

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель:

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

Ростов-на-Дону

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ.. | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ | 11 |
| 1.1 Металл-органический каркасный полимер UiO-66: структура, свойства, применение..... | 11 |
| 1.2 Адресная доставка лекарств при помощи металл-органического каркасного полимера MIL-100..... | 17 |
| 1.3 Металл-органический каркасный полимер MIL-88a: структура, свойства, применение..... | 22 |
| 1.4 Металл-органический каркасные полимеры в водородной энергетике..... | 25 |
| Выводы по первой главе..... | 30 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ | 33 |
| 2.1 Исследование абсорбции ацетонитрила на активных центрах цикрония в МОКП UiO-66 | 33 |
| 2.2 Исследование абсорбции и релиза L-лейцина металл-органическим каркасным полимером MIL-100..... | 35 |
| 2.3 In-situ ИК исследование динамики структуры MIL-88a в зависимости от температуры и наличия гостевых молекул..... | 38 |
| 2.4 Методы и материалы для исследования роли МОКП MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах..... | 40 |
| Выводы по второй главе..... | 44 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ..... | 47 |

| | |
|--|-----|
| 3.1 Исследование абсорбции ацетонитрила на активных центрах цикрония в МОКП UiO-66 | 47 |
| 3.2 Исследование абсорбции и релиза L-лейцина металл-органическим каркасным полимером MIL-100 | 64 |
| 3.3 In-situ ИК исследование динамики структуры MIL-88a в процессе активации | 78 |
| 3.4 Роль металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах для водородных топливных элементов | 93 |
| Выводы по третьей главе | 109 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 111 |
| Основные публикации автора по теме диссертации | 114 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 115 |

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

МОКП – Металл-органический каркасный полимер

ВТЭ – Водородный топливный элемент

МЭБ – Мембранно-электродная сборка

ТГА – термогравиметрический анализ

BDC – 1,4 - Бензолдикарбоновая кислота

FDMNES – (*англ.* finite difference method near edge spectroscopy) метод конечных разностей ближнекраевая спектроскопия

DFT – (*англ.* density functional theory) теория функционала плотности

XAS – (*англ.* X-ray absorption spectroscopy) спектроскопия рентгеновского поглощения

XANES – (*англ.* X-ray absorption fine structure) спектроскопия рентгеновского поглощения в околопороговой области

EXAFS – (*англ.* extended X-ray absorption fine structure) спектроскопия рентгеновского поглощения в протяженной области.

ВВЕДЕНИЕ

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 возникают вопросы 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 и 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 металл-органического каркасного полимера 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 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 г.);
- Международной конференции для молодых исследователей, IWSN2022, «Synchrotron radiation and smart nanomaterials» (Ростов-на-Дону, 2022 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.1 Металл-органический каркасный полимер UiO-66: структура, свойства, применение

Металлоорганические каркасные полимеры (МОКП) – это класс кристаллических материалов, в которых ионы металлов или металлические кластеры, находящиеся в узлах кристаллической решетки соединены органическими линкерами [1-4]. Большинство МОКП в зависимости от их структуры и состава могут достигать 98 Å в диаметре [5, 6] и занимать более 50 % их объема, площадь поверхности варьируется от 1000 до 10 000 м²/г [7, 8], а плотность МОКП может достигать 0,13 г/м³ [9]. Используя различные структурные элементы, а именно органические линкеры и металлические кластеры, можно варьировать не только параметры кристаллической решетки, но и изменять и наделять структуру такими свойствами, как сенсорные [10-12], адсорбционные [13-16], каталитические [17-20] и другие. В свою очередь свойства металл-органических каркасных полимеров зависят не только от их структуры, но также и от методики синтеза, и от наличия и типа гостевых молекул. Вариация свойств МОКП обеспечивает их широкий спектр применения.

Среди огромного разнообразия металл-органических координационных полимеров UiO-66 вызывает повышенный интерес за счет своей исключительной стабильности и высокой пористости [21-23]. Состав UiO-66 может быть представлен формульной единицей $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$. Он построен из ионов циркония и линкеров 1,4-бензолдикарбоксилата (BDC). Кубический каркас содержит два вида пор – октаэдрические и тетраэдрические. Ионы циркония в UiO-66 образуют кластеры $Zr_6O_4(OH)_4$, координированные 1,2- линкерами BDC. Именно

прочные ковалентные связи Zr-O и высокая связность обеспечивают исключительно стабильный каркас до 500 °С.

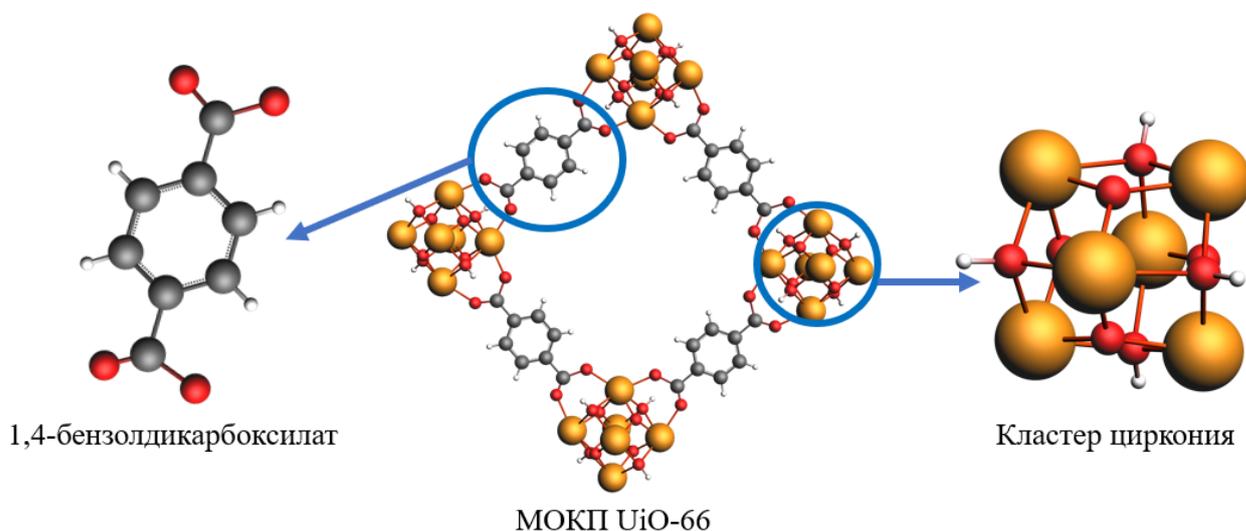


Рисунок 1 – Структура металл-органического каркасного полимера UiO-66

Различные модификации металл-органической каркасной структуры UiO-66 были описаны в научной литературе. Преимущественно они включают в себя модификацию линкера BDC. Как, например, добавление NH_2 или NO_2 - групп на линкер, что открывает возможности для взаимодействия с большим количеством биологически активных молекул. Так, UiO-66 уже был применен в качестве носителя для таких препаратов, как трамадол [24], алендронат [25], и ципрофлоксацин [26], для адресной доставки лекарств. Лекарственные препараты были введены путем пропитки предварительно синтезированного UiO-66. Линкеры с функциональными группами использовались для усиления загрузки и контроля высвобождения лекарственного средства. Кетопрофен был введен в структуру UiO-66 и его аналогов с нитро- и аминогруппами в BDC: UiO-66- NO_2 и UiO-66- NH_2 соответственно [27]. Авторы определили, что карбоксильная группа кетопрофена и линкер NH_2 -BDC образовывали водородные связи, что увеличивало загрузку лекарственного средства и снижало скорость высвобождения. Ибупрофен также содержит карбоксильную группу. UiO-66- NH_2 применяли в качестве наноносителя для контроля высвобождения лекарств [28]. UiO-66 с амино-

трифенилдикарбоксилатным линкером использовали для доставки цисплатина [29]. Авторы комбинировали его с малыми интерферирующими РНК для повышения терапевтической эффективности. Альтернативным путем введения препарата является его введение в процессе синтеза МОКП. Таким образом, лекарственные препараты действуют как модуляторы. Так, в полученном материале молекула лекарства связывается с цирконием через карбоксильную группу, а другой конец лекарства находится в поре дефекта. Этот метод был применен для введения дихлорацетата, α -циано-4-гидроксикоричной кислоты, ибупрофена и алендроната в UiO-66 [30]. Также для понимания механизма взаимодействия биоактивной молекулы с пористым носителем было исследовано взаимодействие UiO-66 и UiO-66-NH₂ с аминокислотой лейцином [31]. Лейцин содержит три возможные функциональные группы для взаимодействия с матрицей МОКП: NH₂, -COOH и -CH₃. Таким образом было исследовано влияние состава линкера, остаточного содержания растворителя и продолжительности обработки на процесс загрузки.

Стоит обратить внимание также на кластер циркония в структуре UiO-66. Атомы циркония в количестве 6 штук соединены между собой мостиковыми атомами кислорода в количестве 8 штук, четыре из которых представляют собой μ_3 -ОН группы, а другие являются μ_3 -О. Группы μ_3 -ОН придают кислотные свойства каркасу UiO-66 и могут выступать в качестве активных центров со свойствами кислоты Льюиса. То есть могут являться акцептором электронной пары и таким образом принимать пару электронов соединения-донора на незаполненную орбиталь с образованием соединения-аддукта. Нагрев и дегазация материала приводят к процессу отщепления двух молекул воды, и кластеры циркония сохраняют только шесть μ_3 -О, в соответствии с формульной единицей Zr₆O₆(BDC)₆. Ионы циркония в каркасе UiO-66 могли бы быть активными центрами как кислоты Брэнстеда. То есть образовывать сопряженное основание посредством обмена протоном (катионом водорода). Данная особенность открывает возможности не только для дополнительной или смешанной функционализации

металл-органической каркасной структуры UiO-66, но и для использования данного материала в качестве катализатора.

Однако для успешного применения данного материала в области катализа кроме стабильного каркаса необходимо наличие в нем активных центров. Для создания в каркасе UiO-66 валентно-ненасыщенные центры циркония традиционно используют метод координационных модуляторов [32-37]. Однако важно не только обеспечить формирование активных центров в каркасе UiO-66, но и сделать их доступными для молекул-гостей. В ряде работ было показано, что остатки модуляторов остаются связанными с циркониевыми центрами и не могут быть удалены в ходе стандартной процедуры пост-синтетической обработки [33, 38-41]. В этом случае, хотя каркас UiO-66 содержит потенциально активные циркониевые центры, они не доступны, а значит, в каталитических реакциях участвовать не могут. Так, исследования, направленные на изучение способов создания и доступности активных центров в UiO-66, необходимы для успешного применения данного материала в области катализа. Доступность активных центров циркония можно проверить при помощи молекул-зондов, которыми могут являться CO и CD₃N. Эволюция кислотных центров UiO-66 была исследована при помощи In-Situ ИК спектроскопии [42].

В рамках данного исследования были получены ИК спектры МОКП UiO-66 в различных состояниях. В процессе активации металл-органического каркасного полимера UiO-66 физисорбированная вода покидает образец, что соответствует снижению интенсивности пика на 3227 см⁻¹, а кластер циркония, находящийся в узлах кристаллической решетки UiO-66, теряет 4 атома водорода и 2 атома кислорода, в результате чего происходит деформация кластера [43]. После активации образец был регидратирован, то есть насыщен молекулами воды для возвращения кластера циркония в исходное состояние, а затем вакуумирован без нагрева, что позволило избавиться от молекул воды с поверхности образца и атмосферы для чистоты дальнейших измерений. На вакуумированный образец был напущен ацетонитрил, который связывался с μ₃-ОН группами, расположенными на

кластере циркония. В последствии образец был вновь подвержен процессу активации, в ходе которого и измерялись ИК спектры (Рисунок 2а).

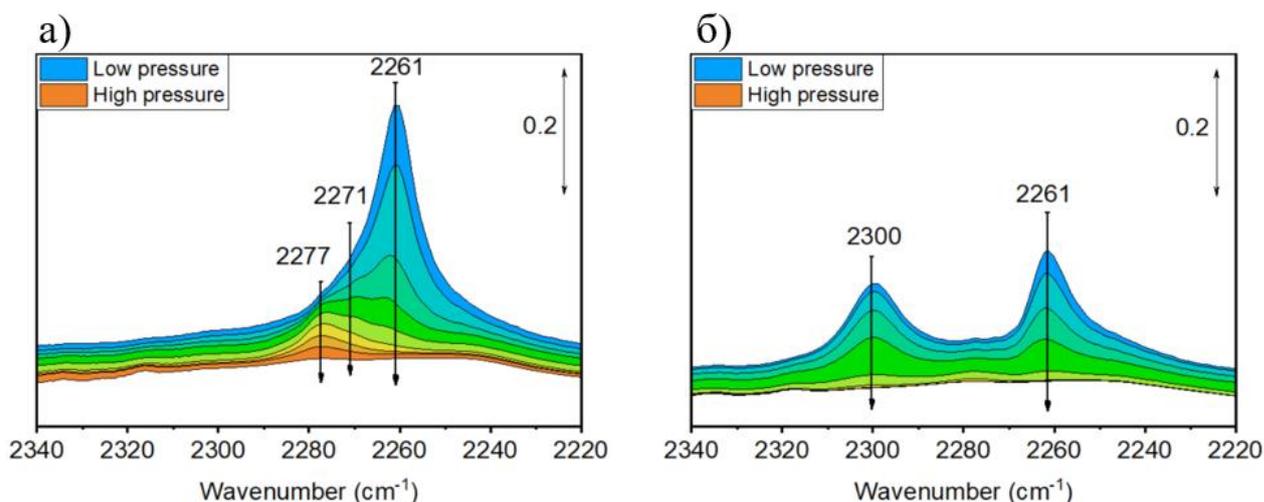


Рисунок 2 - ИК спектр МОКП UiO-66 в процессе активации после напуска ацетонитрила на гидратированный образец – а и на активированный образец - б

В результате активации можно идентифицировать снижение интенсивности пиков на 2261, 2277 и 2271 cm^{-1} (Рисунок 2а). Снижение интенсивности пиков на 2261 и 2271 cm^{-1} соответствует покиданию молекулами ацетонитрила пор UiO-66, в то время как пик на 2277 cm^{-1} соответствует разрыву связи ацетонитрила с $\mu\text{-OH}$ группами. Затем образец был вновь активирован, в ходе чего кластер циркония терял 4 атома водорода и два атома кислорода, и на активированный образец напускался ацетонитрил. В ходе данного процесса ацетонитрил связывается с активными центрами циркония. Полученный образец снова подвергался процессу активации (нагрев до 250 °С и вакуумирование до 5.5×10^{-5} Бар), и измерялись ИК спектры, представленные на рисунке 2б. В ходе данных измерений можно заметить снижение интенсивностей на 2300 и 2261 cm^{-1} . Пик на 2261 cm^{-1} , также как и прошлый раз, соответствует покиданию молекулами ацетонитрила пор металл-органической каркасной структуры, в то время как пик на 2300 cm^{-1} соответствует разрыву связи ацетонитрила с активными центрами циркония. Можно отметить

полное отсутствие пика на 2277 см^{-1} , что говорит об отсутствии связи ацетонитрила с $\mu\text{-OH}$ по причине их отсутствия в кластере циркония после процесса активации.

Данный метод хорошо демонстрирует динамику химических связей, наличие молекул зондов и дает представление о взаимодействии МОКП с гостевыми молекулами. Однако, как данное взаимодействие влияет на саму структуру и окружение циркония – остается открытым вопросом, решение которого лежит в направлении исследований методом спектроскопии рентгеновского поглощения.

Исследование изменений электронной структуры и ближайшего окружения циркония в процессе активации металл-органической каркасной структуры UiO-66 было проведено при помощи XANES и EXAFS спектроскопии [43]. Как было отмечено, при активации UiO-66 кластер циркония покидают 2 атома кислорода и 4 атома водорода (Рисунок 3), что приводит к изменению электронной структуры вблизи атомов циркония, так как снижается число атомов в первой координационной сфере. Также наблюдается деформация-искажение самого кластера циркония, что следует из изменений дистанций до координационных сфер, обозреваемых на спектрах EXAFS. Процесс активации является обратимым, и при повторном контакте с влажной средой кластер циркония возвращается в исходное состояние.



Рисунок 3 - Изменения, происходящие в кластере циркония в процессе активации металл-органической каркасной структуры UiO-66

Изучение процесса взаимодействия молекул ацетонитрила и металл-органической каркасной структуры UiO-66 при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония позволит подтвердить результаты исследования, проведенного с использованием инфракрасной спектроскопии *in situ*, а также разработать методику анализа активных центров и деформаций в металлических кластерах, расположенных в узлах металл-органических каркасных полимеров.

1.2 Адресная доставка лекарств при помощи металл-органического каркасного полимера MIL-100

Существует большое количество металл-органических каркасных полимеров, имеющих потенциальное биологическое применение в качестве наноконтейнеров для доставки действующих веществ. Адресная доставка лекарств с помощью МОКП может осуществляться двумя способами [44, 45]. Первый основан на разложении МОКП, состоящих из биологически активных структурных элементов [46, 47]. Примером является металл-органическая каркасная структура BioMIL-5 [48], состоящая из азелаиновой кислоты в качестве линкера (Рисунок 4), соединяющей ионы цинка в трехмерный, орторомбический пористый каркас.

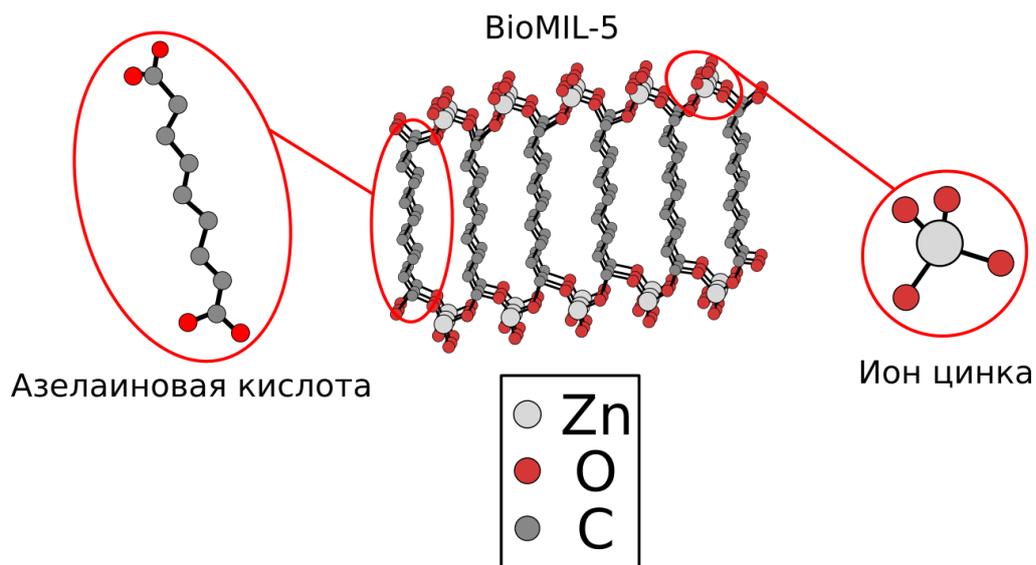


Рисунок 4 - Структура и состав биологически активного металл-органического каркасного полимера BioMIL-5

Данная структура обладает маленьким размером пор для того, чтобы запастись какой-либо биологически активный препарат в себе, однако BioMIL-5 уже является биологически активным, цинк и азелаиновая кислота на данный момент используются в медицине и косметологии для лечения и профилактики кожных заболеваний[49]. Так, BioMIL-5, попадая в биологическую среду путем, например, нанесения на кожу, может постепенно разлагаться на составляющие и оказывать действие на поражённые участки [50, 51].

Второй подход доставки лекарственных средств основан на хранении биологически активных веществ в порах МОКП с последующим их высвобождением [52-55]. Одним из примеров данного подхода является металл-органический каркасный полимер UiO-66, методика и преимущества использования которого были подробно описаны ранее. В данном случае свойства и параметры выбранных МОКП могут обеспечить пролонгированное и контролируемое действие лекарственного препарата. Для этого необходимо не только поместить лекарственные препараты в поры МОКП с учетом особенностей как биологически активной молекулы, так и свойств и параметров МОКП, но и разработать методику десорбции лекарственных средств из пор.

Одним из многофункциональных материалов для медицинского применения является металлоорганический каркасные полимер MIL-100, который состоит из кластеров железа, связанных тримезиновой кислотой (Рисунок 5).

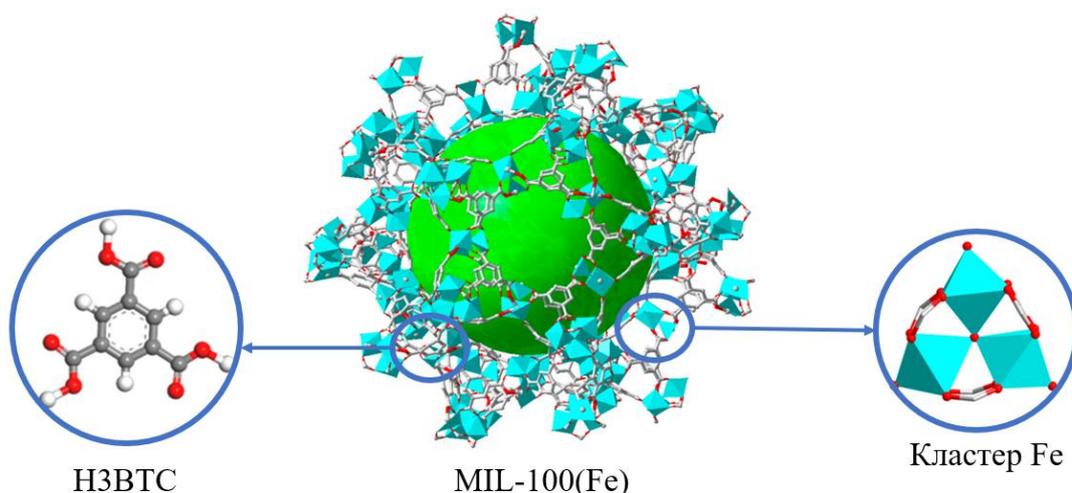


Рисунок 5 - Структура и состав металл-органического каркасного полимера MIL-100

Благодаря большой площади поверхности и большому размеру пор, он может использоваться в различных областях, но, что более важно, его состав и структура делают его биологически нейтральным. Применение этого материала зависит от метода синтеза и его параметров, которые могут повлиять на свойства MIL-100. Синтез этой структуры был впервые описан в 2007 году Патрисией Оркахада и другими [56]. Синтез, описанный в статье, включает металлическое железо, тримезиновую кислоту, которые являются основными компонентами MIL-100, а также азотную и плавиковую кислоты. Все компоненты смеси выдерживались в автоклаве при температуре 200°C в течение 24 часов. Также в статье представлено описание геометрической структуры полученного вещества и анализ размера пор. MIL-100 — уникальный материал, поскольку он имеет два типа размеров пор (5,5 и 8,6 ангстрем) [57, 58], что дает больше возможностей для дополнительной модификации. Тем не менее, из-за использования сильных кислот этот метод не является экологически чистым, а его крупномасштабное производство может быть вредным. Эта проблема была решена в 2012 году группой французских ученых, и их выводы были опубликованы Альфонсо Гарсиа Маркесом [59]. В статье представлена информация о зеленом методе синтеза MIL-100 на основе железа, а также MIL-100 на основе хрома и алюминия. Основными особенностями этого

метода, в отличие от вышеперечисленных, являются использование СВЧ-излучения, что позволяет сократить время синтеза с 24 часов до 6-10 минут. Чтобы этот метод был «зеленым», азотная и плавиковая кислоты не использовались, а металлическое железо было заменено хлоридом железа.

Применение MIL-100 зависит от металлов, на которых он основан. Таким образом, заменив отработанный хлорид железа солью другого элемента, можно синтезировать MIL-100 на основе этого металла. MIL-100 рекомендован как перспективный материал для медицинского применения. Для подтверждения этого факта Т. Симон-Ярза в 2016 г. провел исследования поведения наночастиц MIL-100 *in vivo* [60]. Наночастицы MIL-100 были синтезированы «зеленым» и биосовместимым гидротермальным методом с использованием микроволнового излучения, как описано выше. Это исследование позволило определить, что при удалении наночастиц MIL-100 из кровотока они накапливаются в печени и постепенно выводятся из организма. Таким образом, для эффективной и безопасной доставки лекарств с помощью MOF необходимо модифицировать MIL-100 с помощью ориентационных молекул. Однако, также необходимо решить проблему размещения лекарств внутри пор MIL-100. Эта задача была частично решена группой ученых из Тегерана, а результаты были опубликованы Сейедом Дариушем Тагерзаде [61]. Авторы загрузили биологически активный моногидрат доксициклина (ДОКС) и гидрохлорид тетрациклина в поры МОКП. Загрузка препарата осуществлялась путем постсинтетического обмена путем растворения препарата в растворе этанола и смешивания его с активированным МОКП. Доксициклина моногидрат и тетрациклина гидрохлорид являются сильными антибиотиками, применяемыми для лечения инфекционно-воспалительных заболеваний и обладающими бактериостатическим действием в отношении большого числа бактерий. Это исследование демонстрирует, что использование MIL-100 в качестве носителя лекарственного средства увеличивает количество высвобождаемого лекарственного средства на 25% по сравнению с традиционными методами.

Таким образом, высокая гибкость структуры и морфологии MIL-100, высокая пористость и возможность хранения лекарственных средств с улучшенным высвобождением, делают МОКП MIL-100 перспективным для создания биологически активного комплексного композита. Исследования, направленные на изучение процесса абсорбции и релиза гостевых молекул, позволят определить механизмы расположения молекул внутри пор MIL-100 и то, как может происходить релиз лекарственных средств. Для этой цели необходимо использовать модельную молекулу, на роль которой подходит L-лейцин [31]. Благодаря наличию карбоксильных, метоксигрупп и аминоксигрупп в структуре лейцина, он может выступать в качестве модельной молекулы для изучения механизмов адсорбции и десорбции гостевых молекул в металл-органическом полимерном каркасе MIL-100.

L-лейцин также обладает биологически активными свойствами [62-64], среди которых регулирование метаболизма липида и белков, синтез белка, где он выступает в качестве строительного блока, и активация мишени сигнального пути рапамицина (mTOR) у млекопитающих, что приводит к усилению клеточного дыхания и распределения энергии [65]. Гипоксическая передача сигналов через эти пути рапамицина приводит к изменениям в экспрессии генов, модуляции роста опухоли и к другим эффектам [66]. L-лейцин также может выступать в качестве триггера для mTOR, обеспечивая ему роль в сигнальном пути PI3K/Akt. Таким образом, L-лейцин может являться важным биологически активным материалом, но его биомедицинское применение недооценено. Возможно, использование МОКП MIL-100 станет эффективным методом доставки L-лейцина в организм, обеспечивая пролонгированное и контролируемое высвобождение. Исследование и создание методов загрузки и высвобождения L-лейцина из металл-органической каркасной структуры может стать новым словом в области косметологии, а также в медицине, направленной на профилактику и замедление старения.

1.3 Металл-органический каркасный полимер MIL-88a: структура, свойства, применение

Анализ научных исследований, посвященных взаимодействию МОКП с различными гостевыми молекулами, привел к тому, что на свойства МОКП влияют не только сложные молекулы, но и наличие и динамика молекул воды [67-71]. Подтверждающим примером этого является металл-органический каркасный полимер MIL-88a.

MIL-88a – кристаллический материал, входящий в класс МОКП, состоящий из фумаровой кислоты, соединяющей между собой тримеры железа в пористый орторомбический каркас [72-75]. Уникальное свойство MIL-88a заключается в его способности изменять параметры кристаллической решетки и размер пор в зависимости от температуры и наличия гостевых молекул воды (рисунок 6). При комнатной температуре поры MIL-88a находятся в заполненном водой открытом состоянии. При повышении температуры изменяются параметры кристаллической решетки и уменьшается диаметр пор с 13,6 Å до 10,4 Å, что, в свою очередь, высвобождает молекулы-гости из пор структур. Этот процесс обратим, и при охлаждении диаметр пор увеличивается, поглощая вещества из окружающей атмосферы. Динамика кристаллической структуры во время активации открывает для MIL-88a возможное применение в областях фильтрации жидкостей и газов [76, 77], катализа [78, 79], медицины [80] и другие [81-84].

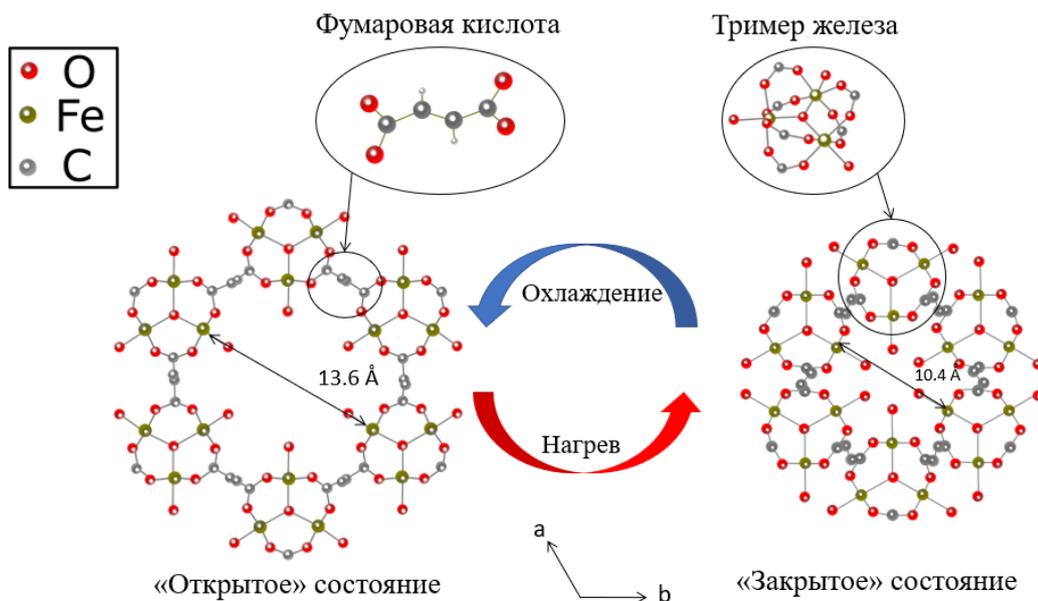


Рисунок 6 – Структура металл-органического каркасного полимера MIL-88a

Более глубокое погружение в динамику структуры в процессе активации MIL-88a и его исследование позволит выработать методики применения данного материала для решения актуальных задач. В научной литературе большое внимание уделялось изменению структурных параметров и морфологии обозреваемого металл-органического каркасного полимера. Кристаллическая структура и ее динамика была исследована при помощи измерения дифрактограм материала в процессе его нагрева до 200 °С [85]. В ходе данной работы было установлено, что структура синтезированного материала демонстрирует необычную «гибкость» при сушке и адсорбции молекул полярного растворителя. Дифрактограмма порошка MIL-88a высушенного при 423 К, т. е. свободной от внекаркасной воды и молекул органического растворителя, значительно отличается от исходной. Кроме того, четыре твердых вещества, образующиеся в результате последующей адсорбции различных полярных растворителей (H₂O, CH₃OH, C₂H₅-OH и C₄H₉OH) в высушенном MIL-88, отличаются от исходной высушенной формы. Во всех случаях поглощение является быстрым и полностью обратимым. Все структуры имеют одинаковую структуру (гексагональную) и группу симметрии (P-62c) как и исходный MIL-88. Это, очевидно, говорит о том,

что топология каркаса сохраняется, хотя и подвергается очень большому эффекту набухания. Сушка приводит к удалению гостевых молекул и переходу к «закрытой» форме главным образом за счет уменьшения параметров кристаллической решетки, тогда как гидратация дает наиболее «открытую» форму, в результате чего объем клетки увеличивается на ~85% от сжатой (1135 \AA^3) до открытой формы MIL-88 (2110 \AA^3). Термодифрактометрия демонстрирует непрерывную эволюцию дифракционных пиков, что указывает на то, что процесс является не реконструктивным, а только смещающим. Таким образом, если бы происходящие изменения приводили к разрыву связи, рентгенограммы демонстрировали бы сосуществование двух фаз в определенном диапазоне температур. Модель структуры MIL-88a в гидратированной форме была создана на основе экспериментальных данных, и уточнена на основе экспериментальных данных дифрактометрии. Модель активированной «закрытой» структуры MIL-88a была создана путем создания гидростатического давления на структуру, чтобы обеспечить удлинение или сжатие кристаллической структуры вдоль определенных осей ячейки во время минимизации энергии. Поэтому гидростатическое давление прикладывается анизотропно. Это давление выбиралось положительным, когда требовалось сжатие вдоль оси ячейки, или отрицательным в случае удлинения. Модель MIL-88 последовательно была минимизирована по энергии; т. е. анизотропное гидростатическое давление регулировалось на каждом этапе минимизации до тех пор, пока параметры моделируемой ячейки не будут соответствовать экспериментальным данным дифракции. Достоверность моделированной структуры была подтверждена при помощи экспериментальных данных дифракции, где теоретическая модель использовалась в качестве стартовой модели для уточнения дифракционной картины по Ритвельду.

