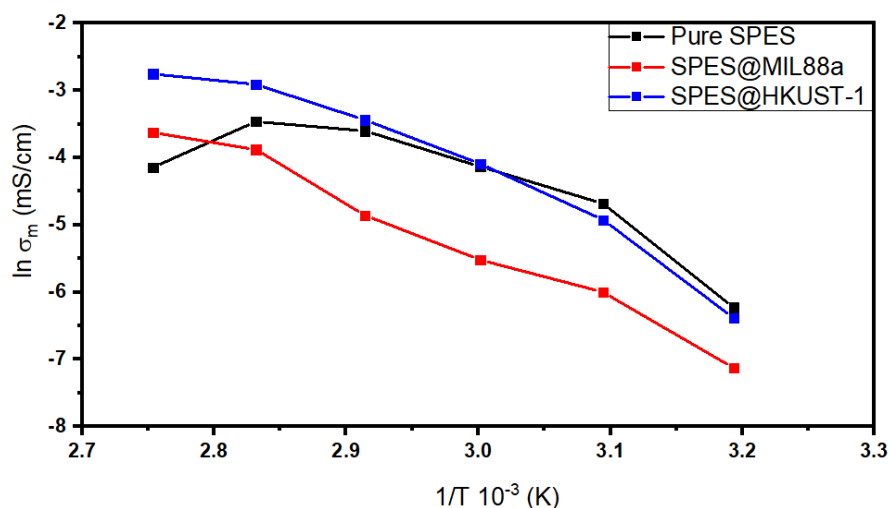


Рисунок 8 - Протонная проводимость исходной мембраны SPES и SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a с загрузкой МОК 5 мас. % в зависимости от температуры при относительной влажности 90 %

Поведение гибридных мембран в процессе работы было исследовано при помощи мембранно-электродной сборки (МЭБ). Полученные значения для гибридных мембран были приведены в сравнение с предыдущими испытаниями чистых SPES, а также с известными аналогами (Таблица 3). Проведенное исследование демонстрирует преимущество использования МОКП для

модификации протонно-обменных мембран, что увеличивает ключевые параметры не только мембран, но и топливных элементов.

Таблица 3 - Характеристические параметры исходных мембран SPES и гибридных мембран SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a при тестировании на МЭБ

Мембрана	Плотность мощности, мВт/см ²	Плотность тока, мА/см ²
SPES@HKUST-1	900	2400
SPES@MIL-88a	1040	2099
SPES	400	1100
Nafion 117	310	999
Nafion 112	729	2400

5. Заключение

В процессе исследований были рассмотрены металл-органические каркасные полимеры UiO-66, MIL-100, MIL-88a и HKUST-1, их свойства и методы взаимодействия с гостевыми молекулами.

При помощи спектроскопии рентгеновского поглощения было исследовано взаимодействие металл-органической каркасной структуры UiO-66, с молекулами ацетонитрила, было установлено, что МОКП UiO-66, в активированном состоянии абсорбирует молекулы ацетонитрила, взаимодействуя с ними при помощи активных центров циркония, при этом отсутствует обратимость изменений происходящих при активации структуры.

По результатам проведенного исследования по загрузке L-лейцином МОКП MIL-100 для биомедицинского применения, было установлено, что использование наноразмерных кристаллитов МОКП MIL-100 в качестве наноконтейнера позволяет обеспечивать релиз лекарственного средства в концентрации 17 мг/мл, а также снижает токсичность МОКП на 13%.

Взаимодействие МОКП с молекулами воды было изучено на примере МОКП MIL-88a, обладающего свойством изменения параметров кристаллической решетки при активации структуры. Динамика структуры MIL-88a в процессе активации зависит не только от температурных изменений, но и от наличия гостевых молекул воды. Отсутствие доступных для абсорбции гостевых молекул приводит к отсутствию обратимости структурных изменений в результате чего МОКП остается в «закрытом» состоянии, что подтверждается отсутствием обратной динамики пиков на ИК спектре соответствующим карбоксильным группам.

Модификация протонно-обменных мембран SPES при помощи МОКП MIL-88a и HKUST-1, позволяет увеличить водопоглощение и ионообменную емкость, тем самым увеличивая протонную проводимость, а следовательно эффективность данных протоннообменных мембран по сравнению с классическими мембранами.

Основные публикации автора по теме диссертации

A1. Using Metal-Organic Framework HKUST-1 for the Preparation of High-Conductive Hybrid Membranes Based on Multiblock Copolymers for Fuel Cells / I. Gorban, N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, A. Várez A, B. Levenfeld, C. del Río, M. Soldatov // *Polymers*. – 2023. – Т. 15, № 2. – С. 323.

A2. L-Leucine Loading and Release in MIL-100 Nanoparticles / I.E. Gorban, M.A. Soldatov, V.V. Butova, P.V. Medvedev, O.A. Burachevskaya, A. Belanova, P. Zolotukhin, A.V. Soldatov. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Т. 21, № 24. – С. 9758.

A3. Synthesis of the Metal-Organic Framework UiO-66 in the Form of Nanoparticles with a Modified Surface / V.V Butova, O.A. Burachevskaya, P.V. Medvedev, I.E. Gorban, A.A Kuzharov, D.B. Trushina, M.A. Soldatov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – Т. 15, № 5. – С. 920-926.

A4. Loading of the Model Amino Acid Leucine in UiO-66 and UiO-66-NH₂: Optimization of Metal–Organic Framework Carriers and Evaluation of Host–Guest

Interactions / V.V. Butova, O.A. Burachevskaya, M.A. Muratidi, I.I. Surzhikova, P.V. Zolotukhin, P.V. Medvedev, I.E. Gorban, A.A. Kuzharov, M.A. Soldatov // Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 60, № 8. – С. 5694-5703.

A5. The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions and room Temperature / P.V. Medvedev, V.V. Butova, M.A. Soldatov, A. Kuzharov, A. Fedorenko, S. Shapovalova, O. Burachevskaya, I.E. Gorban, A.V. Soldatov // Nanobiotechnology Reports. – 2021. – Т. 16. – С. 488-496.

A6. Analysis of the Local Atomic Structure of the MIL-88a Metal–Organic Framework by Computer Simulation Using XANES Data / P.V. Medvedev, M.A. Soldatov, V. Shapovalov, A. Tereshchenko, I.E. Gorban, A. Fedorenko, A. Soldatov // JETP Letters. – 2018. – Т. 108. – С. 318-325.

A7. Патент N 2787343 Российская Федерация МПК B01D 71/02 (2006.01), B01D 71/68 (2006.01), B01D 71/80 (2006.01), B01D 69/12 (2006.01), H01M 50/409 (2021.01). Протонно-обменная мембрана на основе металлоорганической каркасной структуры HKUST-1 : N 2022116849 : заявл. 22.06.2022 : опубликовано 09.01.2023 / Горбань И.Е.