Изменение локальной атомной структуры вблизи К-края атомов железа в MIL-88a в процессе активации было исследовано в [86]. Сравнение экспериментальных спектров XANES с теоретическими спектрами для

структурных моделей показало, что очищенный после гидротермального синтеза и высушенный при 60°C образец состоит из кристаллов со структурой ядро-оболочка. Ядро, составляющее 74 об. % всего образца, содержит гидратированную форму MIL-88a, тогда как оболочка имеет активированную форму. Активация такого материала при 150°C в течение 1 ч при пониженном давлении приводит лишь к незначительным изменениям интенсивности края поглощения, так как оболочка препятствует испарению воды из ядра кристаллитов. При этом не происходит химического сдвига и не изменяется форма ребра, что указывает на то, что локальное окружение и степень окисления железа при активации не меняются.

Абсорбция и десорбция гостевых молекул воды в структуре MIL-88a можно также проследить при помощи ИК спектроскопии. Измерение инфракрасных спектров в процессе активации структуры позволит углубиться в изучении происходящих изменений и развитии применения данного материала. Высокая плотность упаковки для молекул воды в порах МОКП MIL-88a и исследование динамики химических связей может открыть потенциальное применение данного материала в качестве модификатора для протонно-обменных мембран в водородных топливных элементах, увеличивая их водопоглощение, а также эффективность.

1.4 Металл-органический каркасные полимеры в водородной энергетике

Электрохимические источники энергии на данный момент являются одним из приоритетных направлений развития. Водородные топливные элементы — это перспективное решение для снижения уровня загрязнения от выбросов углекислого газа, происходящего при использовании ископаемого топлива. Согласно информации, предоставляемой международным энергетическим агентством, декарбонизация мировой энергетической системы происходит в следующих направлениях: более широкое использование возобновляемых источников энергии, повышение их энергоэффективности, развитие водородной энергетики и использование водородного топлива. Данные направления развития связаны с созданием и применением новых наноструктурированных материалов,

таких как металлоорганические каркасы, наночастицы и углеродные структуры [87-92]. Водородные топливные элементы (ВТЭ) – это устройства для выработки электроэнергии с использованием водорода, имеющие широкий спектр различных приложений от стационарных источников электроэнергии до транспорта и даже портативных устройств [90, 93, 94]. Они используют химическую энергию топлива для получения электроэнергии, а на выходе получается тепло и вода, благодаря чему водородные топливные элементы отличаются высокой степенью экологической безопасности, поэтому их более широкое использование ведет к уменьшению загрязнения окружающей среды и снижает парниковый эффект.

Существует несколько типов топливных элементов. Одним из наиболее перспективных типов являются топливные элементы с протоннообменной мембраной. Структура водородного топливного элемента состоит из двух электродов (катода и анода), между которыми размещен протонно-обменный электролит, мембрана [95, 96]. Мембраны обеспечивают перенос протонов между электродами, изолируют электроны и диссоциируют газовые реагенты [97]. Протонно-обменная мембрана должна обладать высокой протонной проводимостью, иметь механическую и химическую стабильность. Протон обменные мембраны преимущественно обеспечивают перенос протона механизмом Гроттуса, где передача иона водорода осуществляется по цепочке связанных водородными связями молекул воды «эстафетным» методом. По данной причине, уровень гидратации мембраны (то, насколько много она может поглощать молекул воды) оказывает прямое влияние на ее протонную проводимость. Во время работы топливного элемента он выделяет тепло, в процессе чего мембрана может высохнуть. Чтобы этого избежать, необходимо, чтобы испарение воды происходило с той же или меньшей скоростью, что и ее образование. Высыхание мембраны приводит к увеличению ее сопротивления и снижению ее механической и химической стабильности.

В настоящее время в топливных элементах с протон-обменной мембраной наиболее часто используется мембрана Nafion, разработанная компанией DuPont в

начале 1970-х годов. Синтез этой мембраны разработан на основе перфторсульфоновой кислоты, NAFION обладает ионной проводимостью и химической стойкостью [98], однако также имеет ряд минусов. Например, данная мембрана имеет невысокую термическую и механическую прочность, а также обладает высокой стоимостью и кислородной проницаемостью [99, 100].

Недостатки существующих электролитов обуславливают необходимость поиска новых электролитных материалов на основе различных типов полимерных цепей [95], таких как сульфированные полиэфиркетоны (SPEEK) [101, 102], сульфированные полиэфирсульфоны (SPES) [103] или сульфированные полиимиды (SPS) [104, 105], которые отличаются низкой стоимостью, высокой химической и термической стабильностью [106]. Полисульфоны (PSU) обладают высокой химической стабильностью, а также устойчивы к высоким температурам и механическим воздействиям [107], но их ионная проводимость в условиях низкой влажности ниже, чем у Nafion. В частности, высоко сульфированные полисульфоны имеют высокую способность к поглощению воды, что может приводить к изменению размеров материала и снижению стабильности. Использование мультиблочных сополимеров для создания протонно-обменных мембран может считаться эффективной стратегией для получения высокосульфированных сополимеров с улучшенными проводящими свойствами, что позволяет сохранить стабильность размеров материала [108]. Модификация мембран на основе мультиблочных сополимеров при помощи неорганических добавок, например МОКП [109, 110], позволит увеличить протонную проводимость при высоких температурах, что в свою очередь позволит конкурировать с Nafion®.

Гибридные мембраны на основе металл-органических каркасных полимеров [111, 112] могут быть хорошим решением для создания полимерных электролитов. Металл-органические каркасные структуры имеют большую удельную площадь поверхности и крупные поры, что позволяет им увеличивать количество

запасаемой в мембране воды и, таким образом, повышать протонную проводимость.

Уже предпринимались попытки использовать структуру МОКП для модификации протонно-обменных мембран Nafion® [113]. В данной статье описывается создание гибридной мембраны на основе сульфатированного Zr-MOF, суперкислотой (SZM) и Nafion. Производительность топливного элемента с этой мембраной при низкой относительной влажности превосходит показатели топливного элемента с мембраной Nafion. Кислотные Бренстедовские центры в структуре SZM удерживают большее количество молекул воды, способствуя протонному переносу при низкой влажности. Вследствие этого, водоудерживающая способность и протонная проводимость гибридной мембраны были улучшены по сравнению с коммерчески доступными мембранами типа Nafion.

Использовались и другие структуры, например UiO-66 (цирконий 1,4-дикарбоксибензол МОКП). Загруженный ионными жидкостями гидросульфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BIm.HSO_4), гидросульфат 1-бутилимидазола (BIm.HSO_4) и гидросульфат пропансульфона 3-триэтиламмония (ТЭА-PCO₄) вводили в полимер SPEEK в различных концентрациях [114]. Проведенное исследование продемонстрировало, что концентрация ионной жидкости влияет на морфологию, термическую и химическую стабильность полимера. Наилучшие показатели протонной проводимости были достигнуты при 7.5 мас. % UiO-66 в SPEEK. Таким образом, это соотношение масс является оптимальным для инкапсуляции ионных жидкостей. Более высокие концентрации ионной жидкости формируют агломераты, снижающие ионную проводимость. В соответствии с результатами данного исследования, UiO-66 с ТЭА-PCO₄ в качестве инкапсулированной ионной жидкости является перспективным материалом для применения в технологиях альтернативной энергетики.

Большинство металл-органических полимеров (МОКП) представляют собой кристаллические материалы, которые сложно использовать в пленкообразующих материалах. Например, МОКП UiO-66-NH₂ путем постсинтетической

модификации был внедрен в полибензимидазоловый полимер арилового эфира [115]. Оригинальные мембраны, включающие нанонаполнители ОРВИ и МОКП, были модифицированы фосфорной кислотой с целью создания PEM. Применение термостабильного и гигроскопичного UiO-66 способствовало повышению протонной проводимости и водоудерживающей способности, а также обеспечило повышенную устойчивость гибридной мембраны к окислению по сравнению с исходным ОРВИ полимером.

Еще одним наиболее интересным материалом для модификации протонно-обменных мембран является МОКП HKUST-1 – нанопористая кристаллическая структура, состоящая из линкеров 1,3,5-бензолтрикарбоксилата (BTC) и кластеров меди (Cu II) [116].

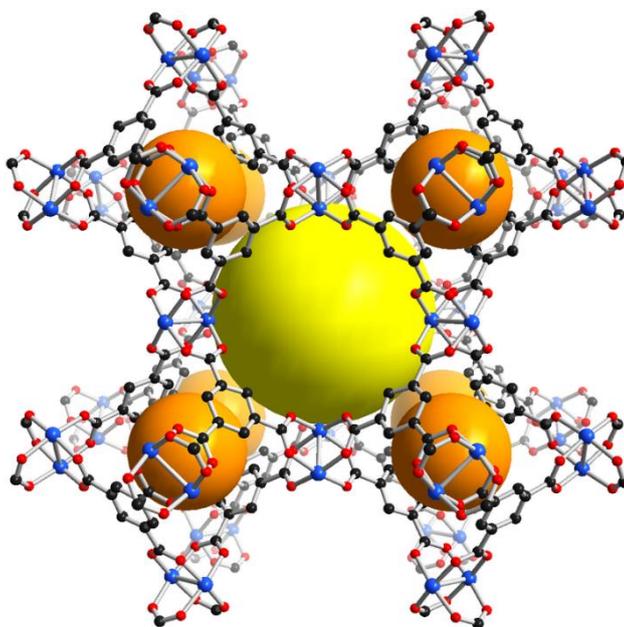


Рисунок 7 - Структура металл-органического каркасного полимера HKUST-1

HKUST-1 ранее использовался для модификации Nafion® [117]. Созданная мембрана HKUST-1/Nafion демонстрировала более высокие значения протонной проводимости и ионообменной емкости (IEC). Но недостатки Nafion, такие, как плохая термомеханическая стабильность и высокая кислородопроницаемость, сказываются на прочности мембран, в результате чего в реальных устройствах эта

мембрана подвержена деградации. Альтернативой этому может быть использование мультиблок-сополимеров, таких как сополимер на основе сульфированного полисульфона и полифенилсульфонов, которые проявляют высокую термическую стабильность при высоких температурах (80 °C) [108].

Таким образом, металл-органические каркасные полимеры могут являться одним из наиболее перспективных модификаторов водородных топливных элементов. Объединение МОКП, обладающих свойствами запасаения и взаимодействия с молекулами воды, могут улучшить ключевые показатели протонно-обменных мембран и водородных топливных элементов, расширяя их область применения. Одними из наиболее перспективных полимерных материалов, способных составить конкуренцию хорошо известным Nafion, являются сополимеры полисульфона и полифенилсульфона. Преимущество данных материалов над используемыми в данный момент Nafion было описано в исследованиях, проведенных группой из университета им. Карлоса 3 в Мадриде [108]. Но увеличить водопоглощение, а следовательно, и свойства данных мембран могут позволить металл-органические каркасные полимеры, например, MIL-88a или HKUST-1. Первый материал благодаря своему уникальному свойству может не только увеличить количество запасаемых молекул воды, но и обеспечить «самоувлажнение» мембраны при рабочих температурах топливной ячейки, а МОКП HKUST-1 уже ранее применялся для модификации мембран Nafion, и благодаря своей высокой пористости и удельной площади поверхности может быть перспективен и для модификации сополимеров.

Выводы по первой главе

1. Металл-органический каркасный полимер UiO-66 может быть использован в качестве наноконтейнера для адресной доставки биологически активных веществ. В процессе активации, а именно нагрева и вакуумирования, данного МОКП в кластере циркония в составе UiO-66 освобождаются активные

центры вблизи атомов циркония, которые могут взаимодействовать с биологически активными веществами. Доступность активных центров UiO-66, возникающих в процессе активации, была проверена при помощи осаждения модельных гостевых молекул ацетонитрила. Изучение процесса взаимодействия молекул ацетонитрила и металл-органической каркасной структуры UiO-66 при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи K-края циркония позволит подтвердить результаты исследования, проведенного с использованием инфракрасной спектроскопии *in situ*, а также разработать методику анализа активных центров и деформаций в металлических кластерах, расположенных в узлах металл-органических каркасных полимеров.

2. Металлорганический каркасный полимер MIL-100 обладает высокой гибкостью структуры и морфологии, высокой пористостью и возможностью хранения лекарственных средств с улучшенным высвобождением, что делает MIL-100 перспективным для создания биологически активного комплексного композита. Исследования, направленные на изучение процесса абсорбции и релиза гостевых молекул, позволят определить механизмы расположения молекул внутри пор MIL-100 и то, как может происходить релиз лекарственных средств. Для этой цели может быть использован L-лейцин, который не только благодаря наличию амино- метокси- и карбоксильных групп может выступать в качестве модельной молекулы, но и является биологически активным веществом, широко используемым в медицине.
3. Металлорганический каркасный полимер MIL-88a является отличным кандидатом для анализа взаимодействия МОКП с гостевыми молекулами воды. MIL-88a в процессе активации (нагрева), изменяет параметры своей кристаллической решетки, в результате чего изменяется диаметр пор и происходит десорбция запасенных гостевых молекул. Исследования данного свойства при помощи ИК-спектроскопии позволит углубиться в изучении происходящих изменений и развитии применения данного материала.

4. Возможность металлоорганических каркасных полимеров запасать и десорбировать гостевые молекулы воды может найти применение в области водородной энергетики. Протонно-обменные мембраны в составе водородных топливных элементов выполняют роль электролита и переносят протоны между электродами. Чем выше протонная проводимость мембран, тем выше эффективность топливного элемента. Перенос протонов в мембране осуществляется посредством механизма Гроттуса, следовательно, чем больше молекул воды поглотит мембрана, тем лучше будет ее показатель проводимости. Металлоорганические каркасные полимеры благодаря своей пористости и высокой удельной площади поверхности могут выступать в качестве модификаторов протонно-обменных мембран, увеличивая характеристические показатели топливных элементов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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

Исследование процесса абсорбции молекулы ацетонитрила было проведено при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS. Синтез металл-органического каркасного полимера UiO-66 осуществлялся сольво-термальным методом. Хлорид циркония растворяли в диметилформамиде при перемешивании, добавляли деионизированную воду. Затем вносили бензойную кислоту в качестве модулятора. Далее добавляли 1,4-бензолдикарбоновую кислоту в качестве линкера до полного растворения. Полученная смесь была помещена в закрытый крышкой бюкс и в предварительно нагретый шкаф до 120 градусов Цельсия. Данная температура удерживалась в течение 24 часов, затем смесь была охлаждена до комнатной температуры. Результат синтеза был центрифугирован и залит новым диметилформамидом для удаления непрореагировавших компонентов и был оставлен перемешиваться на магнитной мешалке на 24 часа. Следующий этап очистки заключался в отделении осадка от растворителя, и последующем диспергировании в метаноле в течение 5 часов при кипении метанола. По окончании времени остужали осадок и растворитель до комнатной температуры, и промывали полученный материал 1 раз метанолом центрифугированием. Сушили в шкафу при 60 градусах Цельсия 24 часа.

Спектры XANES и EXAFS 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 (Рисунок 8).

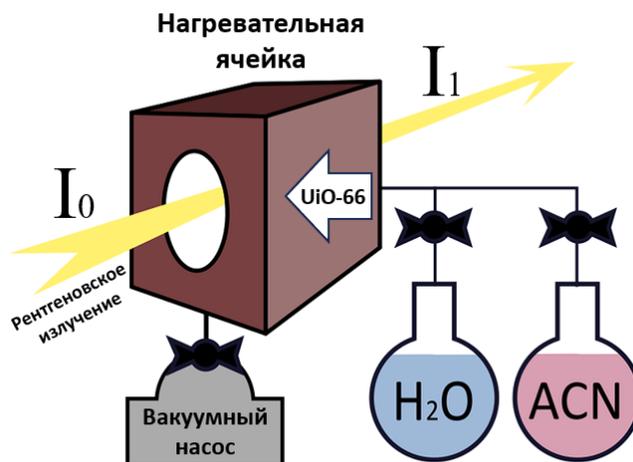


Рисунок 8 - Схема экспериментальной установки для in-situ измерений спектров рентгеновского поглощения на источнике СИ Сибирь 2

Металл-органическая каркасная структура UiO-66 была спрессована в тонкую таблетку и помещена в образцедержатель в измерительной ячейке. План эксперимента был создан на основе проведенного эксперимента с использованием ИК спектроскопии описанного в предыдущей главе и таким образом проводился, следуя следующим шагам:

- 1) Измерительная ячейка была вакуумирована до давления в 5.5×10^{-5} Бар и нагрета до температуры $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для проведения активации структуры UiO-66.
- 2) Измерительная ячейка была охлаждена до температуры, близкой к комнатной, и затем в нее были напущены пары воды для обеспечения полной очистки от находящихся внутри растворителей.
- 3) Затем ячейка снова была вакуумирована до давления 5.5×10^{-5} Бар.
- 4) В измерительную ячейку были напущены пары ацетонитрила, чтобы свободные позиции активных центров циркония были заняты молекулами ацетонитрила.
- 5) Измерительная ячейка была вновь вакуумирована и нагрета до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для создания активных центров и очистки от ацетонитрила.

- б) Образец был охлажден до температуры, близкой к комнатной, при давлении 5.5×10^{-5} Бар, и затем в измерительную ячейку был снова напущен ацетонитрил.

В каждой ключевой точке эксперименты были проведены измерения спектров XANES и EXAFS. Все полученные данные были откалиброваны и нормализованы при помощи аппаратного комплекса «Demeter».

Представленный план эксперимента обусловлен проведенным ранее исследованием динамики химических связей в образце UiO-66 в ходе его активации и осаждения на него молекул воды или ацетонитрила [42].

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

Исследование, направленное на изучение методов загрузки L-лейцина и его релиза металл-органической каркасной структурой MIL-100 для дальнейшего медицинского применения в качестве наноконтейнера, было проведено при помощи химических, физических и биологических методов.

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

Гидротермальный синтез (HT MIL-100): MIL-100 (Fe) были синтезированы модифицированным гидротермальным методом [60]. Для гидротермального синтеза к 30 мл сверхчистой воды добавляли 0,336 г порошка Fe и 0,84 г 1,3,5-Н₃ВТС и перемешивали в течение 30 мин. Затем добавляли 0,2 мл HF и 0,15 мл HNO₃. Полученная смесь нагревалась при 150 °С в течение 20 часов в тefлоновом автоклаве вместимостью 100 мл (Berghof BR-100, Энинген, Германия).

Микроволновой синтез (MW MIL-100): частицы MIL-100(Fe) были изготовлены с использованием модифицированного микроволнового метода [61]. Для синтеза 2.43 г гексагидрата хлорида железа (III) и 0.84 г 1,3,5 - Н₃ВТС были

растворены в 30 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия нагревалась до 130° С в течение 10 минут, после чего выдерживалась при данной температуре в течение еще 5 минут. Результат синтеза был очищен и высушен по методу, упомянутому выше.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы (PXRD) были получены на дифрактометре Bruker D2 PHASER (Billerica, MA, USA) с использованием CuK-излучения ($\lambda = 0,1541$ нм).

Гидродинамические диаметры частиц анализировали с помощью прибора динамического светорассеяния NANO-Flex (Microtrac, Montgomeryville and York, PA, USA), оснащенного лазером с длиной волны 780 нм. Для наилучшей стабильности образцов кристаллиты диспергировали в 50% растворе уксусной кислоты.

Изображения трансмиссионной электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием микроскопа Tecnai G2 BioTwin (FEI Company, Hillsboro, OR, USA), работающего при 120 кВ.

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

Загрузка L-лейцина в частицы MIL-100 проводилась с использованием постсинтетической замены. Оба образца (массой по 0,2 грамма) выдерживались в муфельной печи SNOL 8.2/1100 (AB Umega, Укмерге, Литва) в течение 1 часа при температуре 120 °С для активации. После активации материал при постоянном перемешивании добавлялся к 15 миллилитрам 0,2 миллимолярного водного раствора L-лейцина. Полученная смесь перемешивалась в течение 16 часов, затем образцы промывались чистой водой и высушивались. Образцы NT и MW,

загруженные L-лейцином, MIL-100 называются HT@LeuMIL-100 и MW@LeuMIL-100 соответственно.

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

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия проводились с использованием прибора STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH-Geratebau GmbH, Зеллб, Германия) в воздушной среде.

Для количественного анализа высвобождения лейцина из пор MIL-100, синтезированного микроволновым методом, использовалась УФ-видимая спектроскопия. Для этого образец, модифицированный L-лейцином, и контрольные образцы, которые не подвергались постсинтетической обработке, были разбавлены 4 мл дистиллированной воды при перемешивании в течение 2 ч. Для каждого образца супернатант брался после центрифугирования, разбавлялся в десять раз дистиллированной водой и исследовался с помощью двулучевого спектрофотометра UV2600 (Шимадзу, Киото, Япония) с кварцевыми кюветами диаметром 10 мм. Измерения проводились в режиме пропускания для количественного отслеживания высвобождения L-лейцина в водный раствор. Для оценки концентрации L-лейцина в водном растворе использовался калибровочный график.

Одним из результатов исследования стала демонстрация выраженной токсичности MIL-100 в его нынешнем виде. Эти данные предполагают, что наноноситель следует модифицировать или перепроектировать.

Клетки HeLa использовали в качестве модели для тестирования цитотоксичности *in vitro*. Клетки высевали в 24-луночные планшеты (SPL Life Sciences, Gyeonggi-do, Korea) в культуральную среду GlutaMax DMEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (GE Healthcare, Бостон, США). Клетки культивировали при 37 °C и 5% CO₂ с пассивным смачиванием в инкубаторе Sanyo 180-MS. Для определения токсичности наноагенты ресуспендировали в физиологическом растворе.

Наноагенты и носитель (в качестве контрольного раствора) вносили в культуральную среду в конечной концентрации 50 мкг/мл. Затем клетки инкубировали в течение 24 ч, после чего проводили анализ жизнеспособности клеток с исключением трипанового синего.

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

Эксперимент по *in-situ* ИК-анализу проводился с использованием синхротронного излучения на синхротроне Bessy 2 на инфракрасной линии IRIS с использованием инфракрасного микроскопа (Thermo Nicolet Continuum Nexus™). Использование инфракрасного микроскопа позволит с большей точностью изучать динамику инфракрасного спектра. Обычно для измерения инфракрасных спектров на спектрометрах используют либо образец в виде порошка, либо образец, спрессованный с бромистым калием и сформованный в таблетку. Но в этих вариантах опыта довольно сложно проследить динамику ИК-спектров в зависимости от температуры, так как при использовании порошка неизвестно, насколько быстро материал будет поглощать воду, а таблетка с примесью бромида калия может быть неустойчива при повышении температуры и повышении влажности. Для измерений с помощью ИК-микроскопа образец необходимо нанести на предметное стекло тонким слоем. Для изменения температуры и влажности атмосферы вокруг образца *in situ* использовалась ячейка Linkam, которая содержала нагревательные элементы, систему охлаждения жидким азотом и выходы для продувки различными газами.

Предметное стекло с образцом помещали в ячейку *in situ*, которая, в свою очередь, устанавливалась на предметный столик микроскопа. Затем к камере были подключены все необходимые кабели контроля температуры и воздухопровод для подачи влажного и сухого воздуха. Для контроля влажности воздуха в камере к воздухопроводу подключаются датчики влажности до и после полевых ячеек. В

воздуховод подается сухой воздух, а для обеспечения высокой влажности сухой воздух пропускается через сифон с водой, благодаря чему достигается одинаковое значение относительной влажности по двум датчикам, равное 80%.

После сборки установки необходимо откалибровать оптическую систему микроскопа с учетом оптической системы *in situ* кюветы и ее стекол. Для измерения сначала устанавливали необходимую относительную влажность в кювете (80 % или 0,1 %), затем фотографировали спектр фона этой системы на пустом участке предметного стекла, без присутствия образца. Из-за особенностей синтезированных образцов, а именно малого размера кристаллитов, образец представлял собой скопление кристаллитов, распределенных по предметному стеклу. На основе получаемой интерферограммы в различных точках предметного стекла, с размещенным на нем образцом, выбиралась оптимальная точка для измерений. Чаще всего эта точка могла находиться в большом количестве кристаллитов или на границе одного крупного кристаллита, так как в его центре излучение полностью поглощалось.

Металлоорганический каркасный полимер MIL-88a был синтезирован по ранее описанному сольвотермальному методу. Гексагидрат хлорида железа (III) [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,7781 г, 2,8 ммоль, чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich] растворяли в деионизированной воде (30 мл, Milli-Q, удельное сопротивление 18,2 МОм·см при 25 °С). После этого к раствору добавляли фумаровую кислоту ($\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ 0,3248 г, 2,8 ммоль, чистота 99%, Alpha Aesar). Полученный раствор помещали в 45-мл тефлоновый автоклав Acid Digestion Vessel 4744, Parr Instrument Company и нагревали до 125 °С с помощью магнитной мешалки с подогревом (скорость перемешивания 200 об/мин). Через 24 ч синтезированные микрокристаллы отделяли на центрифуге от побочных продуктов реакции, непрореагировавших материалов и воды (10000 об/мин, 7260 г, 10 мин, Сигма 3-30XC). Затем синтезированные микрокристаллы промывали деионизированной водой и сушили при температуре 60°С.

Измерение ИК спектров начинали при комнатной температуре 30 °С, постепенно нагревая с шагом 10 градусов до 200 °С. На каждом этапе образец выдерживали в течение 2 минут перед следующим этапом, чтобы стабилизировать систему. Результатом измерения является каскад спектров при ступенчатом нагреве и охлаждении образца.

2.4 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 из Испании, университета имени Карлоса третьего в Мадриде, в рамках гранта академической мобильности Erasmus+. В ходе данной работы был разработан метод модификации протонно-обменных мембран металл-органическими каркасными полимерами, в результате чего были получены гибридные протонно-обменные мембраны и определен вклад МОКП в ключевые свойства мембран, оценена эффективность гибридных мембран для применения в водородных топливных элементах.

Сульфированные мультиблок-сополимеры (SPES) синтезированы по описанному в литературе [108] методу путем поликонденсации в «однореакторном двухстадийном синтезе» коммерческих мономеров. В качестве сульфорирующего агента для получения SPES использовали триметилсилилхлорсульфонат (TMSCS). В реакции сульфирования использовали молярное соотношение единиц PSU:TMSCS 1:9.

Модификация мембран проводилась методом литья. SPES растворяли (5 мас. %) в ДМФА с добавлением порошка МОКП HKUST-1 или MIL-88a в количестве 5% от общей массы. Раствор сушили при 60 °С в вакууме в течение 48 часов. Толщина полученных мембран составляла 50 ± 10 мкм. Для замены ионов натрия Na^+ на протоны H^+ мембрану обрабатывали 1 М раствором HCl при 60 °С в

течение 24 часов. Данная методика заключается в механическом объединении двух различных материалов, двух различных фаз. А следовательно, необходимо определить оптимальное соотношение полимерной составляющей (SPES) к кристаллической составляющей (МОК). Для этого дополнительно были синтезированы мембраны, содержащие 10 и 20% металл-органической каркасной структуры HKUST-1. Стоит отметить, что добавление большего количества кристаллической фазы негативно сказывается на механических свойствах мембран, они становятся более ломкими и нестабильными.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы (PXRD) были собраны в диапазоне от 5 до 45° (2 θ) непрерывно с использованием дифрактометра X'Pert Philips с геометрией Брэгга-Брентано (θ -2 θ), оснащенного изогнутым графитовым монохроматором. Измерение проводилось непосредственно на гибридной мембране, помещенной на пластину с нулевым отражением, изготовленную из срезанного монокристалла кремния специального направления.

Морфологию мембран анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI TENEO-LoVac FE. Для проведения измерений использовалось напряжение 0,2–30 кВ. Прибор был оснащен системой анализа EDS EDAX TEAM™. Для оценки возможного микрофазного разделения гибридной мембраны, протоны сульфогруппы были заменены ионами свинца Pb²⁺ [108]. В натриевой форме образцы были обработаны 1М раствором HCl для преобразования Na⁺ в H⁺. Мембраны промывали деионизированной водой перед обработкой 1 М раствором Pb(NO₃)₂ при перемешивании в течение 48 часов. Перед проведением этих измерений образцы высушивали при 60°C.

Протонная проводимость гибридных мембран была анализирована при помощи импедансной спектроскопии на приборе Solartron 1260 с электрохимическим интерфейсом Solartron 1287. В электрохимических измерениях использовался диапазон частот от 10⁻¹ Гц до 1 МГц при напряжении амплитуды 0,01 В. Анализ образцов проводился в диапазоне температур от 40 до 90 °C с шагом

10 °С при относительной влажности 90%, которые контролировались при помощи постоянной климатической камеры Binder KMF 115(E5.2).

Спрессованный порошок МОКП или мембрана были помещены между двумя золотыми электродами. Значения сопротивлений, связанные с исходной мембраной, спрессованным порошком МОКП или гибридными мембранами, были определены по пересечению с действительной осью в графике Найквиста в области высоких частот. Протонная проводимость (σ в См/см) рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}, \quad (1)$$

где L и A — толщина (см) и площадь (см²) мембран соответственно, R — омическое сопротивление (Ом). Для анализа полученных данных использовалось программное обеспечение для анализа импеданса Z-View (Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC, USA).

Энергии псевдоактивации (E_a^{VTF}) были рассчитаны в соответствии с уравнением Фогеля-Таммана-Фулхера (VTF) (2), широко используемым приближением для неаррениусовских полимерных ионных проводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a^{VTF}}{K(T-T_0)}\right) \quad (2)$$

где σ_0 — предфактор, T — абсолютная температура, K — постоянная Больцмана, E_a^{VTF} — энергия псевдоактивации, T_0 при рассмотрении полимеров — температура стеклования, при которой «свободный» объем исчезает или при котором свободная энтропия конфигурации обращается в нуль. В этом случае T_0 можно также связать с температурой прекращения движения молекул воды [41].

Водопоглощение (WU%) синтезированных мембран было оценено путем измерения разности масс мембраны до и после гидратации. Мембраны высушивались при 60 °С в условиях вакуума, после чего был получен вес сухой мембраны (W_{dry}). Вес влажной мембраны (W_{wet}) определялся после выдерживания мембраны в дистиллированной воде в течение 24, 48, и 72 часов. Перед измерениями вода с

поверхности мембраны удалялась с помощью салфетки. Вес мембран измерялся трехкратно для каждой мембраны. Таким образом, при помощи уравнения 3, было рассчитано водопоглощение ($WU\%$) для двух температур 30°C и 60°C .

$$WU\% = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (3)$$

Кислотно-основное титрование использовалось для определения ионно-обменной способности (IEC) гибридной мембраны. Образцы в натриевой форме были обработаны 1 М HCl (24 часа, 60°C) для создания протонированной формы. Для обработки и замены H^+ с Na^+ использовали 2М NaCl. Раствор, находящийся в контакте с мембраной, титровали 0,01 М раствором NaOH, который перед использованием нормализовали гидрофталатом калия и фенолфталеином в качестве индикатора. Титрование проводили в трехкратной повторности. Для расчета IEC использовалось следующее уравнение:

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}} \times [\text{NaOH}]}{W_{\text{dry}}}, \quad (4)$$

где V_{NaOH} и $[\text{NaOH}]$ — объем и концентрация NaOH соответственно, W_{dry} — масса сухих мембран.

Характер взаимодействия синтезированной мембраны с водой (гидрофильность) был оценен путем измерения поверхностных краевых углов при помощи гониометра Dataphysics OCA15 Plus с программным обеспечением SCA20 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия).

Динамо-механический анализ гибридных мембран в режиме растяжения проводился на оборудовании DMA Q800 (TA Instruments, США). Для этого были подготовлены мембраны длиной 12,00 мм, шириной 2,5 мм, толщиной 50 мкм. Измерения были выполнены с использованием начальной статической силы,

равной 0,15 Н. Испытания на растяжение проводились при 30 °С с линейным усилием 0,3 Н мин⁻¹ для достижения 18,0 Н в режиме контролируемой силы. Для проведения анализа ДМТА использовали диапазон температур от 30 °С до 250 °С со скоростью 2 °С в минуту при частоте 1 Гц. Оценивали мембраны в формах Na⁺ и H⁺. Первые были высушены при 60 °С под вакуумом в течение 48 часов перед проведением измерений. Однако вторые обрабатывали 1 М раствором HCl (в течение 24 ч при 60 °С) для перевода мембран в H⁺-форму. Каждое испытание проводили в трехкратной повторности.

Поведение гибридной мембраны в процессе работы исследовалось с использованием мембранно-электродного блока (МЭБ) с рабочей площадью 5 см², который был создан путем помещения мембраны между двумя одинаковыми электродами (70% массы Pt, Paxitech), с содержанием Pt, равным 0.5мг/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 °С до 80 °С. В качестве топлива использовались H₂ и O₂ соответственно, расход составлял 200 мл/мин.

In situ сквозную протонную проводимость мембран определяли методом ЭИС с использованием потенциостата Autolab PGStat30 с модулем FRA в диапазоне температур от 50 °С до 80 °С при 100 % относительной влажности. Используемый частотный диапазон находился в пределах от 10 кГц до 1 Гц, а амплитуда синусоидального сигнала составляла 10 мВ. В ячейку непрерывно подавали увлажненный водород (СВЭ, анод) и азот (катод) со скоростью 200 мл/мин.

Выводы по второй главе

1. Синтез металл-органического каркасного полимера UiO-66 осуществлялся сольвотермальным методом. Исследование процесса абсорбции молекулы ацетонитрила было проведено при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS. Эксперимент по измерению спектров

рентгеновского поглощения в процессе абсорбции гостевых молекул ацетонитрила был проведен на источнике синхротронного излучения Сибирь 2 в КИСИ «Курчатовский институт» на станции структурного материаловедения (СТМ). Для проведения данного эксперимента была собрана газовая линия с возможностью нагрева образца, вакуумирования, напуска воды и ацетонитрила.

2. Синтез металл-органической каркасной структуры MIL-100 осуществлялся двумя различными методами: гидротермальным и микроволновым. Результатом данных синтезов являются микро и нано кристаллы МОКП MIL-100 соответственно. Полученные образцы были загружены L-лейцином постсинтетическим методом. Загрузка была оценена при помощи ИК спектроскопии, что позволило идентифицировать химические связи L-лейцина. Десорбция L-лейцина из пор MIL-100 была оценена при помощи UV-VIS спектроскопии. Исследования загруженных образцов на токсичность продемонстрировали, что L-лейцин, загруженный в поры MIL-100, снижает токсичность МОКП.
3. Металлоорганический каркасный полимер MIL-88a был синтезирован по ранее описанному сольвотермальному методу. Эксперимент по *in-situ* ИК-анализу проводился с использованием синхротронного излучения на синхротроне Bessy 2 на инфракрасном линии IRIS с использованием инфракрасного микроскопа (Thermo Nicolet Continuum Nexus™).
4. Исследование влияния металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 в протонно-обменных мембранах было проведено в сотрудничестве с группой ученых из Испании, университета имени Карлоса третьего в Мадриде. Сульфированные мультиблок-сополимеры (SPES) синтезированы путем поликонденсации в «однореакторном двухстадийном синтезе» коммерческих мономеров. Модификация мембран проводилась методом литья. SPES растворяли (5 мас. %) в ДМФА с добавлением порошка МОКП HKUST-1 или MIL-88a в количестве 5% от общей массы. Раствор

сушили при 60 °С в вакууме в течение 48 часов. Для полученных мембран было исследовано водопоглощение, ионообменная емкость, контактный угол, ионная проводимость, а также проведено *in-situ* тестирование на мембранно-электродной сборке.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

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

3.1.1 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». План эксперимента соотнесен с проведенным ранее исследованием при помощи ИК спектроскопии, в ходе которого было установлено взаимодействие ацетонитрила с μ_3 -ОН группами и активными центрами циркония, появляющимся в процессе активации. Всего будет рассмотрено 7 спектров рентгеновского поглощения МОКП UiO-66 вблизи К-края циркония, соответствующие различным состояниям образца, которые соотносятся с описанием, полученным в ходе исследования при помощи ИК спектроскопии [42]:

Спектр №1 - Начальное состояние. На данном этапе образец только помещен в образцедержатель.

Спектр №2 - Активированный образец при температуре 250 °С, давлении 5.5×10^{-5} Бар. Кластер циркония переходит в «активированное» состояние, теряя 4 атома водорода и два атома кислорода.

Спектр №3 - Образец охлажден до комнатной температуры и имеет доступ к молекулам воды в окружающей его среде. Кластер циркония возвращается в исходное состояние.

Спектр №4 - Образец вакуумирован без нагрева, находится при давлении 5.5×10^{-5} Бар. С образца улетучиваются молекулы воды, находящиеся на поверхности материала и измерительной ячейки.

Спектр №5 - На образец напущены пары ацетонитрила, которые связываются с μ_3 -ОН группами на кластере циркония.

Спектр №6 - Образец полностью активирован при температуре 250 °С и давлении 5.5×10^{-5} Бар. Кластер циркония также переходит в «активированное» состояние.

Спектр №7 - Образец охлажден до комнатной температуры и на него напущены пары ацетонитрила. Ацетонитрил занимает позиции у активных центров циркония.

Для удобства интерпретации изменений, происходящих при переходе от этапа к этапу, эксперимент был разделен на 3 части, представленные на рисунке 10.

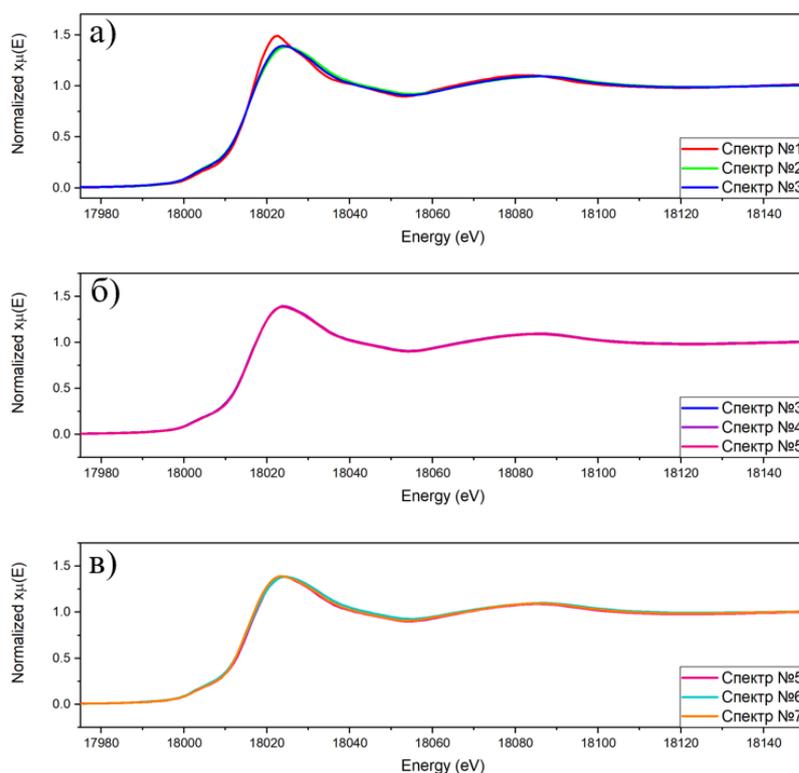


Рисунок 9 - Экспериментальные данные полученные для металл-органического каркасного полимера UiO-66 в ходе проведенного эксперимента

В первую часть входят данные XANES и EXAFS, полученные в начале эксперимента (от момента, когда образец был помещен в измерительную ячейку, и до запуска паров воды после нагрева и откачки), то есть спектры №1-3. Спектры рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония для первой части эксперимента представлены на рисунке 9а. Проведенные измерения позволяют оценить изменения, происходящие в ближайшей электронной структуре Zr в UiO-66 при активации металл-органической структуры. Можно отметить понижение

интенсивности основного пика и его сдвиг в сторону больших энергий примерно на 3 эВ. Также при активации структуры наблюдается сдвиг второго максимума в сторону больших энергий на 10 эВ. Однако стоит отметить, что при активации материала не наблюдается сдвига края. Данные изменения повторяют ранее описанные изменения в литературе и связаны с тем, что четыре атома водорода и два атома кислорода покидают кластер циркония, находящийся в узлах кристаллической решетки UiO-66, тем самым создавая активные центры у атомов циркония. При переходе к спектру, соответствующему напуску паров воды в измерительную ячейку после активации образца, можно отметить наличие небольших изменений по сравнению с предыдущим, соответствующим активированному UiO-66. Данные изменения представляют собой медленное возвращение к не активированному состоянию, соответствующему самому первому спектру.

Во второй части эксперимента (рисунок 9б) после напуска паров воды в измерительную ячейку и измерения спектра №3 ячейка была вакуумирована без нагрева (спектр №4). В результате вакуумирования молекулы воды из измерительной ячейки и с поверхности образца улетучиваются, оставляя только μ_3 -ОН, расположенные на кластере циркония в МОКП UiO-66. После вакуумирования в измерительную ячейку были напущены пары ацетонитрила, которые связываются с μ_3 -ОН группами кластера циркония (спектр №5). В ходе проведения второго этапа эксперимента не происходит кардинальных изменений в первой координационной сфере циркония. По этой причине изменения на спектрах рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония малозаметны и могут быть связаны с изменениями в электронной плотности. Более явные изменения присутствуют на спектрах EXAFS, которые будут описаны далее.

Третья часть эксперимента включает в себя спектр №5 (молекулы ацетонитрила связаны с μ_3 -ОН группами), спектр №6 (активированное состояние UiO-66 при температуре 250 °С и давлении 5.5×10^{-5} Бар) и спектр №7 (в процессе напуска молекул ацетонитрила на активированный UiO-66 они связываются с

активными, свободными от μ_3 -ОН групп, центрами циркония, что позволяет освободить активные центры циркония). На рисунке 10в представлены спектры рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония. При активации образца в процессе нагрева и вакуумирования можно отметить сдвиг основного максимума в сторону меньших энергий, который при последующем остывании и наполнении парами ацетонитрила перемещается в начальное положение.

Так как значительные изменения в большинстве полученных спектров XANES отсутствуют, рассмотрим более подробно три основных состояния, влияющих на первую координационную сферу циркония в структуре UiO-66.

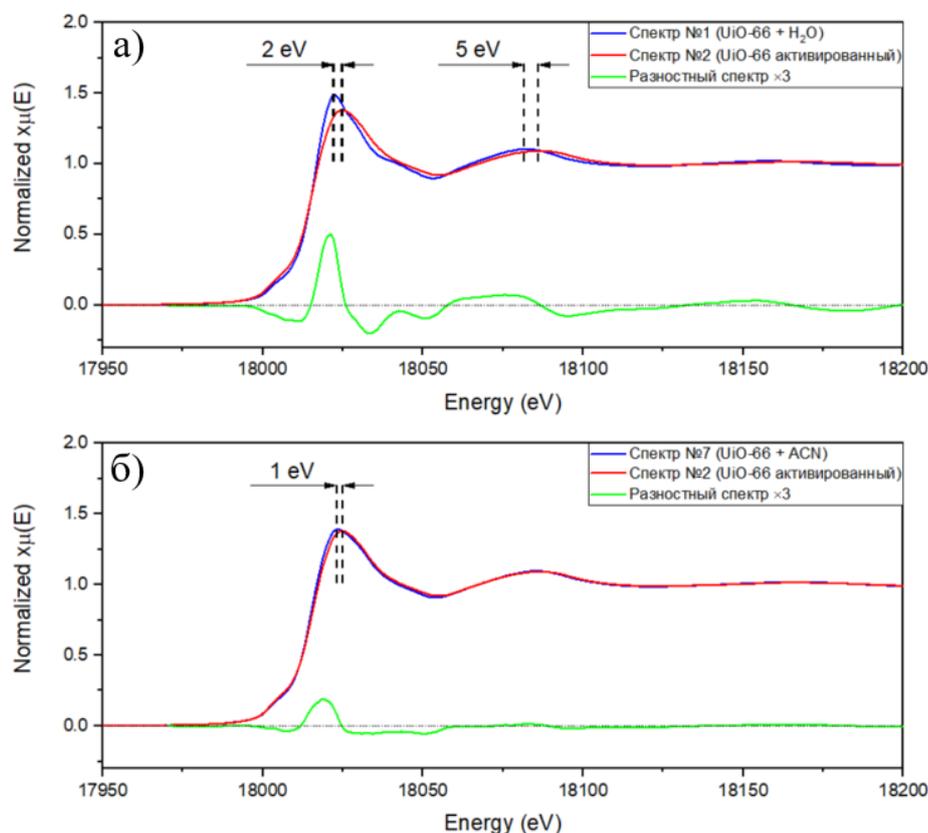


Рисунок 10 - Экспериментальные XANES спектры, полученные для металл-органического каркасного полимера UiO-66 в ходе проведенного эксперимента, демонстрирующие крайние положения гидратированного, активированного и с осажденной молекулой ацетонитрила UiO-66

На рисунке 11а представлены спектры XANES вблизи К-края циркония для МОКП UiO-66 до и после активации, а также их разностный спектр, увеличенный в три раза. Можно отметить, что процесс активации отображается на полученных спектрах в виде уменьшения интенсивности первого максимума, что может свидетельствовать об уменьшении количества атомов в первой координационной сфере, а также сдвигом первого и второго максимумов в сторону больших энергий на 2 и 5 эВ соответственно. На рисунке 11б представлены спектр активированного UiO-66, а также спектр, полученный после напуска ацетонитрила, в результате чего молекулы ацетонитрила должны занимать освободившиеся позиции у атомов циркония. Предположительно об этом свидетельствует сдвиг основного максимума в сторону меньших энергий на 1 эВ. Для подтверждения интерпретаций происходящих изменений было проведено моделирование спектров XANES за К-краем циркония для исследуемой металл-органической каркасной структуры.

3.1.2 Описание структур и проведение моделирования спектров XANES

Моделирование спектров XANES за К-краем циркония для металл-органического каркасного полимера UiO-66 проводилось методом конечных разностей вблизи краевой структуры [118, 119] (), который использует теорию функционала плотности (DFT) [120, 121]. Структура кластеров циркония в МОКП UiO-66 была уточнена в научной литературе [43]. Таким образом, было выбрано две структуры, представленные на рисунке 11, а на рисунке 12 более подробно представлены кластеры циркония. При детальном рассмотрении представленных структур и кластеров циркония можно отметить, что при активации образца происходит деформация кластера циркония, связанная с изменением межатомных расстояний Zr-Zr. Очевидно, что искажение циркониевого кластера связано с потерей двух кислорода и переходом оставшихся мостиковых кислорода из μ_3 -ОН в форму μ_3 -О из-за потери атомов водорода, тем самым сдвигаясь ближе к объемному центру кластера.

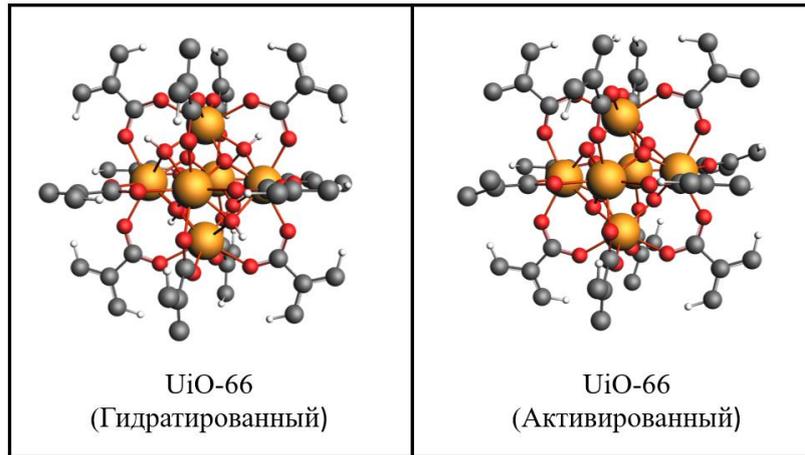


Рисунок 11 - Теоретические модели структуры UiO-66 в гидратированной и активированной форме

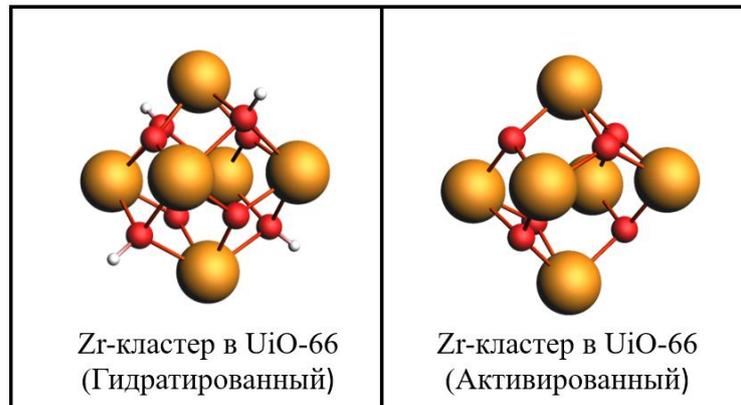


Рисунок 12 - Теоретические модели кластеров циркония структуры UiO-66 в гидратированной и активированной форме

Проведенные расчёты спектров рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония в металл-органическом каркасном полимере UiO-66 с использованием представленных структур позволили подтвердить изменения электронной структуры циркония в процессе активации UiO-66 (Рисунок 13).

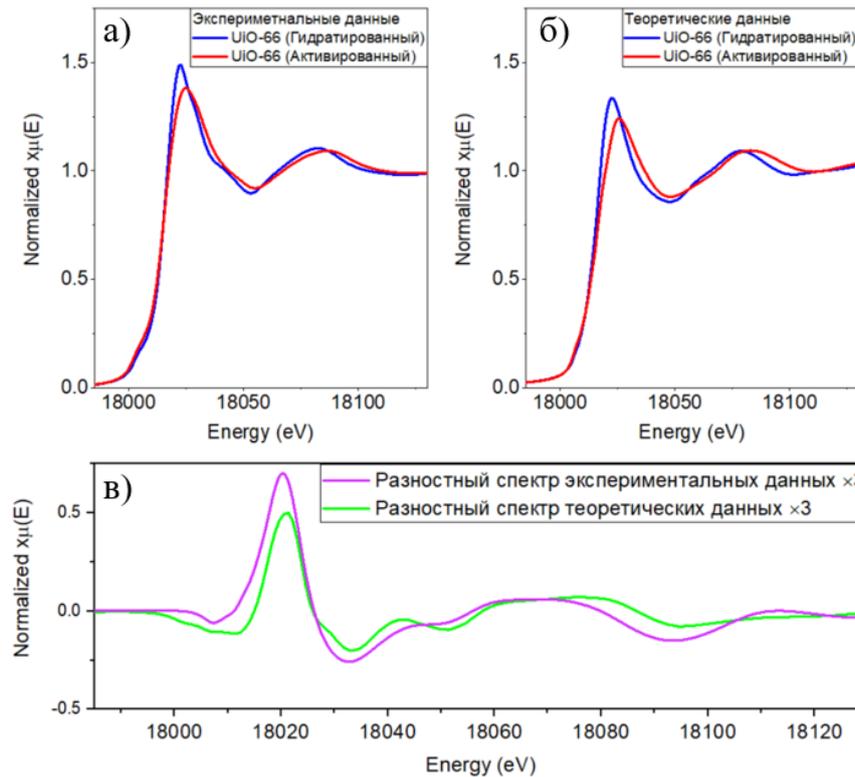


Рисунок 13 – (а) – Экспериментальные XANES спектры гидратированного и активированного UiO-66; (б) – Теоретические спектры XANES для гидратированной и активированной структуры UiO-66; (в) – Сравнение разностных спектров экспериментальных и теоретических данных

На рисунке 14а представлены экспериментальные данные для гидратированного и активированного UiO-66, а на рисунке 14б представлены теоретические спектры, полученные для структур, представленных на рисунке 11, которые соответствуют гидратированному и активированному состоянию UiO-66. Рисунок 13в демонстрирует разностные спектры гидратированного и активированного состояния МОКП UiO-66. Таким образом, теоретическое моделирование спектров XANES с использованием представленных структур позволяет повторить наиболее значимые изменения в электронной структуре циркония в процессе активации структуры.

Чтобы оценить вклад в XANES спектр от различных изменений, происходящих в процессе активации структуры, теоретическая модель гидратированной

структуры была модифицирована, а именно удалены 2 мостиковых атома кислорода из кластера циркония и 4 атома водорода. Сравнение полученных теоретических спектров позволит разделить вклад от диссоциации ОН групп и деформаций кластера (Рисунок 14).

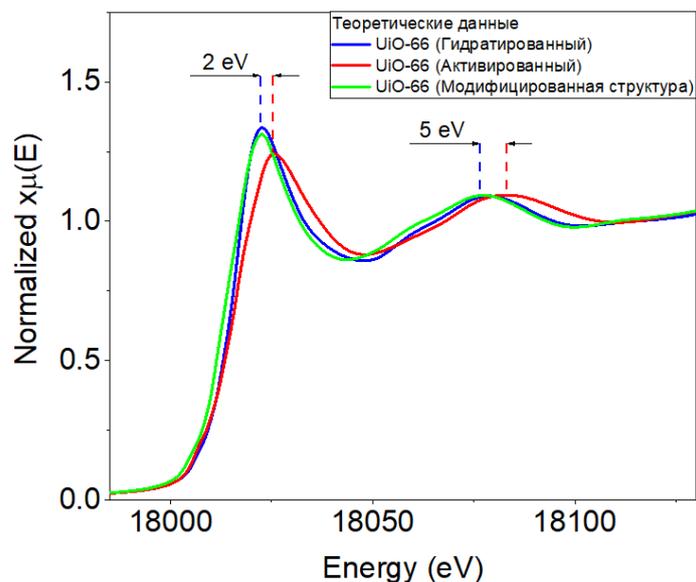


Рисунок 14 - Сравнение экспериментальных и теоретических спектров XANES для гидратированной, активированной и модифицированной структуры UiO-66

Таким образом, диссоциация ОН 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. Данные изменения могут быть связаны как с изменением межатомного расстояния в кластере циркония, так и с изменением электронной плотности в ближайшем окружении циркония.

Так как представленные структуры близки к реальной структуре UiO-66, их можно использовать для моделирования осаждения молекулы ацетонитрила на активные центры циркония. При подготовке теоретических структур UiO-66 для проведения расчетов было установлено 4 возможных вариации положения

ацетонитрила. Для удобства описания подготовленных структур на рисунке 15 представлены кластеры циркония с введенными молекулами ацетонитрила.

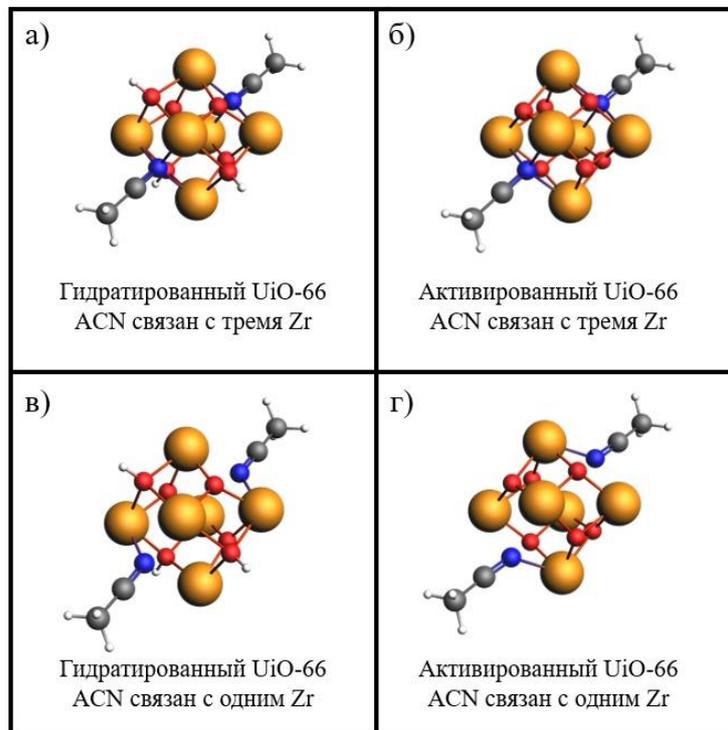


Рисунок 15 - Различные вариации осаждения молекул ацетонитрила на кластер циркония

Так как остается неясным, возвращается ли кластер циркония в исходное состояние гидратированного UiO-66 при абсорбции ацетонитрила, были подготовлены 2 типа структур. Первая группа включала в себя гидратированные кластеры циркония, где искусственно были удалены два атома кислорода, расположенные напротив друг друга, как и в активированном состоянии, и на их место была помещена молекула ацетонитрила (Рисунок 15 а, в). Во вторую группу входят структуры, созданные на основе активированного UiO-66, где на вакантное место помещена молекула ацетонитрила, таким образом сохраняя все искажения кластера, появляющиеся в процессе активации (Рисунок 15 б, г). Данные группы в свою очередь также разделены. Остается открытым вопрос о том, как именно молекула ацетонитрила взаимодействует с кластером. Для этого в обеих группах были подготовлены структуры, где молекула ацетонитрила ориентирована связью

к одному из вакантных атомов циркония (Рисунок 15 в, г) и структуры, где молекула ацетонитрила взаимодействует с тремя атомами циркония, ориентируясь в серединном положении между ними. Все описанные структуры были модифицированы в программном обеспечении AMS 2022.102. Спектры XANES, рассчитанные при помощи разработанных структур, были приведены в сравнение с экспериментальным спектром №7, который соответствует состоянию образца, где молекулы ацетонитрила должны взаимодействовать с активными центрами циркония.

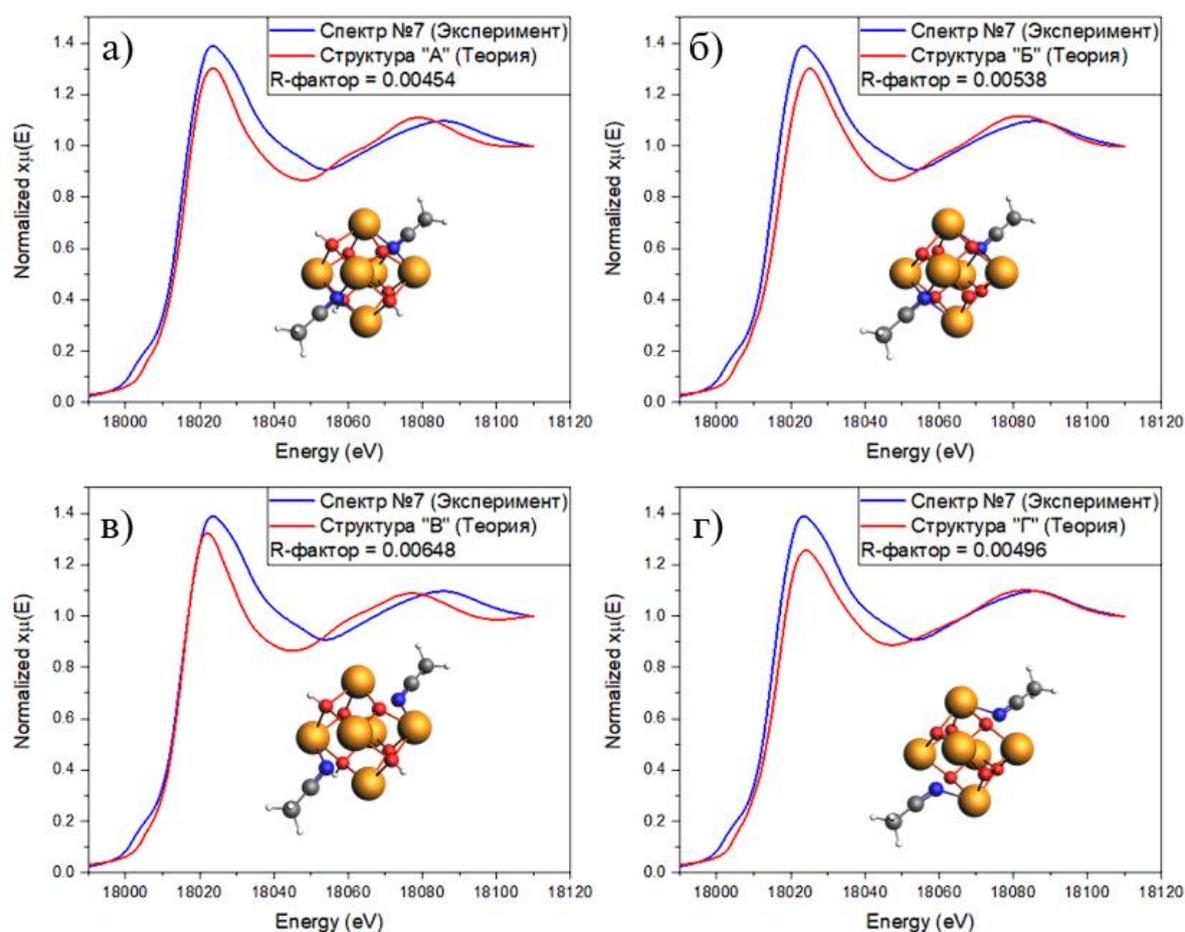


Рисунок 16 - Сравнение экспериментального XANES спектра и теоретических моделей UiO-66 различными вариациями осаждения молекулы ацетонитрила

Проведенное моделирование спектров рентгеновского поглощения вблизи К-края циркония в металл-органическом каркасном полимере UiO-66, который абсорбировал молекулу ацетонитрила в 4-х различных вариациях, позволяет

утверждать, что наилучшую сходимость (наименьший R-фактор), продемонстрировали структуры, представленные на рисунках 16 а и г. В структуре, в которой ацетонитрил размещен в неискаженном кластере циркония и ориентирован между тремя атомами циркония, 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. Дальнейшее уточнение структуры будет осуществлено при помощи анализа экспериментальных данных EXAFS.

3.1.2 Описание и обработка EXAFS спектров

Используя Фурье преобразование EXAFS спектров, полученных при проведении эксперимента, были выведены функции радиального распределения (Рисунок 17) для каждого из состояний образца МОКП U_iO₆.66.

Рисунок 17 демонстрирует k^3 взвешенные функции радиального распределения без фазовой коррекции. Рассмотрим подробнее функции радиального распределения, соответствующие трем состояниям: не активированный U_iO₆.66 (спектр №1,) активированный МОКП U_iO₆.66 при 250 °С и давлении 5.5×10^{-5} Бар (спектр №2), состояние, при котором U_iO₆.66 абсорбировал ацетонитрил вблизи атомов циркония (спектр №7).

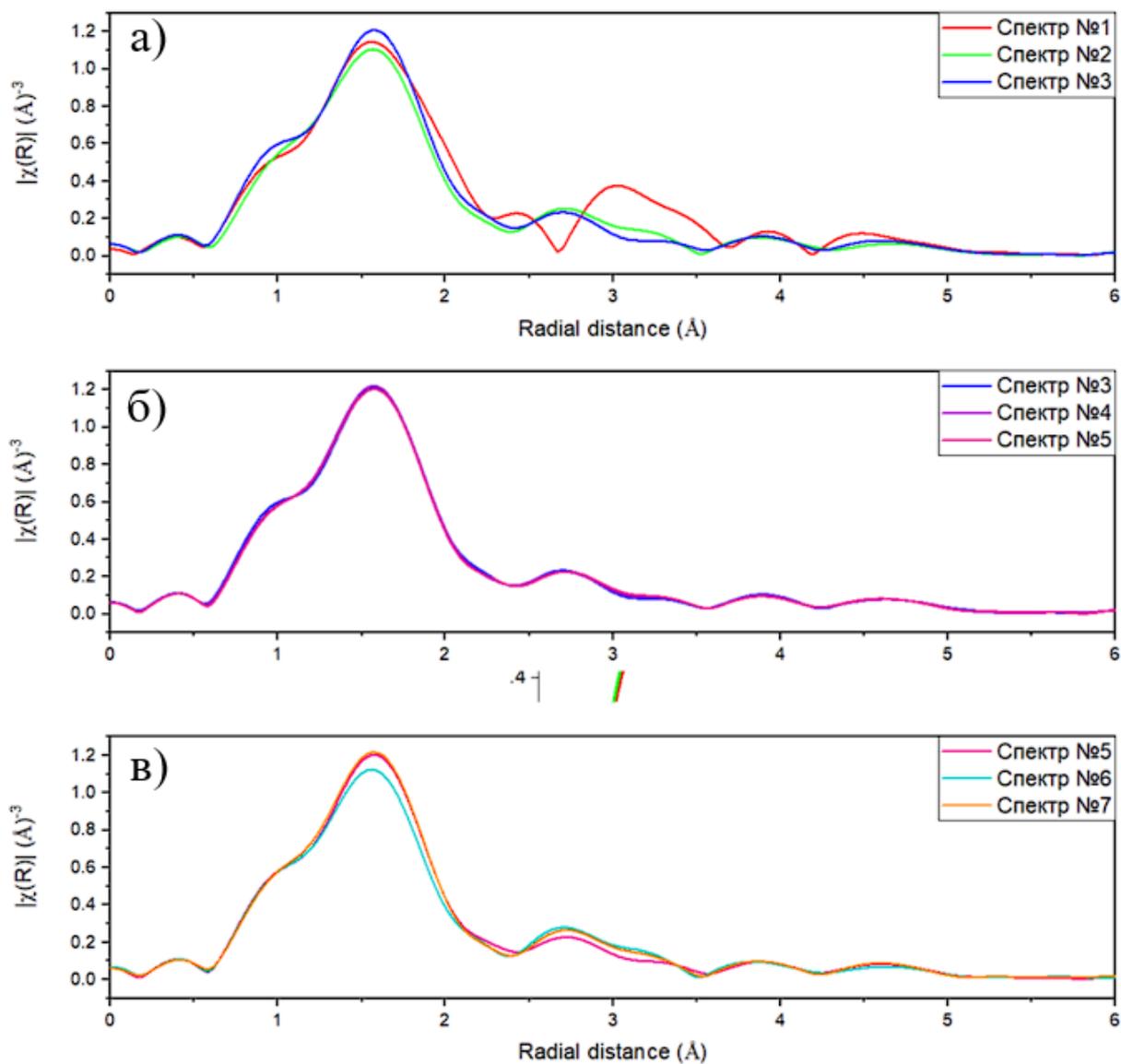


Рисунок 17 - Функции радиального распределения спектров EXAFS, полученные в результате эксперимента

На рисунке 18а можно оценить происходящие изменения при активации структуры UiO-66. В частности, уменьшение интенсивности белой линии (первый резонанс после края) указывает на потерю лигандов в первой координационной сфере вокруг Zr, что связано с потерей двух атомов кислорода кластером циркония. О сокращении первого межоболочечного расстояния и о небольшом снижении координации свидетельствует эрозия плеча около 2–2.5 \AA . Присутствует резкое искажение вклада второй оболочки, связанной с атомами циркония, максимум перемещается от 3 \AA до 2,7 \AA с плечом на 3,3 \AA . Наконец, слабый вклад около 4,5 \AA ,

соответствующий 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 18б). Увеличивается интенсивность белой линии в районе 1.5 \AA , что может свидетельствовать об увеличении количества атомов в первой координационной сфере, наблюдается изменение в районе 2.8 \AA в виде небольшого увеличения интенсивности, как и в районе 4.5 \AA . Данные изменения можно связать с наличием молекул ацетонитрила вблизи активных центров циркония. Однако так как функции радиального распределения не демонстрируют изменений, направленных в сторону первоначального спектра, соответствующего гидратированному состоянию UiO-66, а на функции радиального распределения, соответствующего абсорбции ацетонитрила вблизи атомов циркония, наблюдается лишь увеличение интенсивности некоторых пиков, то можно сделать вывод, что при осаждении ацетонитрила вблизи активных центров циркония отсутствуют обратные структурные изменения, однако присутствие ацетонитрила подтверждается изменением количества соседей в первой и третьей координационных сферах.

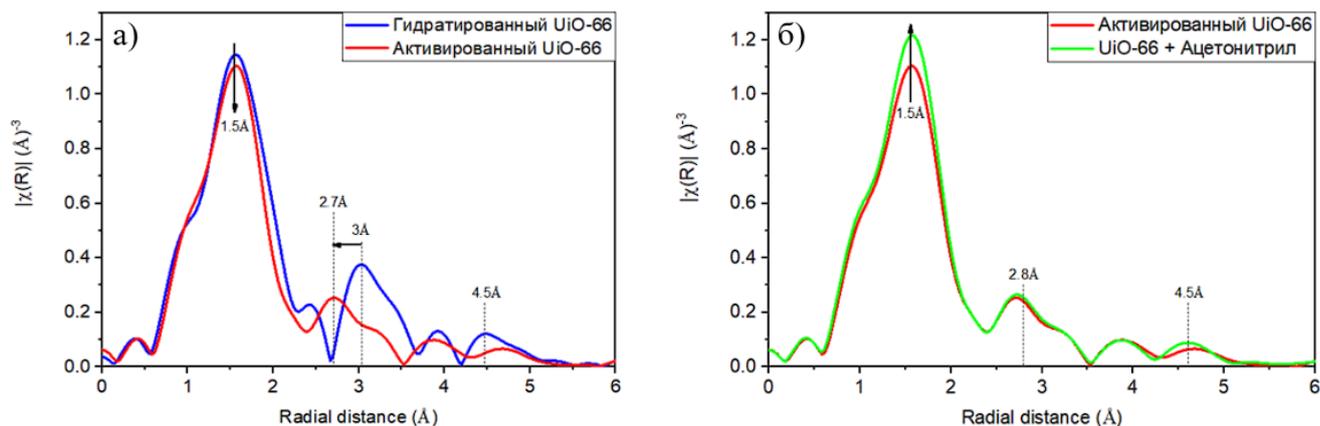


Рисунок 18 - Сравнение функций радиального распределения полученных из экспериментальных EXAFS спектров для (а) – гидратированного и активированного UiO-66; (б) – активированного и с осажденной молекулой ацетонитрила UiO-66

Для дальнейшего анализа была проведена подгонка полученных функций радиального распределения при помощи теоретических моделей структур в программном обеспечении Artemis. Подгонка гидратированной и активированной структуры UiO-66 осуществлялась с использованием моделей, описанных в научной литературе [43]. Данные модели учитывают все происходящие изменения в структуре МОКП в процессе активации. Для подгонки структуры UiO-66 была использована модифицированная структура активированного состояния UiO-66. Модификация проводилась путем размещения молекулы ацетонитрила вблизи освободившихся центров циркония, как показано на рисунке 15б. Во всех случаях подгонка проводилась по координационным сферам, одновременно подгонялось не более шести параметров. Для структуры UiO-66 с осажденным ацетонитрилом изначально использовались такие же параметры, как и для активированной структуры, и подгонка осуществлялась только для атомов, находящихся в ацетонитриле. Затем была проведена также посферная оптимизация других параметров. Результаты подгонки теоретической структуры под функции радиального распределения, полученные благодаря спектрам EXAFS, представлены на рисунке 19.

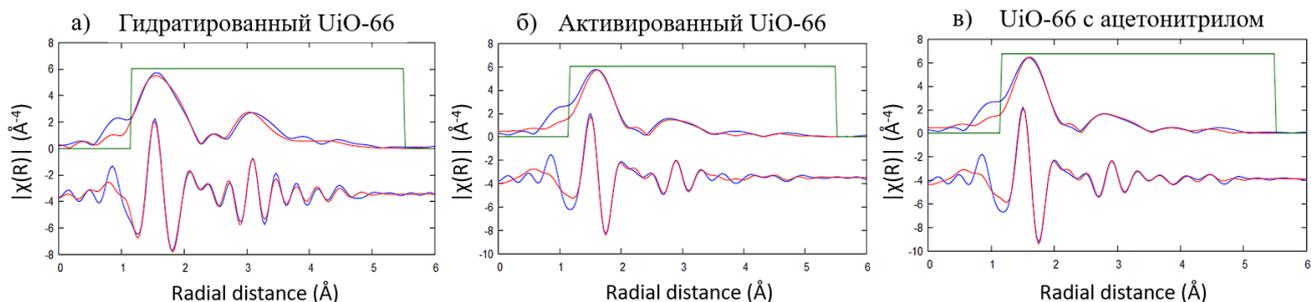


Рисунок 19 - Результаты подгонки теоретической структуры UiO-66 к экспериментальным данным для: (а) – гидратированного UiO-66; (б) – активированного UiO-66; (в) – UiO-66 с осажденной молекулой ацетонитрила

Уточнение EXAFS было получено с использованием в качестве входной модели ранее опубликованных структур для гидратированной и активированной формы UiO-66 соответственно. Для уточнения EXAFS UiO-66 в качестве входной модели использовалась модифицированная структура активированного UiO-66, на который была осаждена молекула ацетонитрила (рисунок 14б). При таком подходе координационное число (N) каждого вклада фиксируется стехиометрией модели. Уточнение экспериментальной амплитуды осуществляется путем оптимизации только общего коэффициента амплитуды S_0^2 . Для удобства идентификации атомов и интерпретации изменений все атомы, имеющие вклад в теоретическую модель, обозначены на рисунке 20. Результаты подгонки параметров и полученные межатомные расстояния представлены в таблице 1.

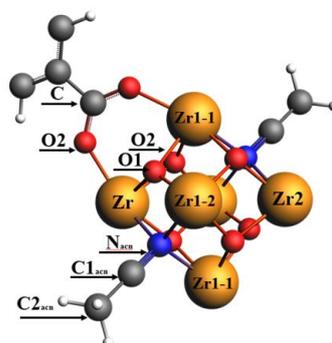


Рисунок 20 – Обозначения атомов вблизи атома циркония (Zr), имеющие вклад в спектр EXAFS и функцию радиального распределения

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-фактор | 0.014 | 0.021 | 0.014 |
| ΔE_0 (эВ) | 0 | 5 | 5 |
| S_0^2 | 1.16 | 1.17 | 1.17 |
| R (O1) | 2.07647 (N=2) | 2.08240 (N=2) | 2.08959 (N=2) |
| σ^2 (O1) | 0.00019 (N=2) | 0.00212 (N=2) | 0.00219 (N=2) |
| R (O2) | 2.21312 (N=4) | 2.22282 (N=4) | 2.20954 (N=4) |
| σ^2 (O2) | 0.00537 (N=4) | 0.00342 (N=4) | 0.00321 (N=4) |
| R (O3) | 2.28579 (N=2) | 2.39851 (N=1) | 2.34181 (N=1) |
| σ^2 (O3) | 0.00211 (N=2) | 0.00348 (N=1) | 0.00129 (N=1) |
| R (C) | 3.27184 (N=4) | 3.08113 (N=2) | 3.64147 (N=2) |
| σ^2 (C) | 0.03570 (N=4) | 0.04298 (N=2) | 0.02340 (N=2) |
| R (Zr1-1) | 3.52409 (N=4) | 3.32746 (N=2) | 3.33085 (N=2) |
| σ^2 (Zr1-1) | 0.00880 (N=4) | 0.00516 (N=2) | 0.00406 (N=2) |
| R (Zr1-2) | - | 3.48539 (N=2) | 3.49092 (N=2) |
| σ^2 (Zr1-2) | - | 0.00640 (N=2) | 0.00462 (N=2) |
| R (Zr2) | 4.89104 (N=1) | 5.32323 (N=1) | 4.92851 (N=1) |
| σ^2 (Zr2) | 0.00305 (N=1) | 0.00913 (N=1) | 0.00629 (N=1) |
| R (N _{acn}) | - | - | 2.44985 (N=1) |
| σ^2 (N _{acn}) | - | - | 0.01113 (N=1) |
| R (C1 _{acn}) | - | - | 3.18805 (N=1) |
| σ^2 (C1 _{acn}) | - | - | 0.01048 (N=1) |
| R (C2 _{acn}) | - | - | 4.26508 (N=1) |
| σ^2 (C2 _{acn}) | - | - | 0.00507 (N=1) |

Таким образом, можно оценить вклад каждого атома в окружении циркония при активации металл-органического каркасного полимера UiO-66 и последующем осаждении ацетонитрила. Так, атом O1 соответствует двум мостиковым

кислородам в кластере циркония. Можно отметить, что несмотря на происходящие изменения, координационное число не изменяется так же, как и расстояние Zr-O1. Вклад от атома O2 соотносится с вкладом от кислородов карбоксильной группы линкера в структуре МОКП. Расстояние так же, как и координационное число ($N=4$), не изменяется, что говорит об отсутствии растяжения линкера или структурных изменений в линкере. Однако, вклад от атома O3 претерпевает изменения. В гидратированной форме данные атомы составляют ОН-группу, расположенную на кластере циркония, и в процессе активации один атом покидает структуру, что ведет за собой структурные изменения. При этом изменяется координационное число данного вклада, а также расстояние до данного атома. Атом С соответствует атому углерода в карбоксильной группе линкера. При активации расстояние Zr-C уменьшается, однако, на результатах, соответствующих структуре с молекулой ацетонитрила, заметно увеличение данного расстояния, что может быть связано с взаимодействием с молекулой ацетонитрила. В процессе активации структуры, как было описано выше, происходит деформация кластера циркония, что ведет за собой изменения расстояний Zr-Zr. В гидратированной форме данное расстояние одинаковое, а координационное число соответствует 4 атомам Zr1-1. В активированной форме два атома из четырех занимают позицию с расстоянием Zr-Zr1-1, эквивалентным 3.32 \AA , в то время как другие два занимают позицию Zr-Zr1-2 с дистанцией в 3.48 \AA . Стоит также упомянуть вклад Zr-2, соответствующий атому циркония, который расположен по диагонали октаэдра и который также реагирует на процесс активации и абсорбции ацетонитрила посредством увеличения или уменьшения расстояния Zr-Zr2 соответственно. Моделирование структуры UiO-66 с осаженной молекулой ацетонитрила позволило также оценить вклад от атомов молекулы в EXAFS спектр. Таким образом, атом азота имеет вклад в первую координационную сферу с расстоянием Zr-N, равным 2.45 \AA , что является близким расстоянием до кислорода O3 и подтверждает, что на место потерянного в результате активации атома кислорода располагается атом азота от ацетонитрила. Атомы углерода в составе молекулы

ацетонитрила также имеют вклад во второй и третьей координационных сферах. Учет молекулы ацетонитрила при подгонке структуры позволил достичь убедительного фактора сходимости и идентифицировать ее вклад в EXAFS спектры.

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

В результате проведенного гидротермального синтеза был получен порошок коричневого цвета, который является металл-органическим каркасным полимером MIL-100 (HT MIL-100). Результатом микроволнового синтеза также является порошок коричневого цвета (MW MIL-100). Рентгенограммы полученных образцов MIL-100(Fe), приготовленных двумя описанными выше способами, показаны на рисунке 21. Дифрактограммы полученных образцов MIL-100(Fe) соответствуют результатам, описанным в литературе. Можно отметить, что кристалличность образца, синтезированного сольвотермическим методом, значительно выше, чем у образца, синтезированного микроволновым методом, что может говорить о различных размерах кристаллитов полученных в результате синтезов.

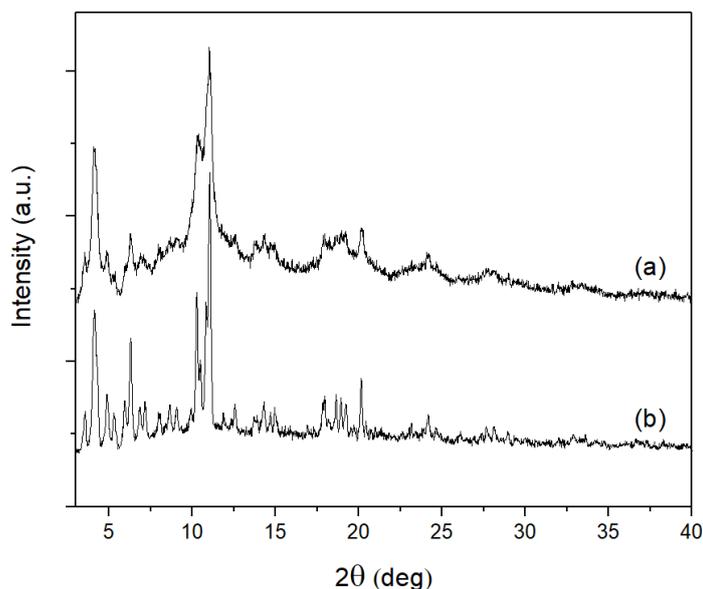


Рисунок 21 - Рентгенограммы MIL-100(Fe), синтезированного микроволновым (а) и сольвотермическим (б) методами

Гидродинамические диаметры частиц анализировали с помощью прибора динамического светорассеяния NANO-Flex (Microtrac, Montgomeryville and York, PA, USA), оснащенного лазером с длиной волны 780 нм. Для наилучшей стабильности образцов кристаллиты диспергировали в 50% растворе уксусной кислоты. Гидродинамический диаметр частиц MIL-100 обладает бимодальным распределением с пиком около 450 нм и плечом в микрометровом диапазоне, причиной чего может быть явление агрегирования частиц в большие кластеры (рисунок 22а). Основной пик для MIL-100, синтезированного гидротермальным синтезом, располагался около 150 нм. Он также обладал плечом около 900 нм. Наночастицы MIL-100, синтезированного гидротермальным методом, продемонстрировали малый гидродинамический радиус. Уксусная кислота может препятствовать образованию крупных агрегатов частиц МОКП. На Рисунке 22 представлено гидродинамическое распределение частиц по диаметру, диспергированное в 50%-ном растворе уксусной кислоты. Средний гидродинамический диаметр MIL-100 в кислой среде составил примерно 430 нм. Это хорошо соотносится с гидродинамическим размером этих же частиц в водной среде. В измерениях, проведенных в уксусной кислоте, отсутствуют крупные агрегаты, что демонстрирует схожесть полученных данных с измерениями в воде, где гидродинамический размер частиц MIL-100 находится в диапазоне от 400 до 500 нм. Распределение размеров НТ MIL-100 показывает бимодальный график с максимумами около 850 нм и 5,5 мкм соответственно. Первое значение соответствует результатам измерений с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Несмотря на очевидное присутствие микрометровых агрегатов в нейтральной водной среде, стоит отметить, что большая часть частиц находится в нанометровом размере.

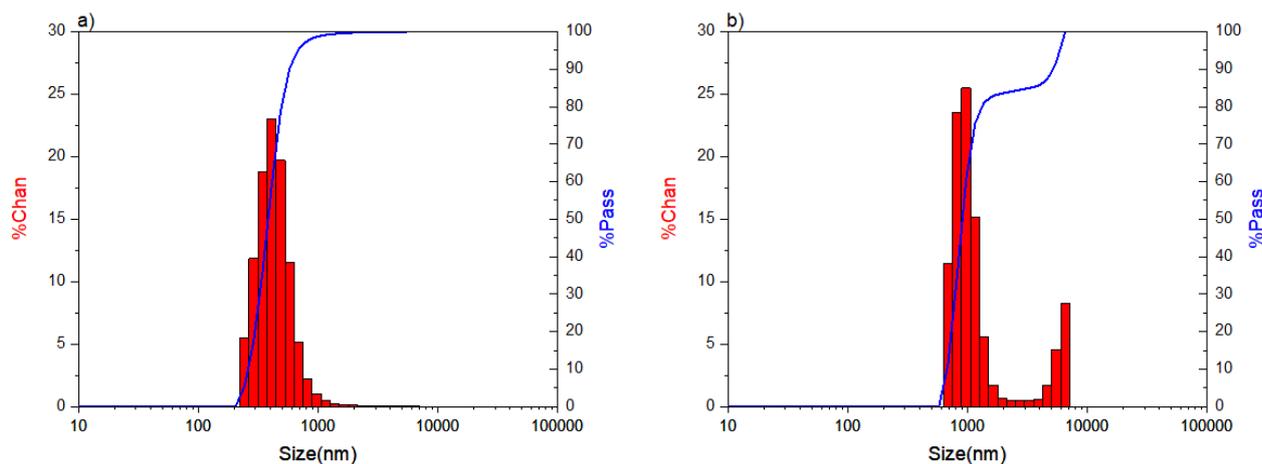


Рисунок 22 - Результаты DLS-анализа кристаллитов MIL-100, синтезированных микроволновым (а) и сольвотермическим (б) методами

Изображения трансмиссионной электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием микроскопа Tecnai G2 BioTwin (FEI Company, Hillsboro, OR, USA), работающего при 120 кВ. Снимки кристаллических структур MIL-100, синтезированные различными методами, представлены на рисунке 23. Исследование размера полученных кристаллитов при помощи просвечивающей микроскопии позволило обнаружить более крупные агрегаты частиц MIL-100, синтезированных микроволновым методом. Результаты демонстрируют очевидную разницу в размерах частиц для образцов, синтезированных различными методами (MIL-100 MW и НТ MIL-100), что подтверждает образование мелких частиц в условиях микроволнового синтеза MIL-100 MW и крупных частиц для гидротермального синтеза НТ MIL-100. Анализ снимков ПЭМ даёт грубую оценку в 110 ± 60 нм для образца MIL-100 MW.

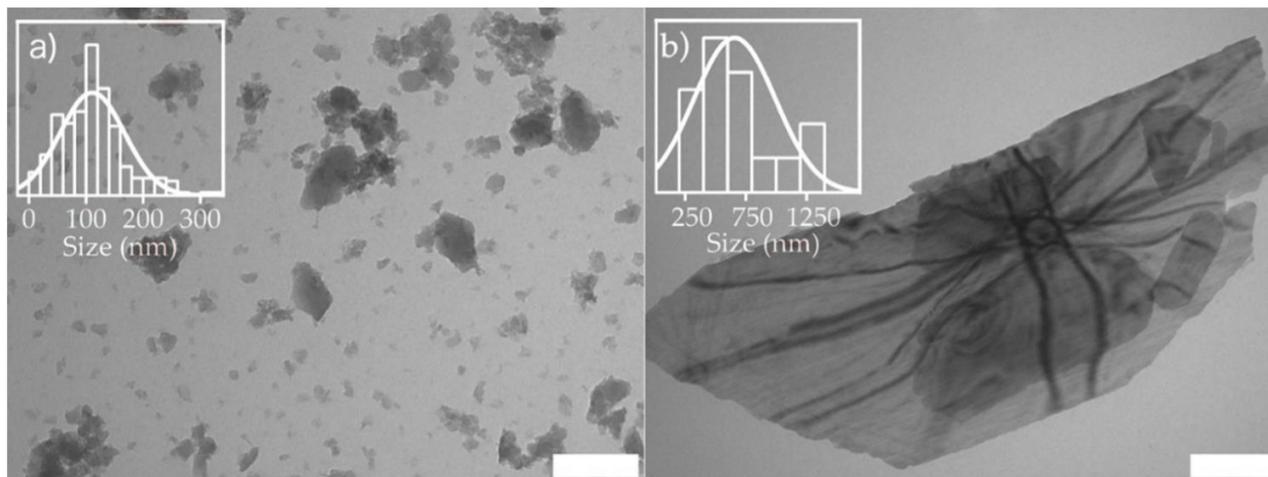


Рисунок 23 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии и анализ распределения частиц MIL-100 (Fe), синтезированных микроволновым (а) и гидротермальным (б) методами. Масштабная линейка составляет 200 нм. На вставках показано распределение по размерам

Анализ частиц MIL-100, синтезированного гидротермальным методом, не продемонстрировал одномодальное распределение размеров. Помимо больших кристаллитов присутствует фракция из более мелких частиц со средним размером примерно 500 нм. Также в НТ MIL-100 были обнаружены крупные микрометровые частицы. Интересно, что на представленных изображениях ПЭМ (Рис. 23б) частиц НТ MIL-100 наблюдается нанолистовая структура. Более того, на ПЭМ-изображениях большого кристалла были отчетливо видны линии Кикучи, что свидетельствует об изгибе нанолиста. Этот изгиб может происходить из-за присутствия более мелких частиц, которые также видны под крупной частицей на рисунке 23б. Причиной отклонения размеров частиц от нормального распределения для образца НТ MIL100 могло быть смятие нанолистов MIL-100.

Изотермы адсорбции азота были измерены с помощью порозиметра ASAP 2020 (“Micrometrics”, Norcross, Джорджия, США). Перед измерением образцы были дегазированы при 100 °С в динамическом вакууме на протяжении 24 часов. Адсорбция азота была измерена при -196°С. Распределение пор по размерам было

рассчитано на основе модели щелевых пор с использованием теории функционала плотности, основываясь на данных, полученных для полной изотермы адсорбции. Форма изотермы для MIL-100, полученного гидротермальным методом (Рисунок 24а), соответствует типу I в классификации IUPAC и свидетельствует о наличии в материале микропор. Стоит отметить, что для исследуемого образца имеет место слияние адсорбционного и десорбционного участков, что говорит об отсутствии мезопор, что также подтверждается распределением пор по размерам: MIL-100, полученный гидротермальным методом, демонстрирует один пик в области 2 нм (рисунок 24б).

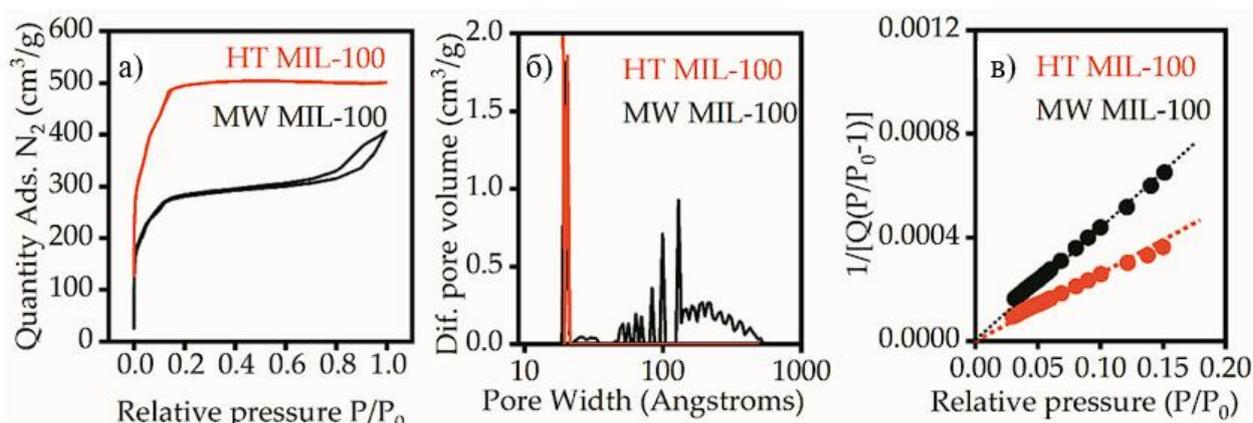


Рисунок 24 - Адсорбция-десорбция азота (а) изотермы, (б) распределение пор по размерам и (в) график уравнения БЭТ

Изотерма для MIL-100 MW соответствует типу IV в классификации IUPAC (рис. 24а). Область изотермы при относительных давлениях от 0 до 0,2 соответствует образованию монослоя и говорит о наличии микропор. Но выраженная гистерезисная петля, вызванная эффектом капиллярной конденсации, свидетельствует о наличии мезопор. Полученные результаты согласуются с распределением пор по размеру на рисунке 23б. MIL-100, синтезированный микроволновым методом, обладает микропорами размером в области 2 нм, однако на рисунке 24б также кривая, соответствующая MIL-100, полученного микроволновым методом, имеет интенсивные пики в области размеров больше 10 нм. Для исследуемых образцов методом Брунауера–Эммета–Теллера (БЭТ)

была оценена удельная площадь поверхности в диапазоне относительных давлений от 0,03 до 0,15 в 25 точках измерения (рисунок 3в). Данные, полученные в данном диапазоне, хорошо соответствуют линейному виду уравнения Брунауера–Эммета–Теллера, так как корреляционный коэффициент составил не меньше 0,9996. Для образца, синтезированного гидротермальным методом, удельная площадь поверхности составляет 1929 м²/г, в то время как для MIL-100, полученного микроволновым методом синтеза, она составляет 1075 м²/г. Объем пор для MIL-100, синтезированного гидротермальным методом, в точке P/P₀ = 0.97, составил 0.77 и 0.60 для образца, полученного микроволновым методом. Полученные значения удельной площади для исследуемых образцов ниже, чем литературные данные для объемного MIL-100(Fe), которые составляют примерно 2800 м²/г. Наблюдаемое снижение удельной площади поверхности связано с объединением наночастиц в агломераты MIL-100, синтезированного микроволновым методом, в то время как кристаллиты MIL-100, полученные гидротермальным методом, сминаются, что можно заметить на снимках просвечивающего электронного микроскопа.

Для биомедицинских приложений преимущественно используются наноразмерные частицы материалов, то есть меньше 100 нм, однако более крупные кристаллиты имеют большую удельную поверхность; поэтому было принято решение использовать этот образец в качестве эталона. Для подтверждения наличия лейцина в порах MIL-100 использовали ИК-спектроскопию.

Спектры FTIR были получены на спектрометре Bruker VERTEX 70 (Billerica, MA, USA) в геометрии пропускания при комнатной температуре. Результаты исследования представлены на рисунке 25.

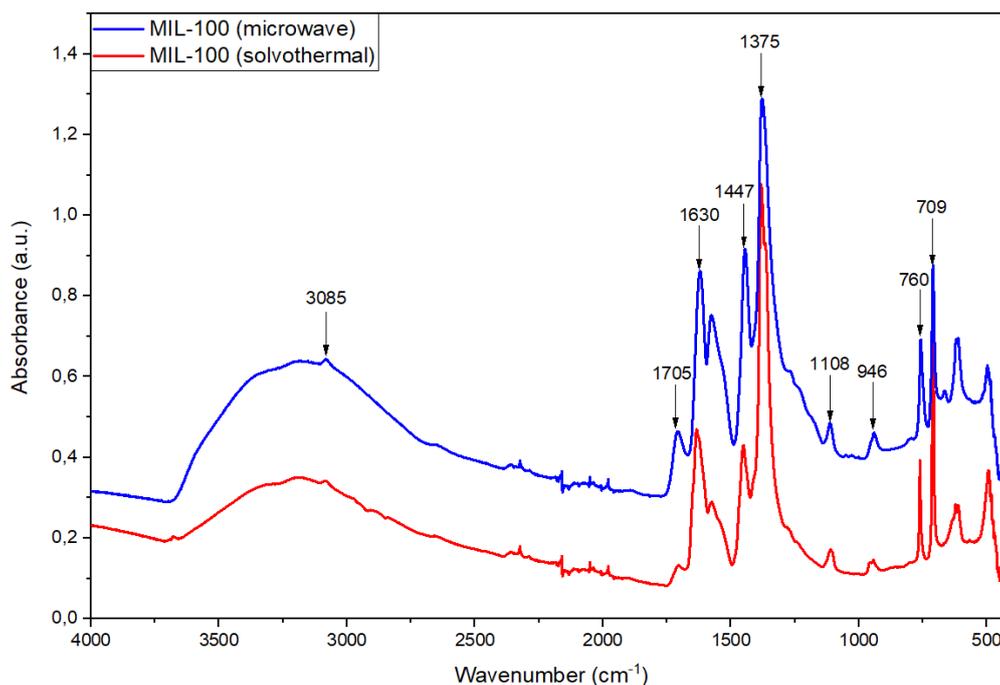


Рисунок 25 - ИК-спектры чистого MIL-100, синтезированного микроволновым и сольвотермическим методами

Полученные ИК-спектры полностью совпадают с опубликованными ранее [19, 20]. ИК-спектры измеряли в режиме пропускания и нормировали от минимума к максимуму. Это позволяет утверждать, что ИК-спектры образцов, синтезированных разными методами, похожи, но имеют разную интенсивность. Например, обратите внимание на широкий пик $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, который соответствует колебаниям H_2O в порах МОКП. На рисунке 5 отчетливо видна разница в интенсивности этого пика между микроволновым и гидротермальным синтезом MIL-100. Низкую интенсивность в спектре гидротермального MIL-100 можно объяснить тем, что размер кристаллитов гидротермального метода значительно больше, чем у СВЧ. Кроме того, пик 3085 cm^{-1} , соответствующий колебаниям C-H, наблюдается без изменений в обоих спектрах. В области «отпечатков пальцев» от 2000 до 500 cm^{-1} положение пиков соответствует химическим связям в металлоорганической каркасной структуре MIL-100. В основном пики в этой области соответствуют колебаниям линкера, например, 1721 cm^{-1} соответствует C=O, а 1627 cm^{-1} соответствует $\nu(\text{C-O})$. Симметричные и асимметричные колебания

карбоксильной группы расположены при 1447 см^{-1} и 1375 см^{-1} . Далее колебания бензольного кольца соответствуют 1108 см^{-1} и 946 см^{-1} , а колебания C - H соответствуют бензольному кольцу 750 см^{-1} и 790 см^{-1} . Чтобы определить вклад лейцина в ИК-спектр, данные были разделены на область водных колебаний (4000 см^{-1} - 2000 см^{-1}) на рисунке 26 и область «отпечатков пальцев» (2000 см^{-1} - 400 см^{-1}) на рисунке 27.

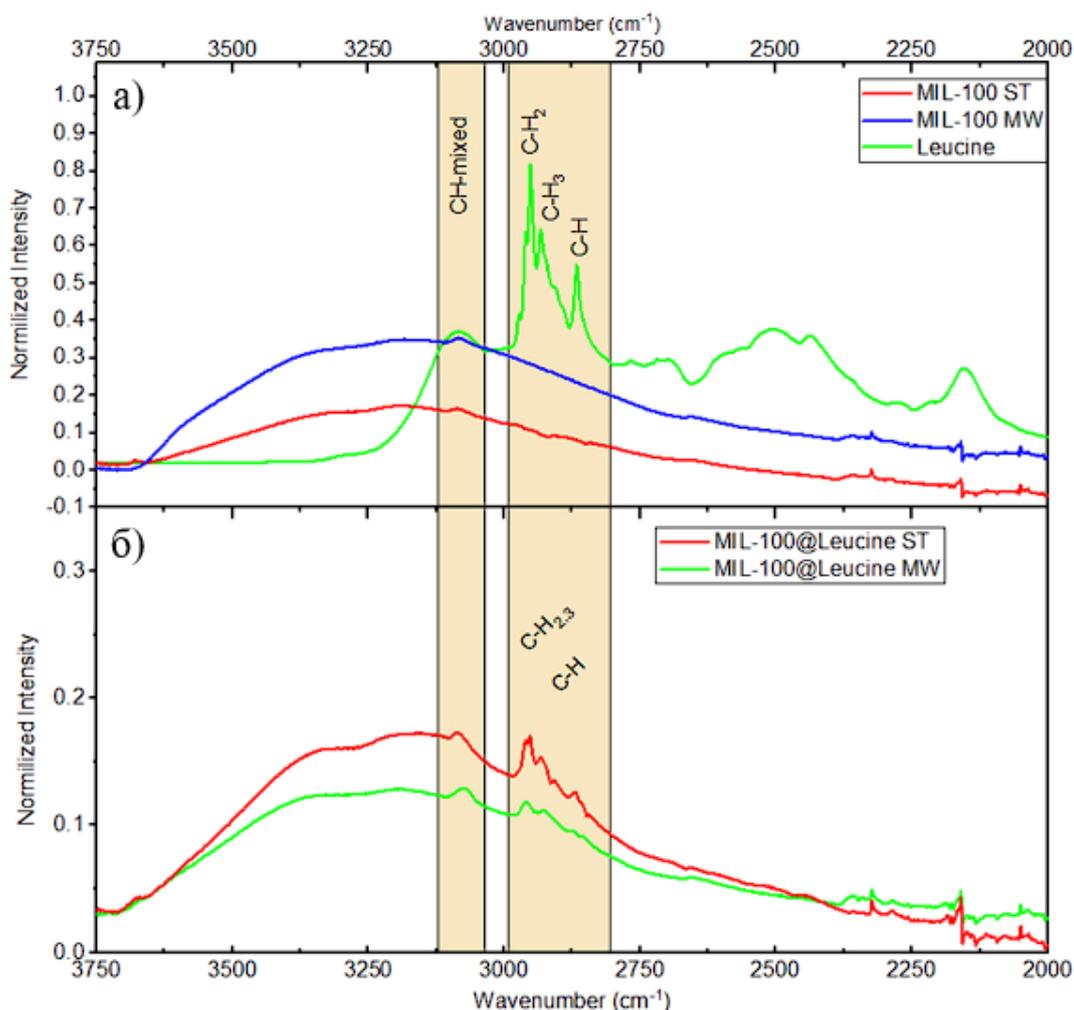


Рисунок 26 - «Водная» область ИК спектров образцов MIL-100

Рисунок 26а демонстрирует FTIR спектры чистых образцов MIL-100, синтезированных с использованием гидротермального и микроволнового методов в области «водных» колебаний от 4000 до 2000 см^{-1} , которые содержат микрокристаллиты и нанокристаллиты соответственно. Можно заметить, что

интенсивность пика воды в образце, загруженном лейцином, значительно меньше (рисунок 26б), чем в чистом образце. Это свидетельствует о том, что присутствие лейцина в порах металлоорганической каркасной структуры вытесняет определенное количество молекул воды. Присутствие лейцина также подтверждает увеличение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям С-Н групп.

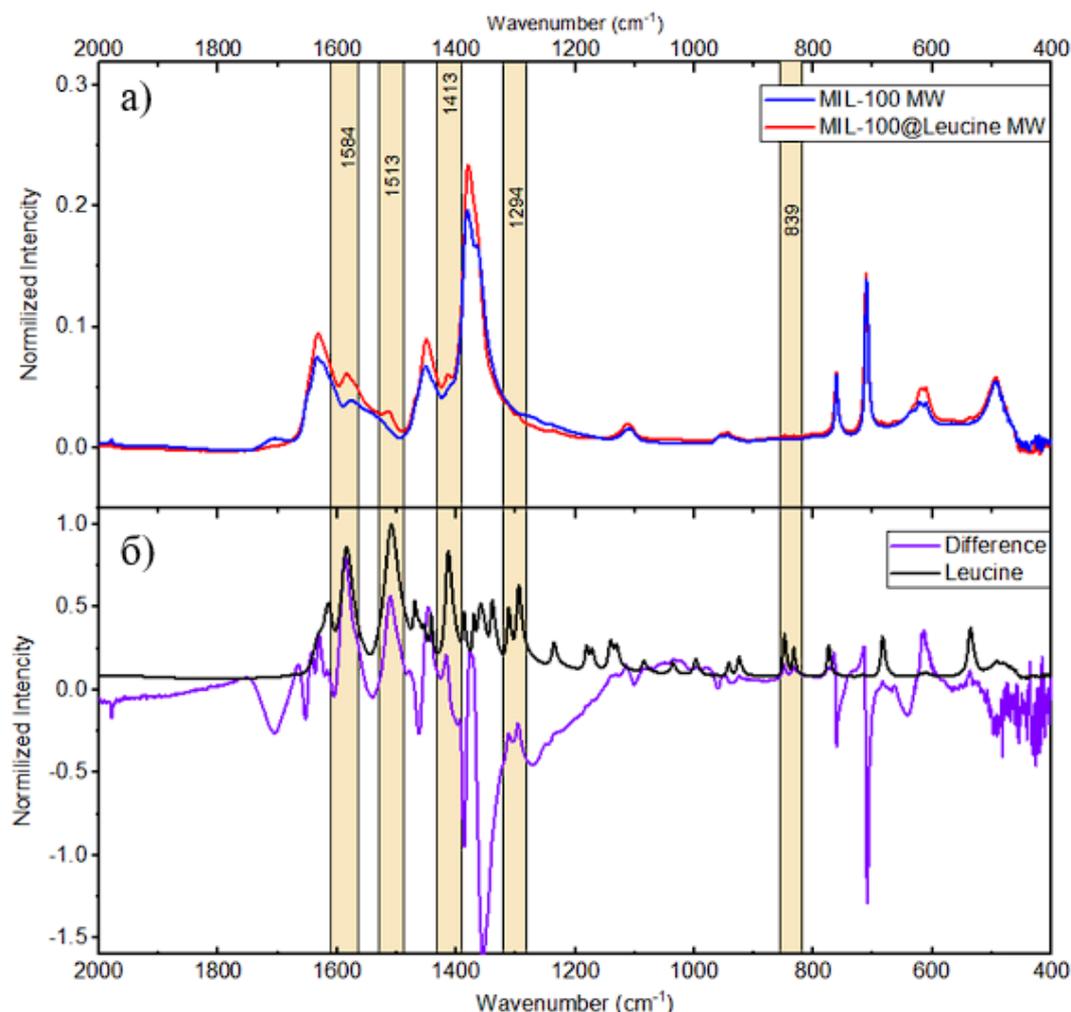


Рисунок 27 - Область «отпечатков пальцев» ИК-спектров микрокристаллов MIL-100, синтезированных сольвотермическим методом

Для определения вклада лейцина в области отпечатков пальцев ИК-спектра MIL-100 на рисунке 27а приведены спектры микрокристаллов MIL-100, синтезированных гидротермальным методом, а на рисунке 27б – спектр лейцина и разностный спектр микрокристаллов MIL-100, так что из спектра MIL-100,

нагруженного лейцином, вычитается спектр чистого MIL-100. Благодаря разностному спектру MIL-100 можно определить, какие изменения вносит постобработка лейцина в ИК-спектр. Например, можно наблюдать увеличение интенсивности пиков 1584, 1513, 1413 cm^{-1} , расположенных в области колебаний карбоксильной группы. Эти изменения также видны в спектре MIL-100 с лейцином. Разностный спектр показывает увеличение интенсивности с совпадением со спектром лейцина на частотах 1294 и 839 cm^{-1} . Однако эти пики трудно выделить в спектре MIL-100, насыщенного лейцином из-за их небольшой интенсивности относительно исходных пиков MIL-100.

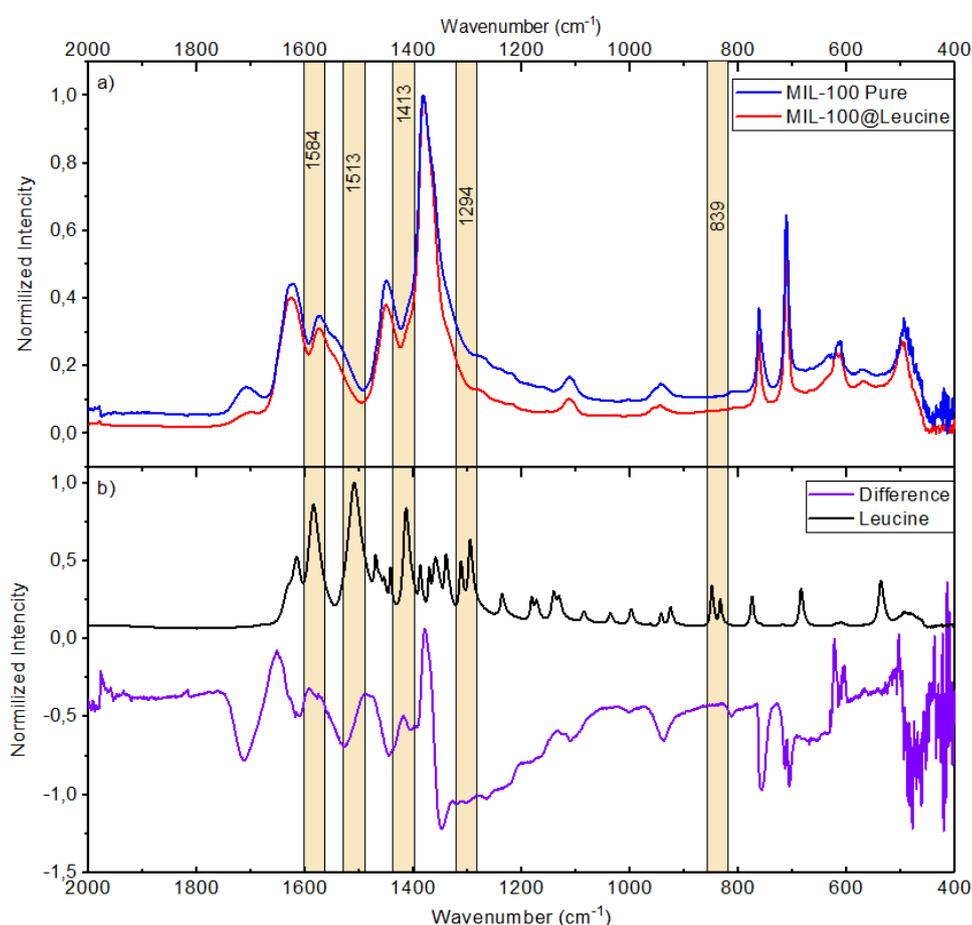


Рисунок 28 - Область отпечатков пальцев ИК-спектров нанокристаллов MIL-100, синтезированных микроволновым методом

Рисунок 28а демонстрирует ИК-фурье спектры MIL-100 в чистом виде и MIL-100, загруженного лейцином, синтезированных микроволновым способом. На

рисунке 28б можно увидеть их разностный спектр и спектр чистого L-лейцина. Похожие изменения можно заметить и при загрузке лейцина в микрокристалл, однако в гораздо меньшей степени. Таким образом, можно сделать вывод, что нанокристаллы хуже поглощают лейцин, чем микрокристаллы. Аналогичный эффект можно было бы наблюдать, если бы загрузка лейцином не была успешно завершена в МОКП, а постсинтетический обмен приводил к механической смеси MIL-100 и лейцина.

С целью подтверждения успешного проведения загрузки лейцином, было проведено анализ методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциально сканирующей калометрии (ДСК) чистого MIL-100, образца после постсинтетического обмена и специально приготовленной смеси MIL-100 и лейцина. Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию провели на приборе STA 449 F5 Jupiter (“NETZSCH-Geratebau GmbH”, Selb, Германия) в воздушной атмосфере.

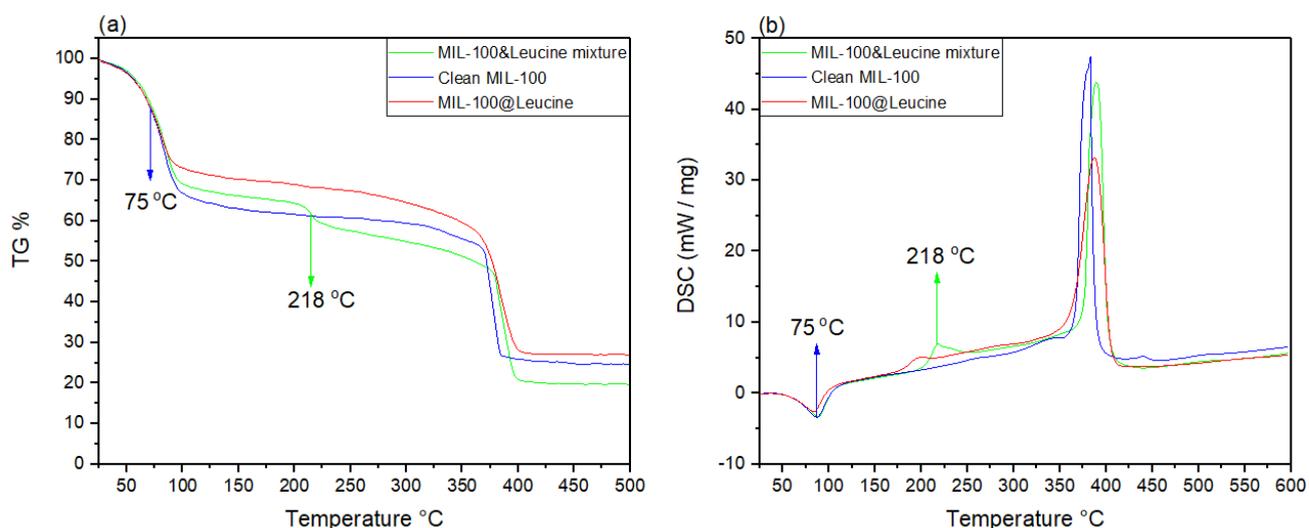


Рисунок 29 - ТГА (а) и ДСК (б) анализ чистого MIL-100, MIL-100, загруженного лейцином, и механической смеси MIL-100 и лейцина

Рисунок 29 демонстрирует термогравиметрический анализ (Рисунок 29а) и дифференцированную сканирующую калориметрию трех образцов: MIL-100, полученного гидротермальным методом, MIL-100, полученного гидротермальным

методом с загрузкой лейцина, и механическая смесь чистого лейцина с MIL-100. Все образцы теряют массу при 75°C (рисунок 29а) из-за испарений молекул воды из пор МОКП. Данный процесс подтверждается эндотермической природой процесса (рисунок 29б). Если обратить внимание на термогравиметрическую кривую механической смеси лейцина и MIL-100, полученного гидротермальным методом (рисунок 29а) при температуре 218°C, можно наблюдать снижение массы, что соответствует экзотермическому процессу в профиле ДСК при той же температуре (рисунок 29б). Данный процесс связан с разложением лейцина. На профиле ДСК, соответствующего MIL-100, синтезированного гидротермальным методом и загруженного лейцином, пик экзотермической реакции сдвинут в сторону низких температур, что можно объяснить процессом деструкции L-лейцина внутри пор MIL-100, однако данный процесс плохо заметен на кривой термогравиметрии из-за низкого соотношения масс L-лейцина к МОКП MIL-100. Эндотермический процесс, присутствующий на профилях ДСК всех образцов в диапазоне температур от 350 °C до 400 °C, связан с разрушением структуры MIL-100. Интенсивность данного пика обусловлена начальной весовой нагрузкой образцов.

Анализ высвобождения лейцина из образца MW@Leu MIL-100 был проведен при помощи УФ-видимой спектроскопии. Для этого образец MIL-100, синтезированный микроволновым методом и модифицированный L-лейцином, а также контрольные образцы, которые не подвергались постсинтетической обработке, были смешаны с 4 мл дистиллированной воды и оставлены при перемешивании на протяжении 2 часов. После выделения осадка центрифугированием полученный супернатант отбирали и разбавляли десятикратно дистиллированной водой. Для определения концентрации лейцина в водном растворе использовали калибровочную кривую. Спектры супернатантов для образцов MIL-100, синтезированного микроволновым методом, чистого и загруженного лейцином, представлены на рисунке 30. Для оценки количества высвобожденных молекул лейцина был рассчитан разностный спектр.

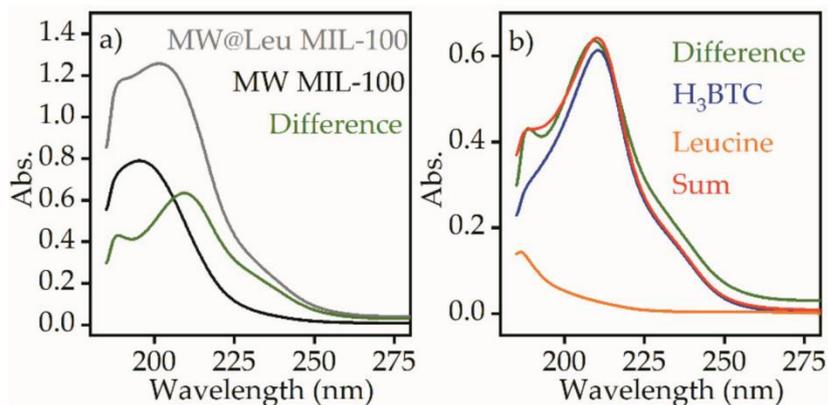


Рисунок 30 – (а) UV-VIS спектры, измеренные для разбавленного супернатанта образцов MW@Leu MIL-100 (серый) и MW MIL-100 (черный), и их разностный спектр (зеленый). (б) Разностные спектры (зеленый), лейцин (оранжевый), H₃BTC (синий) и сумма компонентов лейцина и H₃BTC (красный)

Обратив внимание на рисунок 30б, можно заметить, что разностный спектр не соответствует чистому компоненту лейцина, имеющему пиковое поглощение при 187 нм. Поэтому разностный спектр был воспроизведен с помощью линейной аппроксимации комбинации спектров L-лейцина и линкера H₃BTC, который является одной из структурных составляющих МОКП MIL-100. Линейная аппроксимация демонстрирует наличие H₃BTC в концентрации 29 мкг/мл и концентрацию лейцина 17 мкг/мл после высвобождения.

Исследования цитотоксичности чистого MIL-100 и MIL-100 загруженного L-лейцином были проведены с использованием клеток HeLa. 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.

Таблица 2 – Результаты тестов на цитотоксичность

| Группа | Выживание, % Медиана [25-е, ..., 75-е перцентили] | Среднее \pm стандартное отклонение | pLevel Манна- Уитни, по сравнению с контрольной группой | Процентное изменение по сравнению с контрольной группой |
|-------------------|--|--|---|---|
| Контроль | 100.00 [96.75, ..., 100.00] | 98.61 \pm 2.23 | - | - |
| MW MIL- 100 | 83.00 [56.75, ..., 91.50] | 76.78 \pm 20.11 | <0.001 | ↓ 17% |
| MW@Leu MIL-100 | 96.00 [81.75, ..., 97.75] | 90.78 \pm 9.52 | 0.019 | ↓ 4% |

Ключевым результатом исследования с точки зрения биологии можно считать то, что MIL-100, загруженный L-лейцином, показал значительно меньшую цитотоксичность в сравнении с незагруженным аналогом. Это указывает на значительное явление: улучшение клеточной физиологии и снижение химической токсичности благодаря обычной (хоть и незаменимой) аминокислоте L-лейцину. Хотя L-лейцин является ключевой аминокислотой и, несмотря на хорошо известный факт его способности к модуляции одной из основных сигнальных систем клеток (mTOR/Akt подпуть PI3K/Akt пути), биомедицинские технологии L-лейцина все еще далеки от развития. Тем не менее, в нашем исследовании мы демонстрируем, что L-лейцин является потенциальным кандидатом для целевой дезинтоксикационной терапии и сопутствующих подходов в медицине, косметической промышленности, реабилитации, и так далее.

В то же время, результаты явно демонстрируют, что применение основных метаболитов для перенастройки клеточных сигнальных путей сильно зависит от адресной доставки. Доводы следующие. В наших опытах клетки инкубировались в

стандартных условиях – в DMEM среде с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки. Эта система выращивания содержит L-лейцин как стандартный компонент в концентрации примерно 100 мкг/мл или выше. L-лейцин, загруженный МОКП MIL-100, составляет не менее 5% от общего количества L-лейцина в среде для культивирования клеток. Тем не менее, эта маленькая фракция, при внедрении в клетки при помощи наноносителя MIL-100, приводит к изменениям клеточного ответа на первоначально токсичный МОКП. Данный факт демонстрирует, что 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.

3.3 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™). Использование инфракрасного микроскопа позволяет с большей точностью изучать динамику химических связей, происходящих в кристалле в процессе активации структуры, а использование синхротронного излучения обеспечивает необходимую интенсивность излучения для фокусировки на одном кристалле. Данная методика исследования отличается от классической методики анализа кристаллических материалов (измерения образца, спрессованного в таблетку с бромидом калия, или использования приставки ATR) тем, что использование инфракрасного микроскопа и фокусировка луча на едином кристалле позволяет исключить взаимодействие между кристаллитами и проследить как динамику гостевых молекул воды внутри кристаллической структуры, так и динамику химических связей в процессе активации структуры.

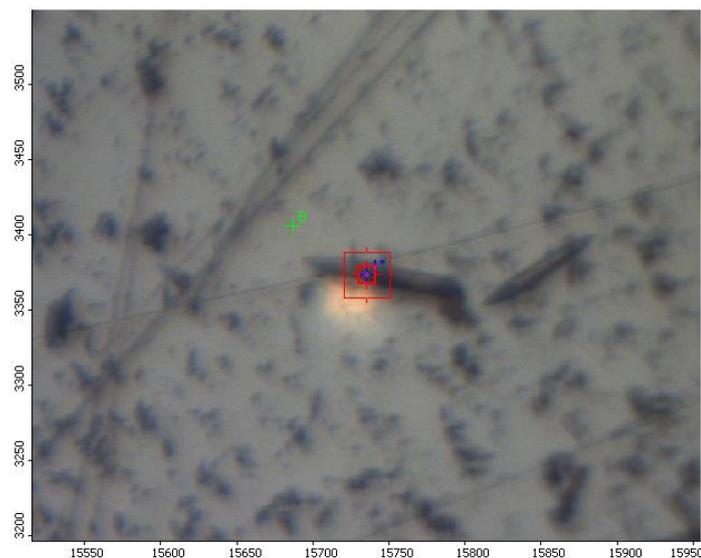


Рисунок 31 - Снимок подготовленного образца MIL-88a на ИК-микроскопе

Первым этапом исследования является проведение измерений в условиях высокой и низкой влажности для анализа её влияния (то есть влияния количества потенциальных гостевых молекул воды в атмосфере) на динамику ИК пиков. Результатом измерений являются каскад инфракрасных спектров в диапазоне температур от 30 °С до 200 °С с шагом в 10 °С. На рисунке 32 представлены спектры, полученные для структуры MIL-88a во влажной атмосфере RH=80%: слева представлен процесс нагрева, справа – процесс охлаждения.

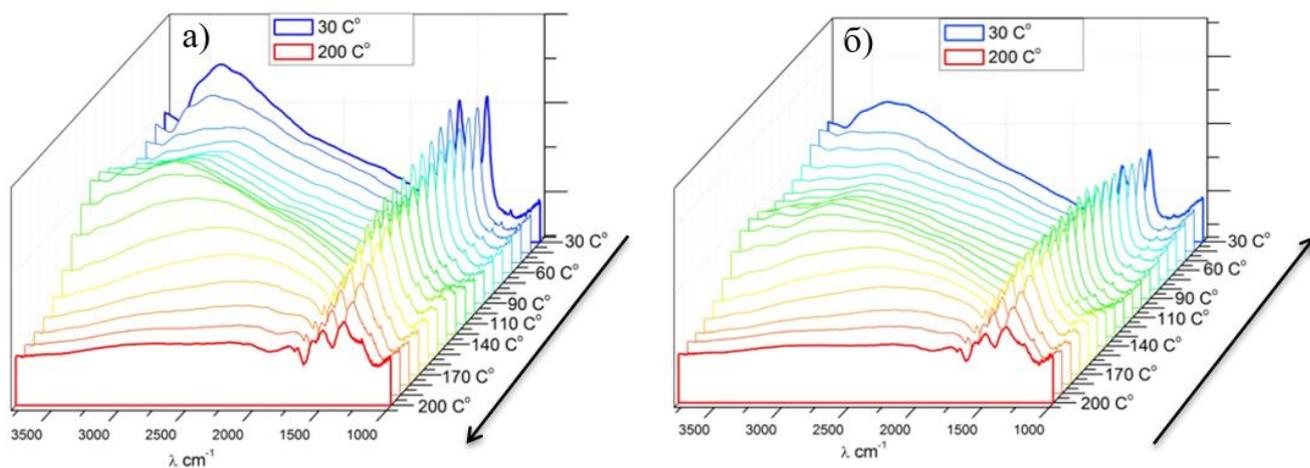


Рисунок 32 – *In-situ* измерения ИК спектров металл-органического каркасного полимера Mil-88a при относительной влажности 80%, а) в процессе нагрева, б) в процессе охлаждения

При первом взгляде на полученные результаты (рисунок 32) можно обратить внимание на наличие повышенного фона на спектрах. Этот факт и динамика фона могут быть объяснены как краевыми эффектами измеряемого кристалла, так и температурными изменениями в элементах оптической системы: предметное стекло бромида калия, на которое нанесен образец и окна нагревательной ячейки.

Обратив внимание на область спектров от 3500 до 2500 см^{-1} , можно оценить динамику пиков, соответствующих молекулам воды и ОН-группам. При повышении температуры интенсивность данных пиков падает, что соответствует как испарению воды с поверхности МПЛ-88а, так и высвобождению молекул воды из пор металл-органического каркасного полимера. Снижение интенсивности наблюдается при температуре 140–150 °С. Обратив внимание на эту же область спектров на рисунке 32б, можно отметить, что данный процесс обратим, и при охлаждении, следуя за трансформацией структуры, металл-органический каркасный полимер МПЛ-88а поглощает молекулы воды из окружающей его влажной среды. Для того чтобы более подробно рассмотреть происходящие изменения в «структурной» области спектров (1100 – 1900 см^{-1}), результаты измерений области разделены на две части: в первую часть входят данные от комнатной температуры до 100 °С, а во вторую часть входят данные от 100 °С до 200 °С.

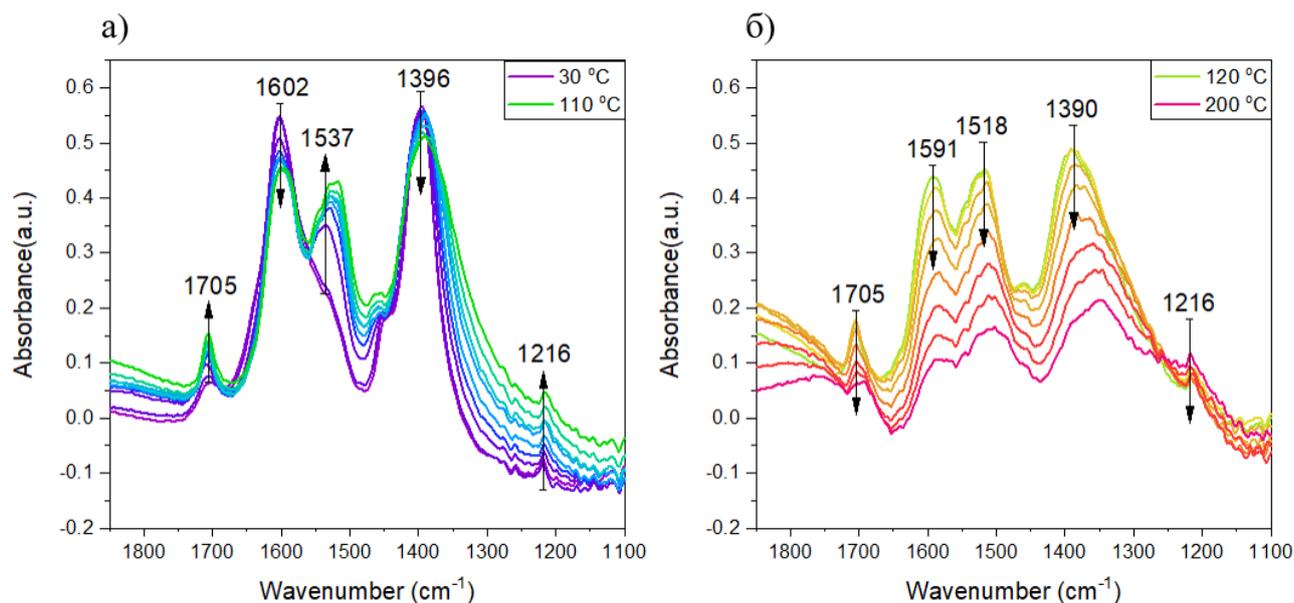


Рисунок 33 - Инфракрасные спектры MIL-88a в «структурной» области при RH=80% в процессе нагрева: а) от 30 °С до 110 °С; б) от 120 °С до 200 °С

На рисунке 33а отмечены пики, соответствующие химическим связям, присутствующим в металл-органическом каркасном полимере MIL-88a, что позволяет также оценить происходящие изменения. Таким образом, можно отметить снижение интенсивности пиков при 1602 см⁻¹ и при 1396 см⁻¹, которые соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы фумаровой кислоты соответственно. Стоит отметить сдвиг данных пиков в сторону меньшего волнового числа. На рисунке 33б продемонстрировано, что максимумы данных пиков при температуре 120 °С сдвинулись на 1591 и 1390 см⁻¹. Данное изменение может говорить об изменении межатомных расстояний в карбоксильной группе фумаровой кислоты при активации структуры. Плечо на 1537 см⁻¹ с повышением температуры превращается в полноценный пик с максимумом на 1518 см⁻¹. Описание данного пика не было обнаружено в литературных данных, однако, данное изменение можно также связать со структурными изменениями в процессе активации структуры MIL-88a. Также можно отметить увеличение интенсивности пика на 1705 см⁻¹ и оставшимся неизменным пик на 1216 см⁻¹, которые соответствуют двойной химической связи

между углеродами (C=C). На рисунке 33б продемонстрировано снижение интенсивностей всех наблюдаемых пиков, что может быть связано как с температурными изменениями оптической системы, так и разрушением структуры MIL-88a. Однако измерения, проведенные в процессе охлаждения металл-органического каркасного полимера во влажной среде RH=80%, показывают, что описанные изменения полностью обратимы.

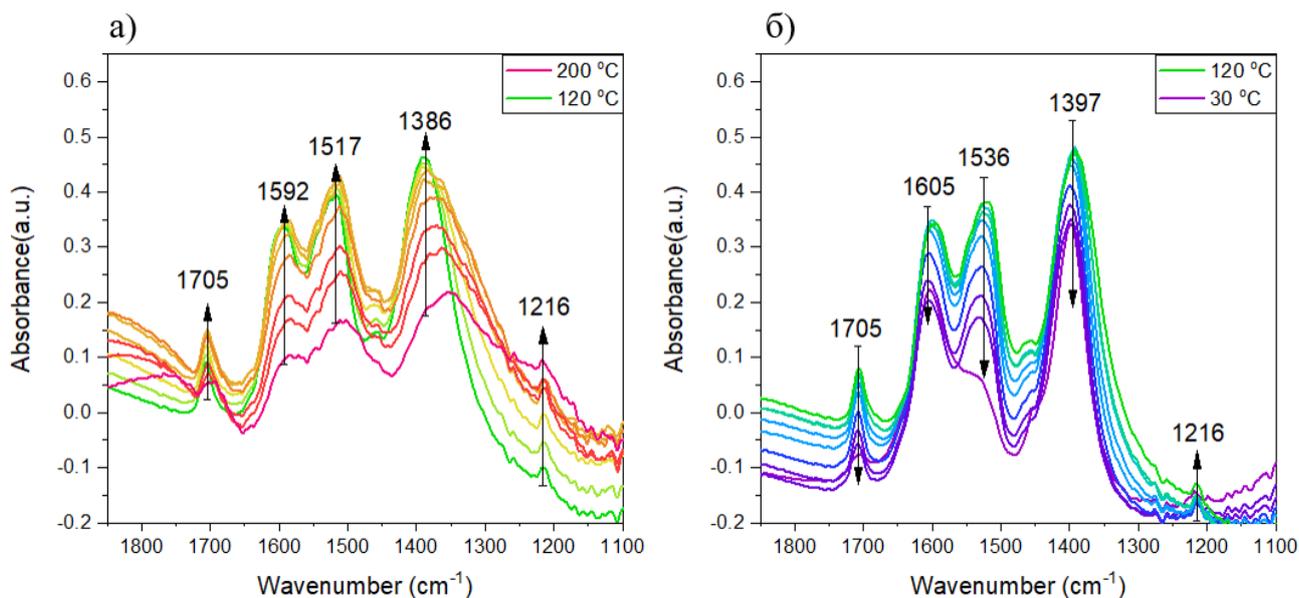


Рисунок 34 - Инфракрасные спектры Mil-88a в «структурной» области при RH=80%, в процессе охлаждения: а) от 200 °C до 120 °C; б) от 110 °C до 30 °C

На рисунке 34 представлены ИК спектры, измеряемые в процессе охлаждения металл-органического каркасного полимера MIL-88a в области «отпечатков пальцев». Можно отметить, что с началом охлаждения наблюдается рост интенсивностей пиков (Рисунок 34а), а также возвращается их положение. В результате охлаждения до комнатной температуры положения пиков возвращаются в начальные. Не идентифицированный пик на 1536 см⁻¹ становится плечом пика 1605 см⁻¹. Принимая во внимание, что на рисунке 32 можно также отметить возвращение пиков соответствующих молекулам воды, можно утверждать, что происходящие изменения полностью обратимы, поэтому было решено провести аналогичные измерения в среде с низким уровнем влажности. Для

проведения данных измерений измерительная ячейка продувалась газом N_2 . По достижению на датчике влажности значения $RH=0.1\%$ начиналось проведение измерений, аналогичных измерениям при высокой влажности. Результаты данных измерений представлены на рисунке 35.

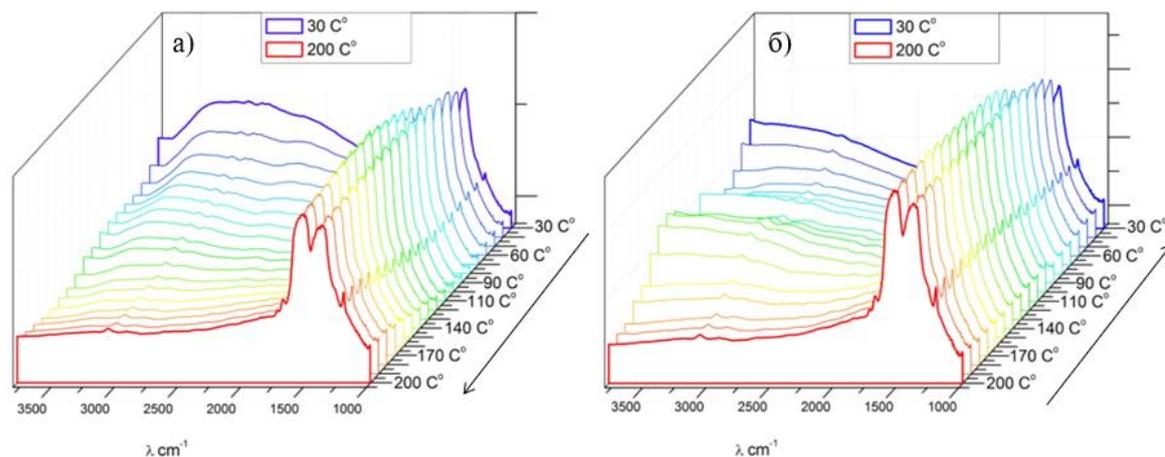


Рисунок 35 - *In-situ* измерения ИК спектров металл-органического каркасного полимера MIL-88a при относительной влажности 0.1%: а) в процессе нагрева; б) в процессе охлаждения

Полученные инфракрасные спектры обладают аналогичным вкладом в фон, как и в измерениях при значениях относительной влажности, близким к 80%. В начале измерений, а именно с началом нагрева, на рисунке 35а можно также идентифицировать широкие пики в области от $3500-2500\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям молекул воды и ОН-групп, однако данные пики менее ярко выражены по сравнению с результатами измерений при высокой влажности. Причиной этого является меньшее количество или полное отсутствие молекул воды на поверхности исследуемого материала и в измерительной ячейке, следовательно, источником интенсивности наблюдаемого пика являются молекулы воды, находящиеся в порах металл-органического каркасного полимера MIL-88a. К моменту достижения температуры, равной 200 °C , можно отметить, что все присутствующие молекулы воды, находящиеся в порах исследуемого МОКП, покинули их. Затем в процессе

охлаждения на рисунке 35б отсутствует обратный рост данного широкого пика, что можно связать с отсутствием доступных для абсорбции молекул воды внутри измерительной ячейки. Обратим внимание на «структурную» область инфракрасных спектров, чтобы оценить изменения, происходящие в процессе нагрева структуры и возможность их возврата при охлаждении в сухой среде.

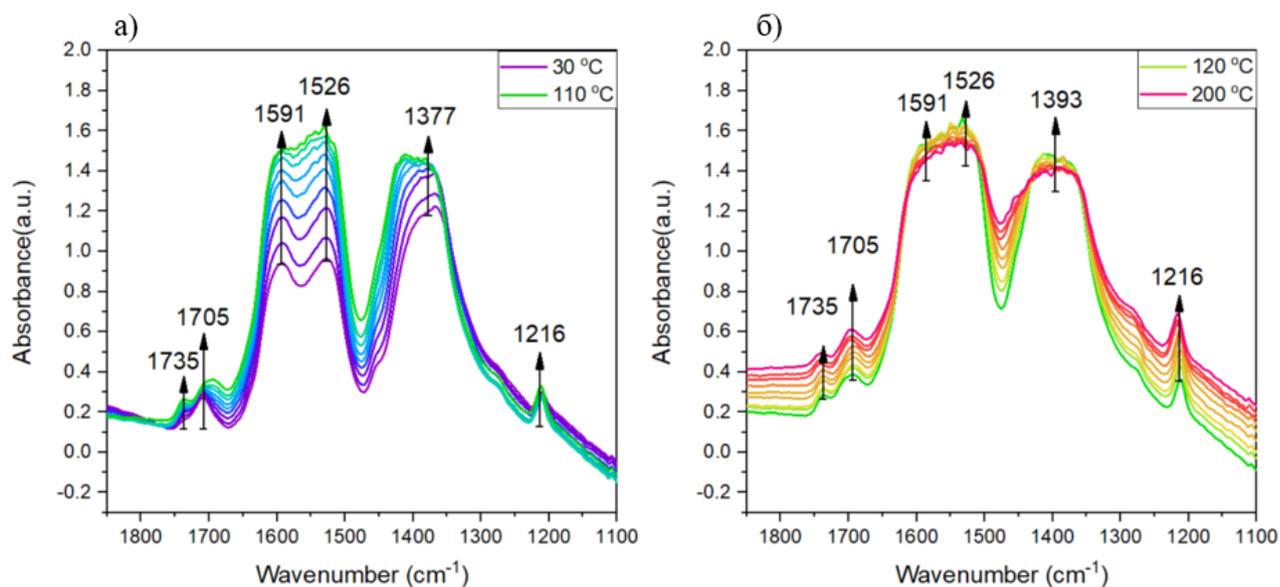


Рисунок 36 - Инфракрасные спектры Mil-88a в «структурной» области при RH=0.1% в процессе нагрева: а) от 30 °С до 110 °С; б) от 120 °С до 200 °С

В начале измерений на 1591 см^{-1} и 1526 см^{-1} присутствуют два выраженных пика. Первый пик на 1591 см^{-1} соответствует асимметричными колебаниями карбоксильной группы, в то время как пик на 1377 см^{-1} соответствует симметричным. Второй пик на 1526 см^{-1} является неопознанным пиком. Стоит отметить, что изначальное положение пиков отличается от положений этих же пиков в эксперименте, проводимом при высокой влажности. Также можно отметить присутствие плеча на 1735 см^{-1} , которое в процессе нагрева превращается в полноценный пик. С повышением температуры все максимумы растут в интенсивности и сливаются, что затрудняет их идентификацию уже при температуре 110 °С . Дальнейший нагрев металл-органического каркасного полимера в сухой среде не приводит к значительным изменениям (Рисунок 36б).

Таким образом, можно отметить, что наличие молекул воды в среде, окружающей МОКП, влияет на форму ИК спектров в «структурной» области. Более полную картину может дать анализ спектров, полученных при низких значениях влажности в процессе охлаждения.

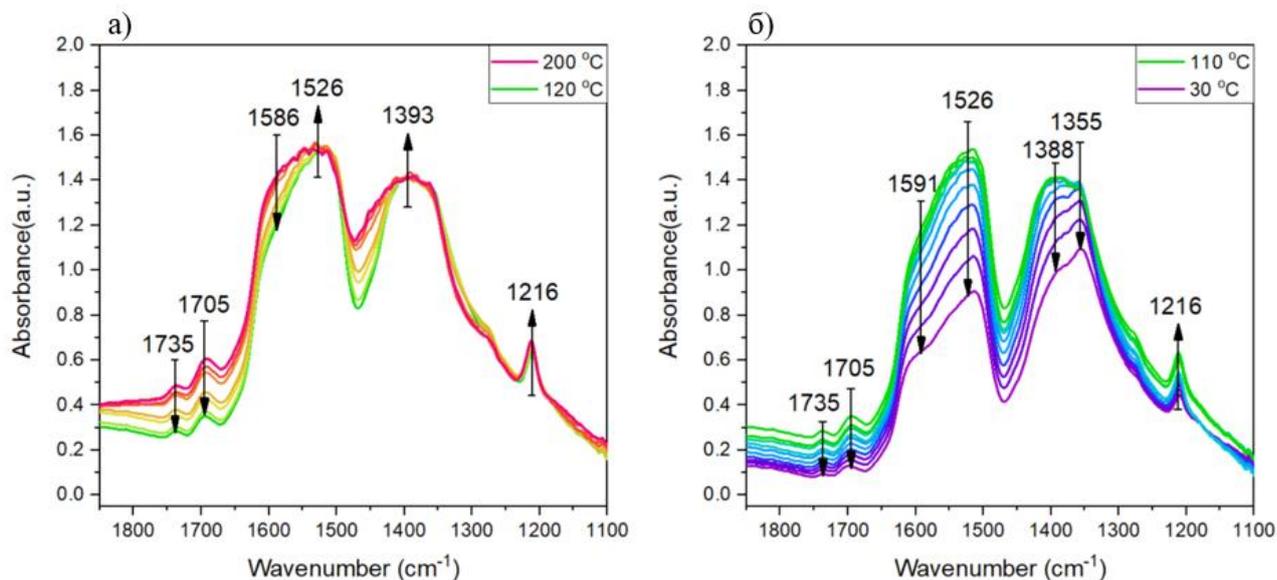


Рисунок 37 - Инфракрасные спектры MIL-88a в «структурной» области при RH=80% в процессе охлаждения: а) от 200 °С до 120 °С; б) от 110 °С до 30 °С

На ИК спектрах, полученных в процессе охлаждения от 200 °С до 120 °С, можно заметить снижение интенсивности в области 1586 см⁻¹. Остальные характеристические пики остаются неизменными. Однако, при продолжении охлаждения (рисунок 37б) наблюдается снижение интенсивностей и других характеристических пиков при 1526 см⁻¹, 1388 см⁻¹ и 1355 см⁻¹.

Таким образом, на основе проведенного анализа полученных данных было выявлено, что наличие молекул воды в измерительной ячейке, а следовательно, в окружении исследуемого металл-органического каркасного полимера, влияет на динамику химических связей исследуемого образца. При высокой влажности все изменения, происходящие с повышением температуры, обратимы, однако при проведении эксперимента в безводной среде обнаруживается, что начальные ИК спектры MIL-88a при комнатной температуре отличаются, кроме того,

происходящие изменения не обратимы при охлаждении. Приведем в сравнение ИК спектры MIL-88a при комнатной температуре до и после нагрева в двух проведенных экспериментах.

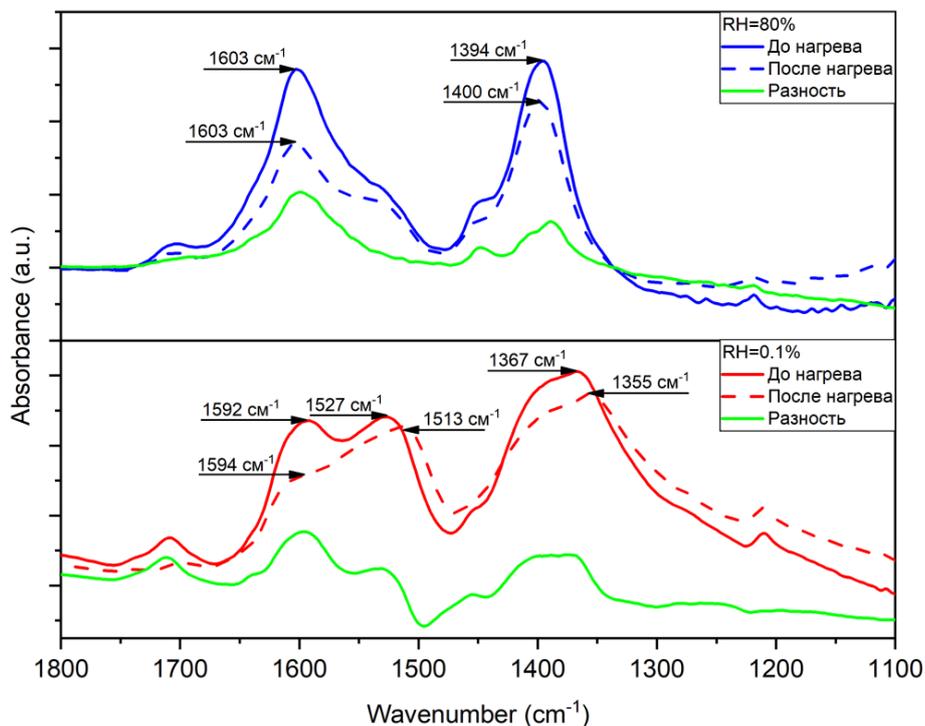


Рисунок 38 - ИК спектры MIL-88a при комнатной температуре до (сплошной) и после (прерывистый) нагрева в двух проведенных экспериментах при относительной влажности 80% (сверху) и 0.1% (снизу)

На рисунке 38 представлены результаты проведенных при разных значениях влажности экспериментов. Можно отметить, что наличие гостевых молекул в металл-органической каркасной структуре также влияет на возможность MIL-88a трансформировать свою структуру. При проведении эксперимента с RH=0.1% без абсорбции молекул воды структура остается в закрытом «активированном» состоянии. Дальнейшая работа будет направлена на исследование изменений в ИК спектрах в «структурной» области, а именно выявление причины появления пика в области 1527 см⁻¹ и определение причины сдвига максимумов пиков, соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы.

Анализ научной литературы по теме структурных изменений в металл-органическом каркасном полимере MIL-88a позволяет соотнести полученные результаты с возможными структурными изменениями в процессе активации структуры. В литературе представлена кристаллографическая информация о морфологии структуры MIL-88a в «открытом» и «закрытом состоянии» [72, 85]. Стоит отметить, что «закрытая» структура не является экспериментально подтвержденной, а была получена путем оптимизации «открытого» состояния MIL-88a. Рассмотрев структуру MIL-88a на рисунке 39, можно утвердить, что в процессе активации структуры MIL-88a поры металл-органического каркасного полимера сужаются, а вдоль пор структура растягивается за счет растягивания фумаровой кислоты, выступающей в качестве линкера, что объясняет сдвиги максимумов некоторых пиков.

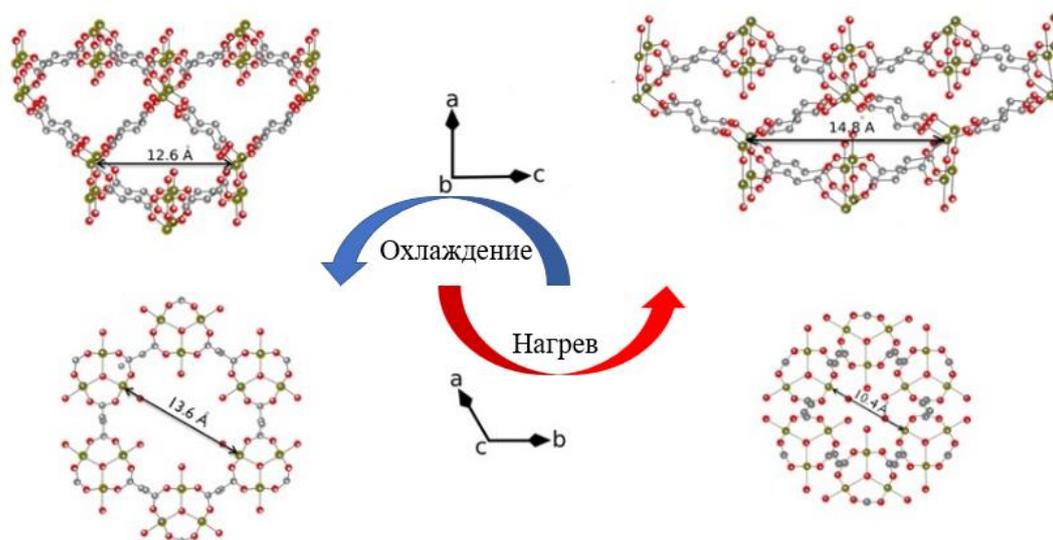


Рисунок 39 - Структура MIL-88a и процесс ее активации в направлениях: перпендикулярном порам (вверху) и вдоль пор (внизу)

Для объяснения динамики химических связей и идентификации неизвестных пиков 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 ранее [72, 85]. Элементарная ячейка активированного MIL-88a представлена на рисунке 40.

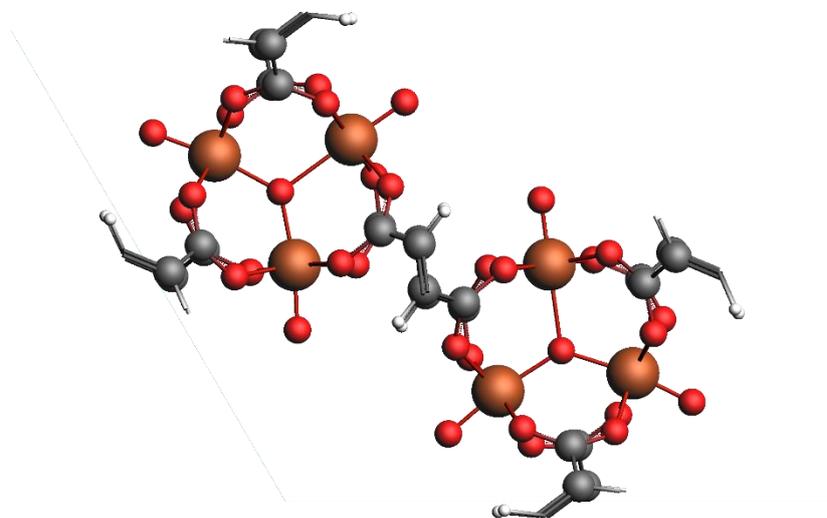


Рисунок 40 - Элементарная ячейка металл-органического каркасного полимера MIL-88a, используемая в DFT расчётах

ИК спектр гидратированного состояния MIL-88a описан в литературе. По этой причине наиболее интересно моделирование частот нормальных мод колебаний в активированном MIL-88a, и, соответственно, полученные теоретические данные будут приведены в сравнении с ИК спектром активированной структуры, полученный при 200 °С. Для проведения расчётов использовался потенциал GGA:PBE-D3. Перед проведением расчётов колебательных частот данная структура была геометрически оптимизирована, трансляция ячейки проводилась во всех трех измерениях с группой симметрии $P-62c$ (190). Перед расчётом частот колебаний была проведена геометрическая оптимизация данной структуры с указанными параметрами. Результатом проведенного моделирования является набор частот нормальных мод колебаний, присутствующих в структуре MIL-88a.

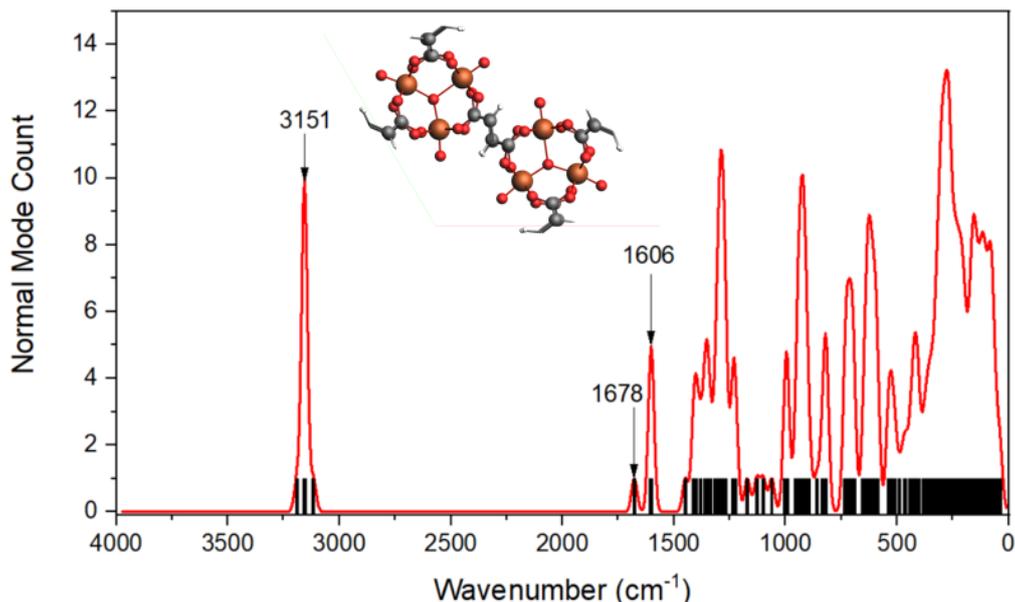


Рисунок 41 - Полученный в результате проведенного моделирования ИК-спектр активированной структуры MIL-88a представленной на рисунке 40

На рисунке 41 представлен результат проведенного моделирования, где черными столбами представлены конкретные моды колебаний, присутствующих в исследуемой структуре. Каждая мода описывается функцией Гаусса, сумма данных функций представлена в виде красной линии. Интенсивность каждого пика складывается из суммы функций Гаусса, которые описывают каждую моду колебания химической связи, поэтому представленные интенсивности не несут количественную информацию о конкретной связи, однако полученные результаты позволяют определить принадлежность той или иной частоты химической связи и виду этого колебания. Для сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными и идентификации пиков необходимо оптимизировать размазку, так как положения полученных частот не соответствуют положениям пиков в экспериментальных данных. Оптимизация размазки заключается в подборе параметров функций, которые описывают каждую полученную моду, а именно – коэффициент масштабирования, сдвиг по оси абсцисс и ширину функции на полувысоте. Коэффициент масштабирования отвечает за расстояние между модами колебаний, позволяя сжимать или раздвигать их. Данный параметр

характеризует расстояние между различными максимумами нормальных мод колебаний на ИК спектре. Локальные максимумы, расположенные вблизи 3151 см^{-1} принадлежат С-Н связям расположенным на линкере металл-органического каркасного полимера – фумаровой кислоте, а частоты, расположенные на 1678 и 1606 см^{-1} , соотносятся с различными модами колебаний С=С связи в фумаровой кислоте. Пики колебаний С-Н и С=С в линкере МОКП МПL-88а также присутствуют и на экспериментальных данных и описаны в литературе [122]. Параметры подгонки теоретического спектра, а именно коэффициент масштабирования и сдвиг, были получены исходя из положений известных колебаний С-Н и С=С в линкере МОКП МПL-88а. Ширина функции Гаусса является опциональным параметром, влияющим на общий вид полученного теоретического спектра. Так как целью является идентификация пиков на экспериментальных данных, этот параметр был выбран таким, чтобы можно было определить характеристические пики конкретных колебаний и чтобы он объединял моды колебаний, расположенных в близких значениях частот. ИК-спектр, полученный для МПL-88а при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, предполагает «закрытое» состояние структуры без наличия молекул воды. По данной причине более подробного рассмотрения требует область «структурных» колебаний ИК-спектра от 1800 см^{-1} до 1100 см^{-1} .

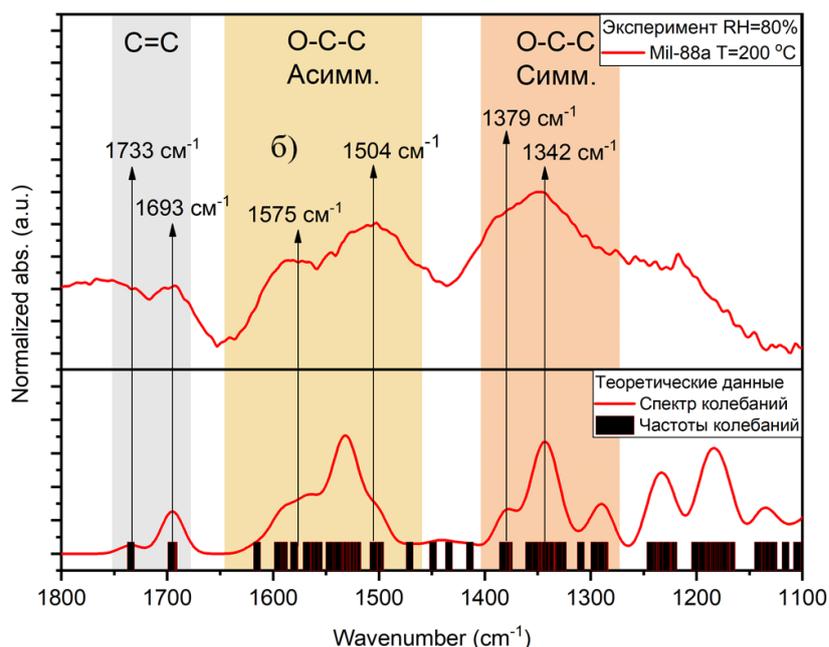


Рисунок 42 – (а) Экспериментально полученный ИК спектр МОКП MIL-88a; (б) Теоретически полученные частоты нормальных мод колебаний для теоретической модели структуры активированного MIL-88a

На рисунке 42а синим цветом представлен экспериментальный ИК спектр МОКП MIL-88a в гидратированном состоянии, полученный при комнатной температуре. Красная линия соответствует ИК спектру MIL-88a в активированном состоянии при 200 °С. На рисунке 42б представлены результаты теоретического расчета для активированного состояния MIL-88a, частоты нормальных мод колебаний представлены в виде черных столбиков. Для удобства представления они были описаны функциями Гаусса, их сумма представлена на рисунке 42б в виде сплошной красной линии. Таким образом, сопоставив максимумы пиков на экспериментальном спектре с рассчитанными частотами мод колебаний, можно сделать вывод, что пики 1733 cm^{-1} и 1693 cm^{-1} на экспериментальном спектре принадлежат различным модам колебаний двойной C=C связи, что полностью соответствует литературным данным и говорит о том, что подгонка теоретического спектра была выполнена правильно. Область ИК спектра от 1650 cm^{-1} до 1460 cm^{-1} содержит большое количество асимметричных мод колебаний карбоксильной

группы, что позволяет идентифицировать пики 1575 см^{-1} и 1504 см^{-1} экспериментального спектра, как принадлежащие колебаниям между кислородами и атомом углерода в линкере фумаровой кислоты. Изменения интенсивности и положения пиков, происходящие при повышении температуры, связаны с изменением межатомного расстояния в карбоксильной группе и изменением преобладающей моды колебаний вследствие структурных изменений, происходящих во время активации структуры. Аналогичная зависимость складывается и для области ИК спектра от 1400 см^{-1} до 1270 см^{-1} , содержащей большое количество симметричных колебаний карбоксильной группы. Таким образом, изменения, происходящие в области структурных колебаний, изменения интенсивностей и положения максимумов в процессе активации структуры, связаны с изменением межатомных расстояний и преобладающей моды колебаний в карбоксильной группе линкера фумаровой кислоты вследствие структурных изменений и растяжения структуры вдоль пор.

Таким образом, проведенное исследование процесса активации структуры MIL-88a при помощи *in-situ* инфракрасной спектроскопии и теоретического моделирования колебательных мод химических связей методом DFT позволило углубиться в природу данного процесса с точки зрения химических связей, определить роль гостевых молекул воды на структуру и свойства исследуемого металл-органического каркасного полимера, установить причину динамики химических связей и их составляющую, а именно:

- 1) В результате анализа экспериментальных данных, полученных в процессе *in-situ* диагностики металл-органического каркасного полимера Mil-88a при помощи инфракрасной спектроскопии был исследован процесс абсорбции и десорбции молекул воды в зависимости от структурных изменений, происходящих в ходе нагрева и охлаждения образца.
- 2) Установлено, что 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.

- 3) При помощи моделирования частот колебательных мод химических связей в процессе активации структуры была исследована и объяснена динамика пиков, соответствующих структурным химическим связям. Область ИК спектра МОКП MIL-88a от 1750 см^{-1} до 1300 см^{-1} содержит преимущественное количество различных мод колебаний карбоксильной группы, находящейся в линкере МОКП. Изменение положения максимумов пиков в данной области происходит из-за изменения межатомных расстояний в карбоксильной группе O-C-O, а изменение интенсивностей пиков происходит из-за изменения преобладающей моды колебаний, симметричных или асимметричных.

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

Металл-органические каркасные полимеры благодаря высокой удельной площади поверхности и пористости способны запасать большое количество молекул воды. Вода участвует в переносе протонов механизмом Гроттуса, где передача иона водорода осуществляется по цепочке связанных водородными связями молекул воды «эстафетным» методом. Проводимость МОКП была исследована при помощи импедансной спектроскопии в экспериментальной ячейке с возможностью контроля влажности и температуры. Образцы MIL-88a и HKUST-1 были спрессованы в таблетку, а на поверхности методом напыления были созданы золотые поверхности для лучшего контакта с электродами. Измерения проводились в условиях высокой относительной влажности, равной 90%. Импедансные спектры были измерены в процессе изменения температуры в диапазоне от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до рабочих температур топливной ячейки $80\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проводимость образцов в зависимости от температуры для металл-органической

каркасной структуры HKUST-1 представлены на рисунке 43а, а для МОКП MIL-88а на рисунке 43б.

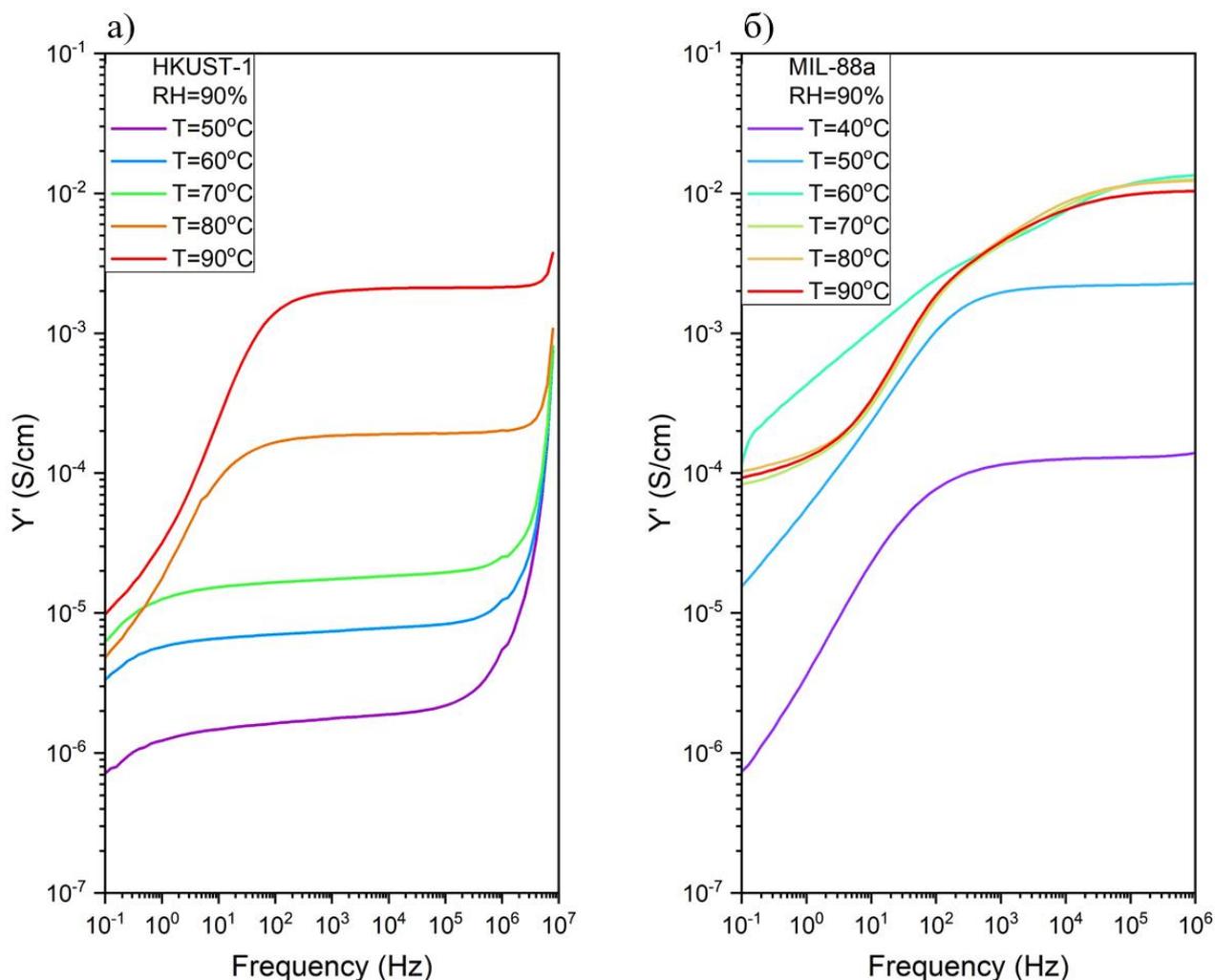


Рисунок 43 - Проводимость металлорганических каркасных полимеров при различных значениях температуры: (а) HKUST-1; (б) MIL-88а

В начале эксперимента в условиях комнатной температуры 30°C проводимость образцов МОКП достаточно низкая. Металлоорганическая каркасная структура HKUST-1 с повышением температуры увеличивает проводимость, что объясняется большей амплитудой колебаний молекул воды, запасенных в порах, вследствие чего им становится «легче» отдавать и передавать протоны. Для МОКП MIL-88а проводимость также увеличивается до температуры в 60°C , после чего профиль изменяется, и с ростом температуры до 90°C значения сильно не

изменяются. Таким образом, после 60 °С на профиле МОКП MIL-88a можно наблюдать раздвоение процесса проводимости с двумя различными значениями. Данную динамику можно связать с происходящими структурными изменениями MIL-88a в ходе температурного воздействия. Несмотря на «закрытие» пор металлоорганической каркасной структуры, в условиях высокой относительной влажности процесс переноса протонов не прекращается. Полученные значения достаточно малы по сравнению с материалами, используемыми для переноса протонов в топливных элементах. Однако МОКП могут положительно влиять на свойства протонно-обменных мембран.

Результатом проведенной модификации протонно-обменных мембран при помощи МОКП являются гибридные мембраны толщиной 50 ± 10 мкм с содержанием МОКП 5%. Для определения оптимального соотношения полимерной (SPES) и кристаллической (МОКП) составляющих были синтезированы мембраны, содержащие 10% и 20% металл-органической каркасной структуры HKUST-1. Стоит отметить, что добавление большего количества кристаллической фазы негативно сказывается на механических свойствах мембран, они становятся более ломкими и не стабильными.

Полученные образцы исследовались при помощи рентгеновской дифракции, которая позволяет определить наличие кристаллитов МОКП в мембранах. На рисунке 44 представлены рентгенограммы гибридных мембран (с нагрузкой МОКП 5, 10 и 20%) и исходной МОКП HKUST-1. Все они представляют из себя очень широкие пики с максимумом около $2\Theta = 20^\circ$, характерные для полимерного каркаса. Рентгенограмма чистой HKUST-1 имеет более интенсивные и чёткие пики из-за более высокой степени кристалличности и соответствует опубликованным данным [123]. Основной дифракционный пик МОКП, соответствующий плоскости (222), проявляется в виде маленького пика на рентгенограмме более нагруженных плёнок, но не виден для образца с низкой концентрацией (5%).

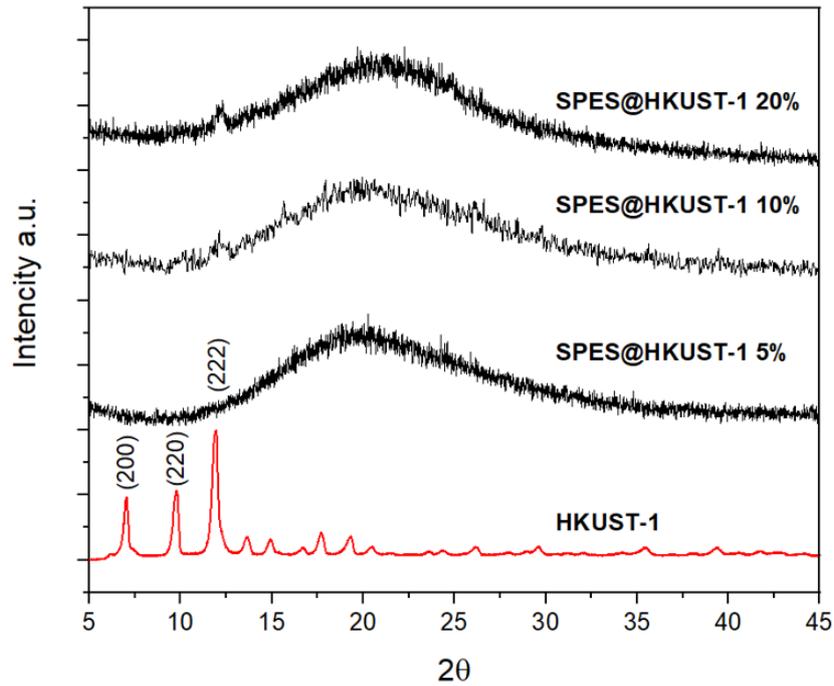


Рисунок 44 - Порошковая рентгенограмма мембран SPES@HKUST-1 с различным содержанием HKUST-1 (5, 10 и 20%) и чистого МОКП HKUST-1

Определение оптимальной загрузки МОКП в протонно-обменной мембране было проведено на основе загрузки HKUST-1. Для этого в качестве ключевого параметра была выбрана ионная проводимость, потому что полимерные электролиты в первую очередь должны обладать высокой протонной проводимостью для достижения более высоких рабочих характеристик топливных ячеек. На рисунке 45 представлена динамика протонной проводимости гибридных мембран в зависимости от температуры (40–90 °С) при относительной влажности 90 % для различных загрузок HKUST-1 (5, 10 и 20 мас. %).

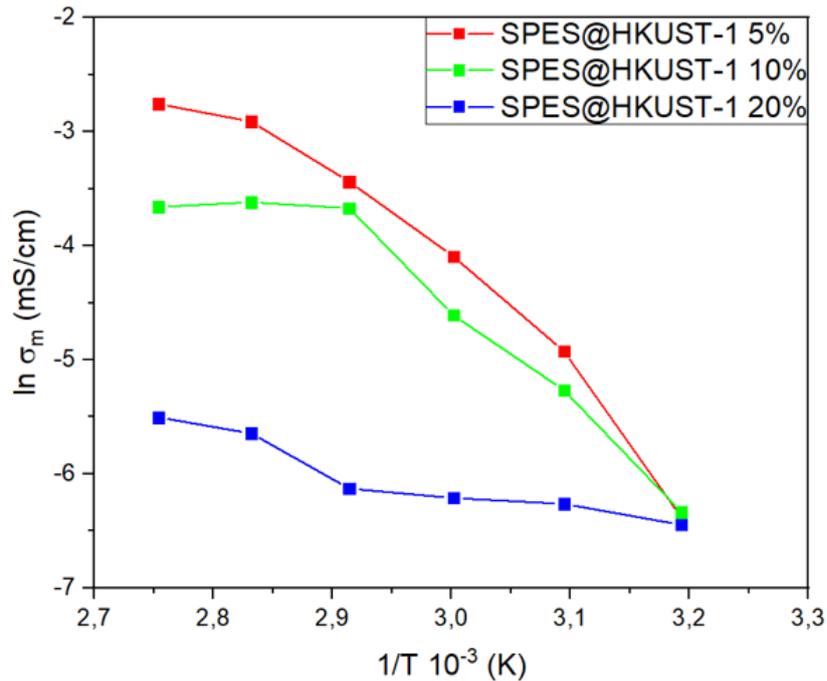


Рисунок 45 - Протонная проводимость мембран SPES@HKUST-1 с загрузкой МОКП HKUST-1 5, 10 и 20 мас. % в зависимости от температуры при относительной влажности 90 %

Результаты исследования методом импедансной спектроскопии показывают, что мембрана с 5% МОКП имеет самую высокую ионную проводимость в широком диапазоне температур. Таким образом, протонная проводимость этой мембраны при рабочей температуре топливного элемента (90 °C) значительно выше (4,15 мСм см⁻¹), чем полученная при более высоком содержании МОКП (3,24 и 1,4 мСм см⁻¹, для 10 и 20 мас.% соответственно). Кроме того, поведение этой мембраны при высоких температурах (90 °C – 80 °C) является хорошим показателем высокой стабильности этого материала в температурном диапазоне эксплуатации ВТЭ.

Таким образом, с учетом этих результатов по вышеописанной технологии была изготовлена мембрана, модифицированная металл-органической каркасной структурой MIL-88a. Гибридные мембраны, легированные 5 мас. % МОКП, далее были исследованы и приведены в сравнение с чистым SPES, чтобы определить вклад металл-органических каркасных структур в ключевые свойства мембран.

Присутствие и распределение кристаллитов МОКП НКУСТ-1 и MIL-88А в гибридных плёнках были проанализированы с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 46 показаны СЭМ-изображения гибридных мембран SPES@НКУСТ-1 и SPES@MIL-88а с обеих сторон поверхности мембраны, а также на рисунке 50 представлены снимки поперечного сечения данных мембран. На рисунках 46а и 46в идентифицируются кристаллиты НКУСТ-1 размером около 500 нм и даже меньше. Эти изображения показывают, что частицы металлоорганического каркаса достаточно хорошо распределены по всей мембране. На рисунках 46б и 46г представлено распределение кристаллитов MIL-88а в гибридной мембране. Стоит отметить наличие кристаллитов размером до 400 – 500 нм. Однако кристаллиты MIL-88а скапливаются в агломераты, что может иметь негативное влияние на механические свойства мембран.

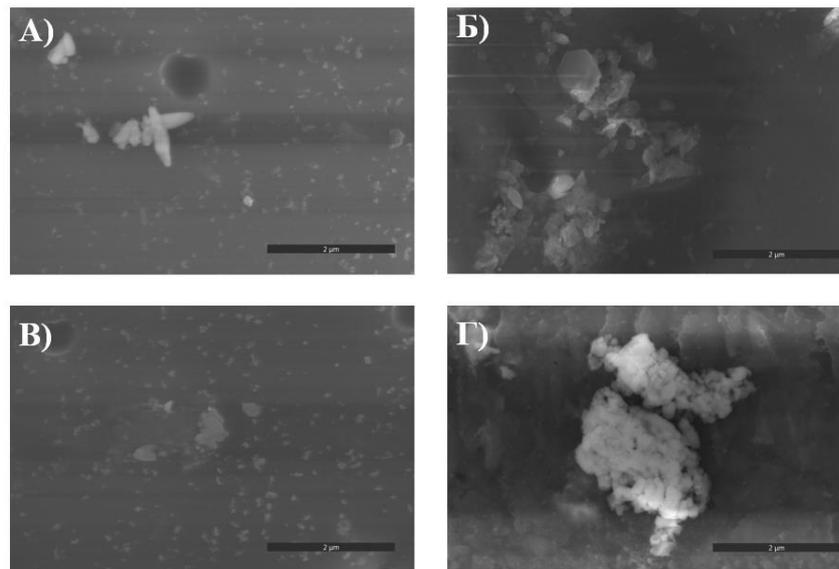


Рисунок 46 - Изображения SEM обеих поверхностей мембраны SPES@НКУСТ-1 5% (А, В) и мембраны SPES@MIL-88а 5% (В, Г)

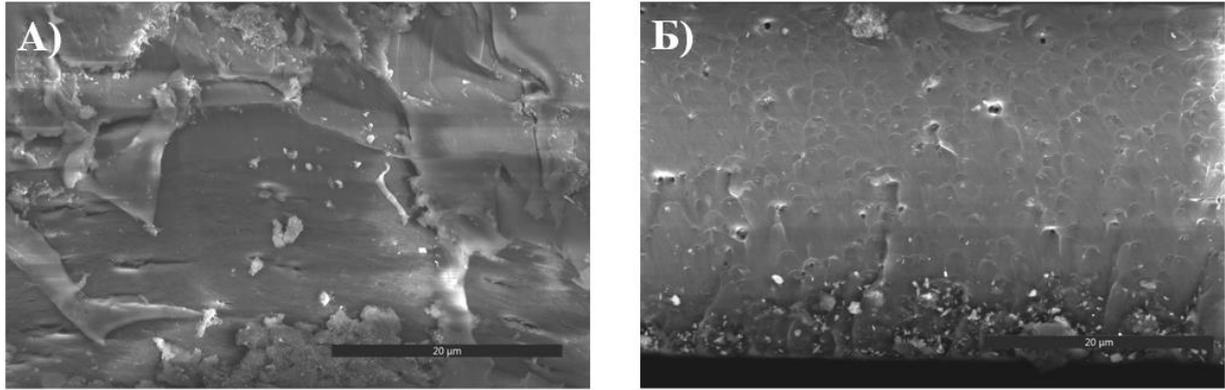


Рисунок 47 - Изображения SEM поперечного сечения мембран SPES@HKUST-1 (А) и SPES@MIL-88a (Б)

Также с целью идентификации кристаллитов HKUST-1 и MIL-88a в мембране было проведено EDS картирование (рисунок 48). По результатам анализа самая высокая концентрация меди находится в тех местах, где располагаются кристаллиты HKUST-1, что связано с наличием медных кластеров в структуре HKUST-1 [124]. В этих же областях присутствует большое количество кислорода, поступающего как от органической части МОКП, так и от молекул воды на поверхности и внутри пор HKUST-1.

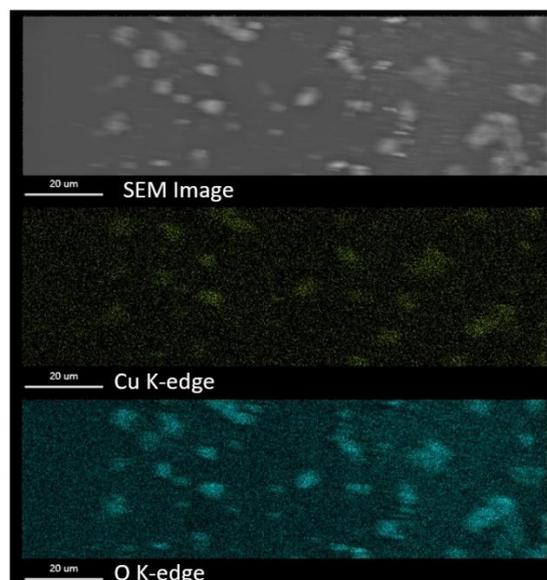


Рисунок 48 - EDX-картирование мембраны SPES@HKUST-1 (5 мас. % HKUST-1)

Для мембраны, модифицированной МОКП MIL-88a, также было проведено EDX-картирование (Рисунок 49), что позволило определить элементный состав гибридной мембраны и распределение элементов в исследуемой области. Таким образом, можно отметить, что в местах расположения кристаллитов высокая интенсивность проявляется именно от железа, что объясняется наличием тримеров железа в узлах кристаллической решетки МОКП MIL-88a. Аналогично, присутствие углерода и кислорода связано с наличием органической составляющей как в связывающем веществе SPES, так и в линкерах MIL-88a.

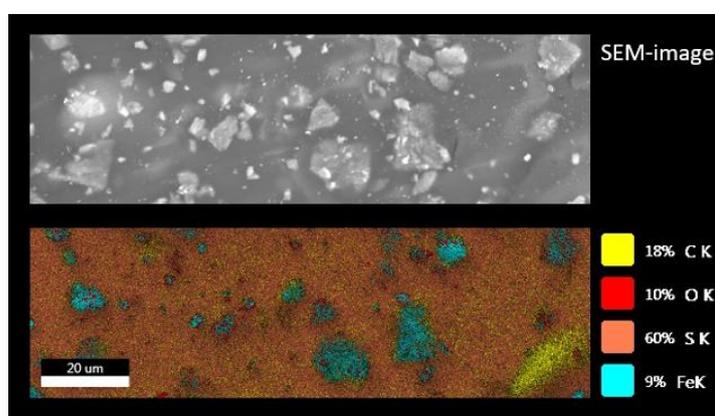


Рисунок 49 - EDX-картирование мембраны SPES@MIL-88a (5 мас. % MIL-88a)

Водопоглощающая способность протонно-обменных мембран является ключевым свойством для их работы в низкотемпературном топливном элементе, поскольку влияет в основном на такие фундаментальные параметры, как протонная проводимость и механические свойства.

Для полученных гибридных мембран были определены значения WU% при двух разных температурах (таблица 3). При 30 °C WU% исходной мембраны составляет 24%, и это значение практически удваивается (44%) за счет включения HKUST-1 в полимерную матрицу. Влияние HKUST-1 на содержание воды значительно выше при температуре 60 °C, то есть WU увеличивается с 31% до 74%. В других гибридных плёнках на основе NAFION, модифицированных MOF-808, полученное значение WU составляет 20% [113], а на плёнках SPEEK, модифицированных Zr-MOF с WU 70% [114]. Обратная температурная

зависимость наблюдается в мембранах SPES@MIL-88a. При температуре 30 °С водопоглощение составляет 53%, однако при повышении температуры до 60 °С водопоглощение снижается до 44%. Данная динамика может быть объяснена уникальным свойством MIL-88a, который при повышении температуры изменяет свои кристаллические параметры, и диаметр пор уменьшается, за чем следует выход гостевых молекул воды из пор MIL-88a. Данная особенность открывает возможность для обеспечения самоувлажнения протонно-обменной мембраны при повышении температуры работающего топливного элемента.

Возможность гибридных мембран абсорбировать молекулы воды тесно связана с их гидрофильностью. Данный параметр был оценен путем измерения краевого угла между мембраной и размещенной на ней каплей дистиллированной воды. По результатам проведенного анализа мембраны, модифицированные МОКП демонстрируют меньший краевой угол (70°), чем исходная мембрана SPES (80,3°), что свидетельствует о более высокой гидрофильности гибридной мембраны вследствие добавления МОКП.

Для определения ионообменной емкости (ИЕС) гибридных мембран использовалось кислотно-щелочное титрование. Таким образом, добавление НКУСТ-1 в протоннообменную мембрану SPES увеличивает ИЕС с 1,62 до 1,93 (мэкв Н⁺/г), а добавление MIL-88a увеличивает ионообменную емкость до 1,88 (мэкв Н⁺/г). Эта тенденция связана с увеличением поглощения воды гибридной мембраной через структуру МОК. Таким образом, с учетом этих результатов присутствие металл-органических каркасных структур в мембране способствует обмену противоионами.

Таблица 3 - Характеристические параметры исходных мембран SPES и гибридных мембран SPES@НКУСТ-1 и SPES@MIL-88a

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

На рисунке 50 показаны кривые ТГА для исходных гибридных мембран SPES и SPES@HKUST-1 и металлоорганического каркаса. Для чистых мембран SPES наблюдаются три этапа потери веса. Первый при 150 $^{\circ}\text{C}$ соответствует удалению воды, тогда как второй этап при более высокой температуре, от 200 $^{\circ}\text{C}$ до 400 $^{\circ}\text{C}$, связана с разложением сульфогрупп. Начиная с 500 $^{\circ}\text{C}$ полимерные цепи подвергаются термическому разложению.

Термогравиметрическая кривая для металлоорганической структуры HKUST-1 соответствует графику, опубликованному Fernandez-Catalá и др [125]. Снижение массы на 20% при температуре ниже 150 $^{\circ}\text{C}$ соответствует десорбции молекул воды из пор МОКП. Второй этап потери массы происходит в температурном диапазоне от 300 $^{\circ}\text{C}$ до 350 $^{\circ}\text{C}$. HKUST-1 остается стабильным до температуры \sim 325 $^{\circ}\text{C}$, после которой происходит практически полное разрушение кристаллической структуры.

Для гибридной плёнки SPES@HKUST-1 наблюдается четыре этапа потери массы. Снижение массы при температурах до 150 $^{\circ}\text{C}$ связано с десорбцией воды из пор структуры МОКП и из мембраны SPES. Второй этап потери массы в диапазоне температур от 200 $^{\circ}\text{C}$ до 400 $^{\circ}\text{C}$ связан с распадом сульфогрупп, и при температуре около 400 $^{\circ}\text{C}$ происходит третий этап потери массы, соответствующий полному разрушению структуры МОКП. Наконец, термическое разложение основной цепи полимера начинается примерно при 500 $^{\circ}\text{C}$.

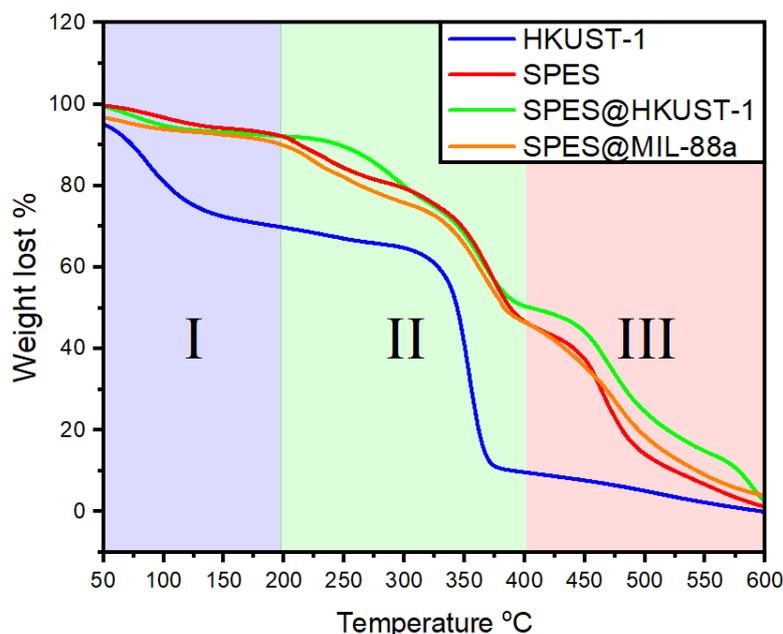


Рисунок 50 - Кривые ТГА мембран SPES, SPES@HKUST-1, SPES@MIL-88a и порошка HKUST-1 в атмосфере воздуха

Синтезированные мембраны обладают высокой термической стабильностью до 200 °С, что позволяет использовать их в стандартных топливных элементах, в которых рабочая температура достигает 90 °С, в качестве твёрдого электролита.

Термомеханические свойства мембран ограничивают их производительность и срок службы в топливном элементе. Таким образом, высокая прочность при разрыве (TS) и эластичность в широком температурном диапазоне и при различной влажности позволяют иономерам сохранять форму тонкой и не хрупкой плёнки в процессе работы топливного элемента. Плёнки должны быть приспособлены к изменяющимся условиям работы, при этом сохраняя свою механическую устойчивость. Для определения их характеристик проводятся как испытания на растяжение, так и динамико-механические тесты.

Для проведения динамо-механического анализа гибридных мембран в работе использовалось оборудование DMA Q800 (TA Instruments, США). Для проведения измерений был применен режим растяжения. Длина, ширина и толщина мембран составляли 12,0 мм, 2,5 мм и 50 мкм соответственно. Все измерения были

выполнены с использованием начальной статической силы, равной 0,15 Н. Испытания на растяжение проводились при 30 °С с линейным усилием 0,3 Н мин⁻¹ для достижения 18,0 Н в режиме контролируемой силы. Оценивали мембраны в формах Na⁺ и H⁺. Первые были высушены при 60 °С под вакуумом в течение 48 часов перед проведением измерений. Однако вторые обрабатывали 1 М раствором HCl (в течение 24 ч при 60 °С) для перевода мембран в H⁺-форму. Каждое испытание повторяли трижды. На рисунке 51 показаны кривые растяжения исходных мембран SPES и гибридных мембран SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a. Как известно, механические свойства протонообменных мембран сильно зависят от степени их гидратации.

Испытания на прочность проводились как на сухих мембранах (Na⁺), так и на мембранах во влажной форме (H⁺). Мембраны в сухой форме обычно обладают большей прочностью на разрыв, в том числе большей жёсткостью и меньшей эластичностью по сравнению с мембранами, насыщенными водой. Например, жесткость мембраны SPES@HKUST-1 в сухой форме составляет около 11584 Нм⁻¹, в то время как во влажной форме жесткость составляет 5878 Нм⁻¹. Таким образом, предел прочности при насыщении сухой мембраны водой уменьшается с 88±4 МПа до 49±5 МПа. Но удлинение при разрыве возрастает с 5.7% до 11.1% во влажной форме. Чистая мембрана SPES демонстрирует аналогичное механическое поведение. Данные характеристики сильно зависят от адсорбированной воды, и молекулы воды, видимо, действуют как пластификаторы [125, 126], снижая предел прочности. Однако, предел прочности на растяжение выше, чем у коммерческой плёнки Nafion 112 [127], у которой значение составляет около 19 МПа при проведении аналогичных тестов.

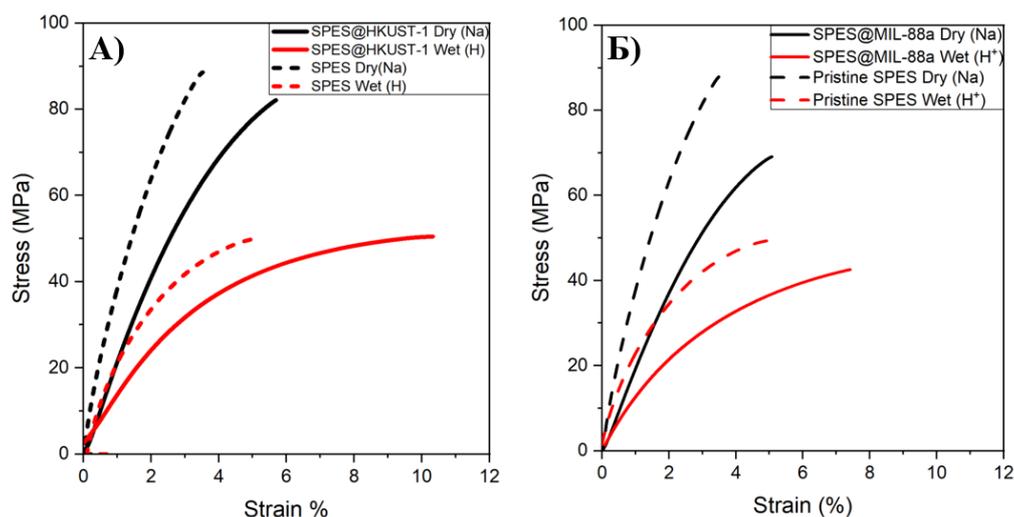


Рисунок 51 - Кривые растяжения мембран SPES@HKUST-1 (А) и SPES@MIL-88a (Б) при 30 °С в сравнении с исходной мембраной SPES

Более высокая гидрофильность гибридных плёнок по сравнению с исходными материалами обеспечивает большее поглощение воды, но значительной потери механической стабильности при этом не наблюдается.

Протонная проводимость изготовленных мембран SPES@HKUST-1, SPES@MIL-88a и чистой SPES была определена с помощью спектроскопии электрохимического импеданса.

Изменение протонной проводимости в зависимости от температуры при относительной влажности 90% для исходной мембраны SPES и гибридных мембран представлена на рисунке 52. Мембраны SPES@HKUST-1 и мембрана без МОКП демонстрируют одинаковую протонную проводимость при низких температурах (40–70 °С), в то время как мембрана модифицированная MIL-88a показывает более низкие значения. Однако, обращая внимание на температуры, близкие к условиям эксплуатации топливного элемента (80-90 °С), можно отметить, что проводимость SPES@HKUST-1 значительно выше (63,7 мСм см⁻¹ при 90 °С и 90 % RH), чем проводимость чистого SPES (15,8 мСм см⁻¹). Мембрана SPES@MIL-88a демонстрирует значения проводимости 26,2 мСм см⁻¹, что ниже значений SPES@HKUST-1, но выше значений чистой SPES при 90 °С. Стоит

отметить динамику значений ионной проводимости при переходе температуры от 80 °С к 90 °С. Типичного снижения значений для классической плёнки SPES, связанного с испарением молекул воды, не происходит для гибридных плёнок. Это говорит о том, что добавление МОКП позволяет сохранять молекулы воды при рабочих температурах топливного элемента.

Эти данные хорошо соответствуют значениям WU% и IEC (см. таблица 3), потому что в гибридных пленках больше молекул воды и свободных протонов, а значит, выше ионная проводимость. Внесение HKUST-1 помогает плёнке сохранять молекулы воды даже при высоких температурах, объясняя их высокую проводимость при 90 °С. Подобное поведение описано в литературе для сульфированного полисульфона, легированного диоксидом титана [128].

Как показано на рисунке 52, протонная проводимость не подчиняется уравнению Аррениуса, поэтому для определения энергии псевдоактивации процесса используется уравнение Фогеля-Таммана-Фулхера. Таким образом, значения E_a^{VTF} существенно не различаются для гибридных мембран SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a и чистой мембраны SPES, что указывает на то, что в мембранах преобладает механизм Гроттуса для обеспечения переноса протона.

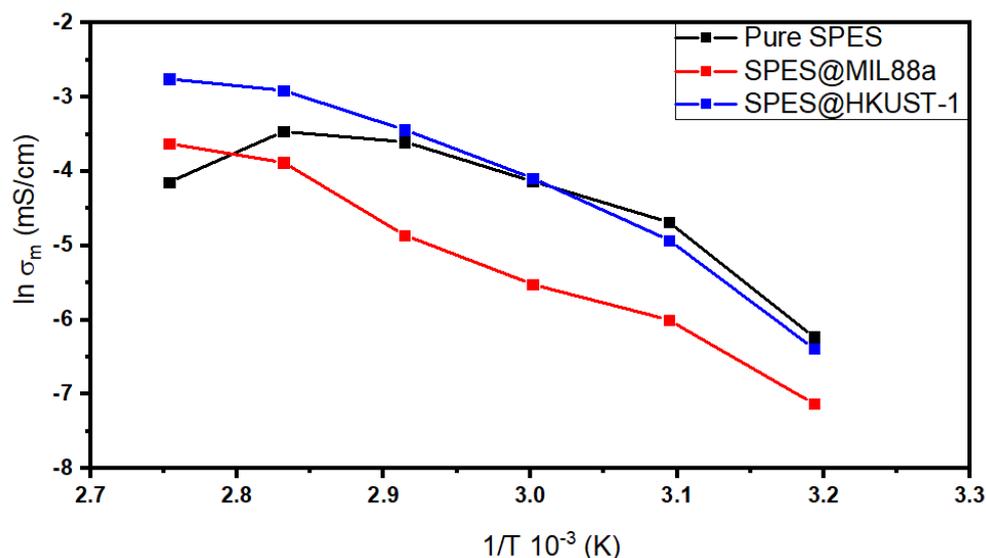


Рисунок 52 - Протонная проводимость исходной мембраны SPES и SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a с загрузкой МОК 5 мас. % в зависимости от температуры при относительной влажности 90 %

Поведение гибридных мембран в процессе работы было исследовано при помощи мембранно-электродной сборки (МЭБ). Полученные значения для гибридных мембран были приведены в сравнении с предыдущими испытаниями чистых SPES, чтобы определить вклад от МОКП в свойства протонно-обменных мембран. На рисунке 53 представлены графики поляризации (А, Б) и мощности (В, Г) для гибридных плёнок SPES@MIL-88a (А, В) и SPES@HKUST-1 (Б, Г) в зависимости от температуры. Проведенные измерения показывают, что лучшие значения достигаются при температурах 70 °С и 80 °С, когда максимальная плотность мощности составляет ~900 мВт/см² а максимальная плотность тока достигает около 2400 мА/см². Если полученные данные сравнить с коммерческими мембранами Nafion в таких же экспериментальных условиях и с той же толщиной, где Nafion 112 демонстрирует максимальную мощность 729 мВт/см², при максимальной плотности тока в 2400 мА/см², тогда как Nafion 117 предоставляет максимальную мощность 310 мВт/см² при максимальном токе 999 мА/см². С другой стороны, интересно отметить, что обычная полимерная плёнка SPES обеспечивает максимальную мощность в 400 мВт/см² при токе в 1100 мА/см², что

меньше половины показателей, достигаемых при использовании плёнки SPES@HKUST-1.

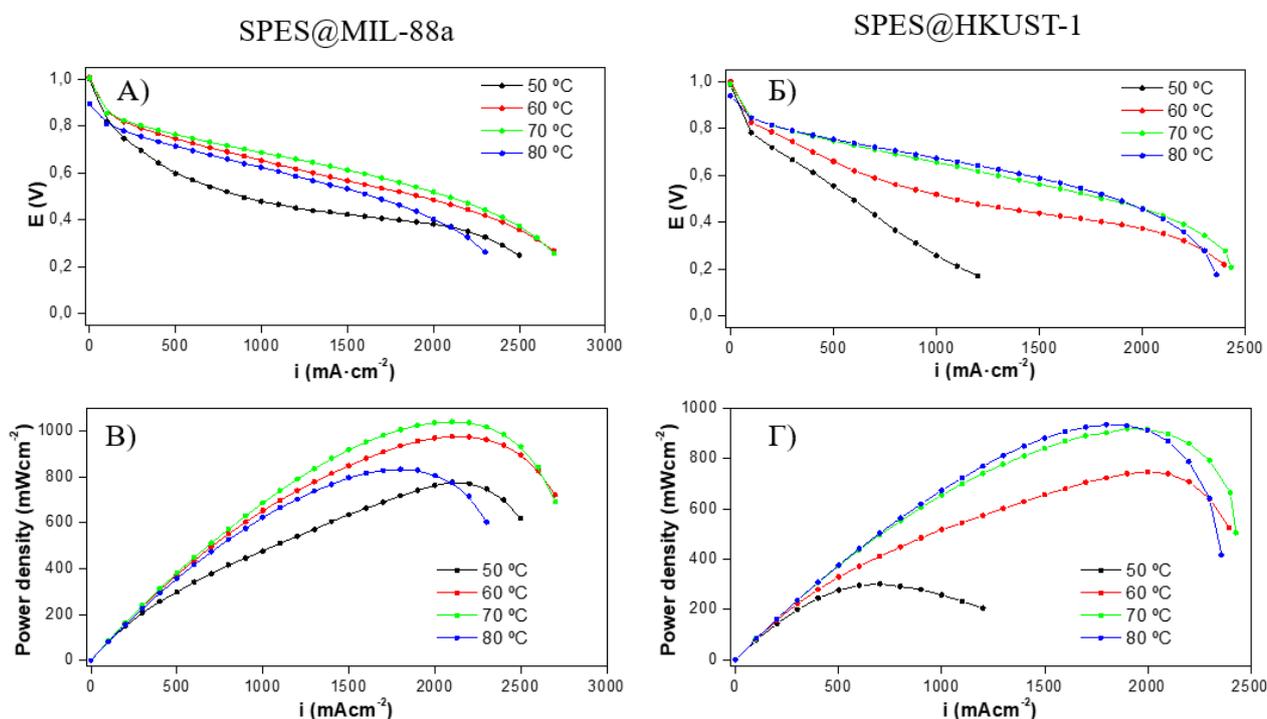


Рисунок 53 - А) Поляризация и В) Кривые удельной мощности мембраны SPES@HKUST-1 при 50, 60, 70 и 80 °C и относительной влажности 100%

В таблице 4 представлены значения сопротивления и электропроводности исходных плёнок SPES [108], а также SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a. При проведении измерений использовалось атмосферное давление и большой температурный диапазон с полностью увлажнённым газом (100 % относительной влажности). Из этой таблицы видно, что ионная электропроводность гибридной плёнки возрастает при увеличении температуры, что аналогично результатам, полученным при измерениях ex-situ (рисунок 52), в то время как в случае мембраны SPES значение протонной проводимости уменьшается при 80 °C. Лучшее водопоглощение и более высокая гидрофильность гибридных мембран из-за добавления МОКП, а также более высокая емкость ионного обмена будут способствовать улучшению электрохимических свойств.

Таблица 4 - *in-situ* значения ионной проводимости и максимальной удельной мощности для мембран SPES, SPES@HKUST-1 и SPES@MIL-88a в зависимости от температуры

| T (°C) | SPES (EActa) | | SPES@HKUST-1 | | SPES@MIL-88a | |
|-----------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| | $R \cdot 10^2$ (Ω) | σ ($mS \cdot cm^{-1}$) | $R \cdot 10^2$ (Ω) | σ ($mS \cdot cm^{-1}$) | $R \cdot 10^2$ (Ω) | σ ($mS \cdot cm^{-1}$) |
| 50 | 6.00 | 19.7 | 6.36 | 12.20 | 5.84 | 9.08 |
| 60 | 4.58 | 25.8 | 3.92 | 19.78 | 5.75 | 9.21 |
| 70 | 3.47 | 34.1 | 2.51 | 30.95 | 3.88 | 13.64 |
| 80 | 3.97 | 29.8 | 2.47 | 31.38 | 2.37 | 22.32 |

Выводы по третьей главе

1. Результатом проведенного эксперимента являются XANES и EXAFS спектры МОКП UiO-66 за K-краем циркония в различных состояниях: гидратированном, активированном и с осажденным ацетонитрилом. Анализ полученных экспериментальных данных, а также моделирование спектров рентгеновского поглощения позволили подтвердить происходящие изменения в структуре металл-органического каркасного полимера UiO-66 в процессе активации, разделить вклады от диссоциации OH групп и деформаций кластера циркония в спектр XANES, а также оценить происходящие изменения при абсорбции молекулы ацетонитрила, которые затем были подтверждены при помощи подгонки теоретической модели структуры UiO-66 для полученных экспериментальных функций радиального распределения.
2. Проведенные исследования по загрузке и десорбции биологически активного L-лейцина в поры металл-органического каркасного полимера MIL-100 позволили определить, что использование наноразмерных кристаллитов

MIL-100 в качестве наноконтейнера для L-лейцина позволяет обеспечивать релиз лекарственного средства в концентрации 17 мг/мл. Проведенные исследование токсичности показало, что L-лейцин в порах MIL-100 снижает токсичность МОКП в 4 раза.

3. В результате проведенного эксперимента были получены ИК спектры металл-органического каркасного полимера MIL-88a в процессе нагрева и последующего охлаждения в условиях высокой и низкой относительной влажности. Анализ полученных экспериментальных данных, а также теоретическое моделирование нормальных мод колебаний структуры MIL-88a позволило заключить, что наличие доступных для адсорбции гостевых молекул влияет на свойство МОКП изменять свои кристаллические параметры при изменении температуры.
4. Использование металл-органических каркасных полимеров MIL-88a и HKUST-1 для модификации протонно-обменных мембран SPES позволяет увеличить их характеристические параметры, а именно – водопоглощение, ионообменную емкость и протонную проводимость, что также положительно сказывается на параметрах водородной топливной ячейки при использовании данных мембран.

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 подтверждено, что в процессе активации структуры UiO-66 кластер циркония теряет 4 атома водорода и два атома кислорода, в результате чего образуются активные центры у атомов циркония. Сам кластер претерпевает искажение своей структуры, позиции атомов относительно друг друга изменяются. Образовавшиеся активные центры участвуют в процессе абсорбции ацетонитрила и позволяют абсорбированным молекулам ориентироваться вблизи кластеров циркония, что в свою очередь также вносит определенные структурные изменения. Таким образом, атом азота молекулы ацетонитрила занимает позиции потерянного в результате активации атома кислорода. Атомы углерода в составе молекулы ацетонитрила также имеют вклад во второй и третьей координационных сферах. Учет молекулы ацетонитрила при подгонке структуры позволил достичь убедительного фактора сходимости и идентифицировать ее вклад в EXAFS спектры.

На основе металл-органического каркасного полимера MIL-100 была исследована возможность применения МОКП в медицине в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств. 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, что доказывают исследования методом UV-VIS спектроскопии и исследования на цитотоксичность, позволяющие утверждать, что токсичность МОКП снижается вследствие процесса десорбции L-лейцина.

Был рассмотрен процесс активации структуры MIL-88a, а также роль молекул воды в данном процессе. В результате анализа экспериментальных

данных, полученных в процессе *In-situ* диагностики металл-органического каркасного полимера MIL-88a (при помощи инфракрасной спектроскопии), было установлено, что 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. Динамика пиков, соответствующих структурным химическим связям, в процессе активации структуры была исследована и объяснена при помощи моделирования частот колебательных мод химических связей. Область ИК спектра МОКП MIL-88a от 1750 см^{-1} до 1300 см^{-1} содержит преимущественное количество различных мод колебаний карбоксильной группы, находящейся в линкере МОКП. Изменение положения максимумов пиков в данной области происходит из-за изменения межатомных расстояний в карбоксильной группе O-C-O, а изменение интенсивностей пиков происходит из-за изменения преобладающей моды колебаний, симметричных или асимметричных. Описанные изменения являются следствием процесса растяжения линкера, происходящее при активации структуры MIL-88a. Известная структура элементарной ячейки MIL-88a была модифицирована путем размещения на атоме кислорода, расположенном внутри пор МОКП MIL-88a, двух атомов водорода. Проведение теоретического моделирования колебательных мод химических связей для полученной структуры и сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, позволило не только определить принадлежность пика на 1537 см^{-1} асимметричным колебаниям карбоксильной группы, тем самым подтверждая динамику карбоксильных колебаний в процессе активации структуры, но и идентифицировать вклад от «ножничных» колебаний молекул воды в области структурных колебаний ИК спектра МОКП MIL-88a.

Применение металл-органических каркасных полимеров, активно взаимодействующих с гостевыми молекулами, было исследовано на примере создания гибридных протонно-обменных мембран на основе сополимеров

полисульфона и полифенилсульфона, модифицированных МОКП MIL-88a и HKUST-1.

Таким образом, было выявлено, что металл-органические каркасные полимеры позволяют мембранам запасать большее количество молекул воды по сравнению с эталоном, что, в свою очередь, положительно сказывается на свойствах мембран к переносу протонов и на эффективности водородных топливных элементов.

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 НКУСТ-1 : N 2022116849 : заявл. 22.06.2022 : опубликовано 09.01.2023 / Горбань И.Е.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James S. L. Metal-organic frameworks // Chemical Society Reviews. – 2003. – Т. 32, № 5. – С. 276-288.
2. Barton T. J., Bull L. M., Klemperer W. G., Loy D. A., Mccanney B., Misono M., Monson P. A., Pez G. P., Scherer G. W., Vartuli J. C., Yaghi O. M. Tailored Porous Materials // Chemistry of Materials. – 1999. – Т. 11. – С. 2633-2656.
3. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // Nature. – 1999. – Т. 402, № 6759. – С. 276-279.
4. Butova V., Soldatov M., Guda A., Lomachenko K., Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis, and characterization // Russian Chemical Reviews. – 2016. – Т. 85. – С. 280-307.
5. Deng H., Grunder S., Cordova K., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gandara F., Whalley A., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J., Yaghi O. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks // Science (New York, N.Y.). – 2012. – Т. 336. – С. 1018-23.
6. Han B., Chakraborty A. Experimental investigation for water adsorption characteristics on functionalized MIL-125 (Ti) MOFs: Enhanced water transfer and kinetics for heat transformation systems // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2022. – Т. 186. – С. 122473.

7. Farha O. K., Eryazici I., Jeong N. C., Hauser B. G., Wilmer C. E., Sarjeant A. A., Snurr R. Q., Nguyen S. T., Yazaydın A. Ö., Hupp J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134, № 36. – C. 15016-15021.
8. Yang C., Zhang J., Yan W., Xia Y. Facile synthesis of hierarchical porous MOFs via competition coordination strategy: A sustainable adsorbent for efficient removal of fluorine-containing drugs // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – T. 320. – C. 124111.
9. Furukawa H., Go Y. B., Ko N., Park Y. K., Uribe-Romo F. J., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – T. 50, № 18. – C. 9147-9152.
10. Mohan B., Priyanka, Singh G., Chauhan A., Pombeiro A. J. L., Ren P. Metal-organic frameworks (MOFs) based luminescent and electrochemical sensors for food contaminant detection // *Journal of Hazardous Materials*. – 2023. – T. 453. – C. 131324.
11. Prasetya N., Okur S. MOF-composite sensors to eliminate the QCM positive frequency shift // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2023. – T. 395. – C. 134507.
12. Alshammari K. F., Subaihi A., Alharbi A., Khalil M. A., Shahat A. Efficient dual sensor based on modified NH₂-UiO-66(Zr) MOF for sensitive and rapid monitoring of ultra-trace arsenic (III) in aqueous media // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – T. 389. – C. 122787.
13. Wrighton-Araneda K., Cortés-Arriagada D. Stability and electronic properties of aromatic and heteroaromatic molecules for Guest@MOF complexes // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – T. 359. – C. 112593.
14. Wang M.-J., Li B., Wei Y.-L., Zhao S.-N., Zang S.-Q. The guest CH₃CN molecule triggers solid-state photochromism in a Cu₂I₂-based MOF for advanced time-dependent encryption and inkless erasable printing // *Chinese Chemical Letters*. – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108491>. – C. 108491.

15. Ji Z., Di Z., Li H., Zou S., Wu M., Hong M. A flexible Zr-MOF with dual stimulus responses to temperature and guest molecules // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – T. 128. – C. 108597.
16. Yue Z., Zhou J., Du X., Wu L., Wang J., Wang X. Incorporating charged Ag@MOFs to boost the antibacterial and filtration properties of porous electrospinning polylactide films // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – T. 250. – C. 126223.
17. Liu H., Xu Y., Li L., Dai X. Deciphering the underlying mechanism of MOF-808-based abiotic catalysis enhancing biodegradability of waste activated sludge: Insights from the effects on bioconversion of extracellular organic substances into methane // *Science of The Total Environment*. – 2022. – T. 849. – C. 157855.
18. Verma C., Rasheed T., Anwar M. T., Quraishi M. A. From metal-organic frameworks (MOFs) to metal-doped MOFs (MDMOFs): Current and future scenarios in environmental catalysis and remediation applications // *Microchemical Journal*. – 2023. – T. 192. – C. 108954.
19. Zhang S., Fu H., Liu H., Wang S., Yu K., Chen Z., Zhang M., Wang L. Synergetic catalysis of ligand connecting MOFs@MOFs composites in electrochemical detection of P-Chlorophenols // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – T. 360. – C. 112726.
20. Ahmed I., Mondol M. M. H., Jung M. J., Lee G. H., Jhung S. H. MOFs with bridging or terminal hydroxo ligands: Applications in adsorption, catalysis, and functionalization // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – T. 475. – C. 214912.
21. Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 42. – C. 13850-13851.
22. Vermoortele F., Bueken B., Le Bars G., Van de Voorde B., Vandichel M., Houthoofd K., Vimont A., Daturi M., Waroquier M., Van Speybroeck V., Kirschhock C., De Vos D. E. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic

Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 31. – C. 11465-11468.

23. Bugaev A. L., Guda A. A., Lomachenko K. A., Kamyshova E. G., Soldatov M. A., Kaur G., Øien-Ødegaard S., Braglia L., Lazzarini A., Manzoli M., Bordiga S., Olsbye U., Lillerud K. P., Soldatov A. V., Lamberti C. Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons // *Faraday Discussions*. – 2018. – T. 208, № 0. – C. 287-306.

24. Javanbakht S., Shadi M., Mohammadian R., Shaabani A., Amini M. M., Pooresmaeil M., Salehi R. Facile preparation of pH-responsive k-Carrageenan/tramadol loaded UiO-66 bio-nanocomposite hydrogel beads as a nontoxic oral delivery vehicle // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2019. – T. 54. – C. 101311.

25. Zhu X., Gu J., Wang Y., Li B., Li Y., Zhao W., Shi J. Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 63. – C. 8779-8782.

26. Nasrabadi M., Ghasemzadeh M. A., Zand Monfared M. R. The preparation and characterization of UiO-66 metal–organic frameworks for the delivery of the drug ciprofloxacin and an evaluation of their antibacterial activities // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – T. 43, № 40. – C. 16033-16040.

27. Li Z., Zhao S., Wang H., Peng Y., Tan Z., Tang B. Functional groups influence and mechanism research of UiO-66-type metal-organic frameworks for ketoprofen delivery // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – T. 178. – C. 1-7.

28. Wang H.-L., Yeh H., Li B.-H., Lin C.-H., Hsiao T.-C., Tsai D.-H. Zirconium-Based Metal–Organic Framework Nanocarrier for the Controlled Release of Ibuprofen // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – T. 2, № 6. – C. 3329-3334.

29. He C., Lu K., Liu D., Lin W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for the Co-Delivery of Cisplatin and Pooled siRNAs to Enhance Therapeutic Efficacy in Drug-Resistant Ovarian Cancer Cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136, № 14. – C. 5181-5184.

30. Abánades Lázaro I., Haddad S., Rodrigo-Muñoz J. M., Orellana-Tavra C., del Pozo V., Fairen-Jimenez D., Forgan R. S. Mechanistic Investigation into the Selective Anticancer Cytotoxicity and Immune System Response of Surface-Functionalized, Dichloroacetate-Loaded, UiO-66 Nanoparticles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 10, № 6. – C. 5255-5268.
31. Butova V. V., Burachevskaya O. A., Muratidi M. A., Surzhikova I. I., Zolotukhin P. V., Medvedev P. V., Gorban I. E., Kuzharov A. A., Soldatov M. A. 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 // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – T. 60, № 8. – C. 5694-5703.
32. Shearer G. C., Chavan S., Bordiga S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis // *Chemistry of Materials*. – 2016. – T. 28, № 11. – C. 3749-3761.
33. Atzori C., Shearer G. C., Maschio L., Civalleri B., Bonino F., Lamberti C., Svelle S., Lillerud K. P., Bordiga S. Effect of Benzoic Acid as a Modulator in the Structure of UiO-66: An Experimental and Computational Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – T. 121, № 17. – C. 9312-9324.
34. Butova V. V., Budnyk A. P., Guda A. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Soldatov A. V., Chavan S. M., Øien-Ødegaard S., Olsbye U., Lillerud K. P., Atzori C., Bordiga S., Lamberti C. Modulator Effect in UiO-66-NDC (1,4-Naphthalenedicarboxylic Acid) Synthesis and Comparison with UiO-67-NDC Isorecticular Metal–Organic Frameworks // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – T. 17, № 10. – C. 5422-5431.
35. Zhang Y., Zheng H., Zhang P., Zuo Q., Zhang B., Geng Z., Yang Y., Ren X. A novel post coordination modulation method to synthesize N/S functionalized ZIF-8 for removal of trace heavy metals from drinking water // *Applied Surface Science*. – 2023. – T. 615. – C. 156405.

36. Wang F., Guo H., Chai Y., Li Y., Liu C. The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method” // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – T. 173. – C. 181-188.
37. Li M., Zhou H., Zhang L., Han J., Wang G., Fan F., Wang T., Zhang X., Fu Y. Size and morphology control of two-dimensional metal-organic frameworks through coordination modulation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – T. 348. – C. 112379.
38. Schaate A., Roy P., Godt A., Lippke J., Waltz F., Wiebcke M., Behrens P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – T. 17, № 24. – C. 6643-6651.
39. Zhao R., Cheng C., Wu X., Bai X., Wang F. Post-synthetic modification of NH₂-MIL-101(Al)@SiO₂ with different non-polar ligands for improving HPLC separation performance of estrogens // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2023. – T. 328. – C. 124289.
40. Tang S., Zhao Y., Kang J., Huang W., He G. Enhanced photoluminescence quantum yield and stability of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by post-synthetic treatment with tin (II) bromide // *Organic Electronics*. – 2023. – T. 122. – C. 106898.
41. Chen T., Zhao D. Post-synthetic modification of metal-organic framework-based membranes for enhanced molecular separations // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – T. 491. – C. 215259.
42. Butova V. V., Zdravkova V. R., Burachevskaia O. A., Tereshchenko A. A., Shestakova P. S., Hadjiivanov K. I. In Situ FTIR Spectroscopy for Scanning Accessible Active Sites in Defect-Engineered UiO-66 // *Nanomaterials*. – 2023.
43. Valenzano L., Civalleri B., Chavan S., Bordiga S., Nilsen M. H., Jakobsen S., Lillerud K. P., Lamberti C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory // *Chemistry of Materials*. – 2011. – T. 23, № 7. – C. 1700-1718.

44. Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P. Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – T. 307. – C. 342-360.
45. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Advanced Materials*. – 2017. – T. 29, № 23. – C. 1606134.
46. Dang Y. T., Dang M.-H. D., Mai N. X. D., Nguyen L. H. T., Phan T. B., Le H. V., Doan T. L. H. Room temperature synthesis of biocompatible nano Zn-MOF for the rapid and selective adsorption of curcumin // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2020. – T. 5, № 4. – C. 560-565.
47. Shen M., Liu D., Ding T. Cyclodextrin-metal-organic frameworks (CD-MOFs): main aspects and perspectives in food applications // *Current Opinion in Food Science*. – 2021. – T. 41. – C. 8-15.
48. Tamames-Tabar C., Imbuluzqueta E., Guillou N., Serre C., Miller S. R., Elkaïm E., Horcajada P., Blanco-Prieto M. J. A Zn azelate MOF: combining antibacterial effect // *CrystEngComm*. – 2015. – T. 17, № 2. – C. 456-462.
49. Mallakpour S., Nikkhoo E., Hussain C. M. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – T. 451. – C. 214262.
50. Taherzade S. D., Soleimannejad J. Controlled API release in azelaic acid coordination compounds with potential dermatological properties // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – T. 1248. – C. 131393.
51. Wyszogrodzka G., Marszałek B., Gil B., Dorożyński P. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications // *Drug Discovery Today*. – 2016. – T. 21, № 6. – C. 1009-1018.
52. Chen Y., Wei J., Chu Y., Zhu P., Zhang T., Mao L., Gao Y., Chen L., Yuan F. Sonochemical synthesis of γ -CD-MOFs microcapsule for myricetin delivery: Study of adsorption mechanism, molecular simulation, solubility, antioxidation, biocompatibility, and in vitro digestion // *Food Hydrocolloids*. – 2024. – T. 147. – C. 109318.

53. Aden S. F., Mahmoud L. A. M., Ivanovska E. H., Terry L. R., Ting V. P., Katsikogianni M. G., Nayak S. Controlled delivery of ciprofloxacin using zirconium-based MOFs and poly-caprolactone composites // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2023. – T. 88. – C. 104894.
54. Khan S., Falahati M., Cho W. C., Vahdani Y., Siddique R., Sharifi M., Jaragh-Alhadad L. A., Haghghat S., Zhang X., ten Hagen T. L. M., Bai Q. Core-shell inorganic NPs@MOF nanostructures for targeted drug delivery and multimodal imaging-guided combination tumor treatment // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103007>. – C. 103007.
55. Wang X., Gao B., Wang M., Wang Q., Xia S., Zhang W., Meng X., Feng Y. CO delivery nanosystem based on regenerative bioactive zinc MOFs highlights intercellular crosstalk for enhanced vascular remodeling in CLI therapy // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – T. 452. – C. 139670.
56. Horcajada P., Surlé S., Serre C., Hong D.-Y., Seo Y.-K., Chang J.-S., Grenèche J.-M., Margiolaki I., Férey G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(iii) carboxylate with large pores // *Chemical Communications*. – 2007.10.1039/B704325B № 27. – C. 2820-2822.
57. Silva D. F., Faria R. G., Santos-Vieira I., Cunha-Silva L., Granadeiro C. M., Balula S. S. Simultaneous sulfur and nitrogen removal from fuel combining activated porous MIL-100(Fe) catalyst and sustainable solvents // *Catalysis Today*. – 2023. – T. 423. – C. 114250.
58. Du M., Xu G., Zhang J., Guan Y., Guo C., Chen Y. Hierarchically porous MIL-100(Fe) with large mesopores for cationic dye adsorption // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2023. – T. 322. – C. 123950.
59. García-Márquez A., Demessence A., Platero-Prats A., Heurtaux D., Horcajada P., Serre C., Chang J.-S., Férey G., de la Peña O'Shea V., Boissiere C., Grosso D., Sanchez C. Cover Picture: Green Microwave Synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration (*Eur. J. Inorg. Chem.* 32/2012) // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – T. 2012. – C. n/a-n/a.

60. Simon-Yarza T., Baati T., Neffati F., Njim L., Couvreur P., Serre C., Gref R., Najjar M. F., Zakhama A., Horcajada P. In vivo behavior of MIL-100 nanoparticles at early times after intravenous administration // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2016. – T. 511, № 2. – C. 1042-1047.
61. Taherzade S. D., Soleimannejad J., Tarlani A. Application of Metal-Organic Framework Nano-MIL-100(Fe) for Sustainable Release of Doxycycline and Tetracycline // *Nanomaterials*. – 2017.
62. Kanzaki K., Wada M. Effects of Leucine Ingestion and Contraction on the Sestrin/GATOR2 Pathway and mTORC1 Activation in Rat Fast-Twitch muscle // *The Journal of Nutrition*. – 2023. – T. 153, № 8. – C. 2228-2236.
63. Ding X., Yang W., Du X., Chen N., Xu Q., Wei M., Zhang C. High-level and -yield production of L-leucine in engineered *Escherichia coli* by multistep metabolic engineering // *Metabolic Engineering*. – 2023. – T. 78. – C. 128-136.
64. Sui Z., Wang N., Zhang X., Liu C., Wang X., Zhou H., Mai K., He G. Comprehensive study on the effect of dietary leucine supplementation on intestinal physiology, TOR signaling and microbiota in juvenile turbot (*Scophthalmus maximus* L.) // *Fish & Shellfish Immunology*. – 2023. – T. 141. – C. 109060.
65. Duan Y., Li F., Liu H., Li Y., Liu Y., Kong X., Zhang Y., Deng D., Tang Y., Feng Z., Wu G., Yin Y. Nutritional and regulatory roles of leucine in muscle growth and fat reduction // *FBL*. – 2015. – T. 20, № 4. – C. 796-813.
66. Wouters B. G., Koritzinsky M. Hypoxia signalling through mTOR and the unfolded protein response in cancer // *Nature Reviews Cancer*. – 2008. – T. 8, № 11. – C. 851-864.
67. An Y., Lv X., Jiang W., Wang L., Shi Y., Hang X., Pang H. The stability of MOFs in aqueous solutions—research progress and prospects // *Green Chemical Engineering*. – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.07.004>.
68. Han B., Chakraborty A. Functionalization, protonation and ligand extension on MIL-53 (Al) MOFs to boost water adsorption and thermal energy storage for heat transformations // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – T. 472. – C. 145137.

69. Sharma R., Saab G., Schoukens M., Van Assche T. R. C., Denayer J. F. M. Ferromagnetic metal organic framework (MOF)/alginate hybrid beads for atmospheric water capture and induction heating-enabled water release // *Applied Materials Today*. – 2023. – T. 35. – C. 101918.
70. Luo F., Liang X., Chen W., Wang S., Gao X., Zhang Z., Fang Y. High-efficient and scalable solar-driven MOF-based water collection unit: From module design to concrete implementation // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – T. 465. – C. 142891.
71. Rasheed T. Water stable MOFs as emerging class of porous materials for potential environmental applications // *Chemosphere*. – 2023. – T. 313. – C. 137607.
72. Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S., Audebrand N., Filinchuk Y., Férey G. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks // *Science*. – 2007. – T. 315, № 5820. – C. 1828-1831.
73. Hmoudah M., El-Qanni A., Tesser R., Esposito R., Petrone A., Jung O.-S., Salmi T., Russo V., Di Serio M. Assessment of the robustness of MIL-88A in an aqueous solution: Experimental and DFT investigations // *Materials Science and Engineering: B*. – 2023. – T. 288. – C. 116179.
74. Li N., Jian C., Song Y., Wang L., Rehman A. U., Fu Y., Zhang F., Chen D.-L., Zhu W. Scalable synthesis of MIL-88A(Fe) for efficient aerobic oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1-ol // *Molecular Catalysis*. – 2023. – T. 535. – C. 112899.
75. Zhao S., Li Y., Wang M., Chen B., Zhang Y., Sun Y., Chen K., Du Q., Jing Z., Jin Y. Preparation of MIL-88A micro/nanocrystals with different morphologies in different solvents for efficient removal of Congo red from water: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – T. 345. – C. 112241.
76. Wang L., Luo T., Jiao J., Liu G., Liu B., Liu L., Li Y. One-step modification of MIL-88A(Fe) enhanced electro-Fenton coupled membrane filtration system for the removal of bisphenol A // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – T. 329. – C. 125091.

77. Xue B., Du L., Jin J., Meng H., Mi J. In situ growth of MIL-88A into polyacrylate and its application in highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants in water // *Applied Surface Science*. – 2021. – T. 564. – C. 150404.
78. Yekkezare H., Tajik H., Mahmoodi N. M. Green halogenation of aromatic compounds using environmentally friendly synthesized rod-like metal-organic framework (MIL-88A) catalyst // *Journal of Molecular Structure*. – 2023. – T. 1285. – C. 135454.
79. Wang H., Yu S., Gao T., Tan X., Meng X., Xiao S. The efficient degradation of organic pollutants by Z-scheme MIL-88A@TiO₂ heterojunction photo-Fenton catalyst: The synergistic effect of photocatalysis and Fenton catalysis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – T. 960. – C. 170688.
80. Khandelwal G., Maria Joseph Raj N. P., Vivekananthan V., Kim S.-J. Biodegradable metal-organic framework MIL-88A for triboelectric nanogenerator // *iScience*. – 2021. – T. 24, № 2. – C. 102064.
81. Butova V. V., Aboraia A. M., Shapovalov V. V., Dzhangiryan N. A., Papkovskaya E. D., Ilin O. I., Kubrin S. P., Guda A. A., Soldatov A. V. Iron (II) fluoride cathode material derived from MIL-88A // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 916. – C. 165438.
82. Gao W., Mu B., Zhu Y., Wang A. Preparation of palygorskite/MIL-88A(Fe) composites for high-efficient removal of Congo red // *Applied Clay Science*. – 2023. – T. 242. – C. 107003.
83. Gholizadeh Khasevani S., Gholami M. R. Novel MIL-88A/g-C₃N₄ nanocomposites: Fabrication, characterization and application as a photocatalyst // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2019. – T. 102. – C. 221-228.
84. Chen H., Luo K., Zhou Q., Yan Z., Li K. L-lysine-structure-directed MIL-88A and its application in electrochemical sensing of cholyglycine via molecular imprinting technique // *Microchemical Journal*. – 2020. – T. 158. – C. 105249.
85. Mellot-Draznieks C., Serre C., Surblé S., Audebrand N., Férey G. Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction

- Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 46. – C. 16273-16278.
86. Medvedev P. V., Soldatov M. A., Shapovalov V. V., Tereshchenko A. A., Gorban' I. E., Fedorenko A. G., Soldatov A. V. Analysis of the Local Atomic Structure of the MIL-88a Metal–Organic Framework by Computer Simulation Using XANES Data // *JETP Letters*. – 2018. – T. 108, № 5. – C. 318-325.
87. El-Shafie M. Hydrogen separation using palladium-based membranes: Assessment of H₂ separation in a catalytic plasma membrane reactor // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46, № 3. – C. 3572-3587.
88. Gothandapani K., Grace A. N., Venugopal V. Mesoporous carbon-supported CO₃O₄ derived from Zif-67 metal organic framework (MOF) for hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline medium // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46, № 3. – C. 3384-3395.
89. Raja Sulaiman R. R., Wong W. Y., Loh K. S. Recent developments on transition metal–based electrocatalysts for application in anion exchange membrane water electrolysis // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46, № 3. – C. 2241-2276.
90. Jacobson M. Z., Colella W. G., Golden D. M. Cleaning the Air and Improving Health with Hydrogen Fuel-Cell Vehicles // *Science*. – 2005. – T. 308, № 5730. – C. 1901-1905.
91. Sağlam S., Türk F. N., Arslanoğlu H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – T. 11, № 5. – C. 110568.
92. Huang J.-M., Zhang X.-D., Huang J.-Y., Zheng D.-S., Xu M., Gu Z.-Y. MOF-based materials for electrochemical reduction of carbon dioxide // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – T. 494. – C. 215333.
93. Hickner M. A., Ghassemi H., Kim Y. S., Einsla B. R., McGrath J. E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104, № 10. – C. 4587-4612.

94. Bello I. T., Zhai S., He Q., Cheng C., Dai Y., Chen B., Zhang Y., Ni M. Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46, № 3. – C. 2212-2240.
95. Pan M., Pan C., Li C., Zhao J. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – T. 141. – C. 110771.
96. Choi D. Electrochemical behavior and compression force analysis for proton exchange membrane fuel cells with different reaction areas // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46, № 2. – C. 1168-1179.
97. Parnian M. J., Rowshanzamir S., Prasad A. K., Advani S. G. High durability sulfonated poly (ether ether ketone)-ceria nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – T. 556. – C. 12-22.
98. James C. D. F., G.W. . Fluorocarbon Vinyl Ether Polymers. // U.S. Patent 3 282 875, . – 11 January 1966.
99. Wu J., Yuan X. Z., Martin J. J., Wang H., Zhang J., Shen J., Wu S., Merida W. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies // *Journal of Power Sources*. – 2008. – T. 184, № 1. – C. 104-119.
100. Li B., Hong L., Jing C., Yue X., Huang H., Jiang Q., Tang J. A review of series transition metal-based MOFs materials and derivatives for electrocatalytic oxygen evolution // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112836>. – C. 112836.
101. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P., Guiver M. D., Kaliaguine S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – T. 173, № 1. – C. 17-34.
102. Jiang R., Kunz H. R., Fenton J. M. Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects // *Journal of Power Sources*. – 2005. – T. 150. – C. 120-128.

103. Miyatake K., Chikashige Y., Higuchi E., Watanabe M. Tuned Polymer Electrolyte Membranes Based on Aromatic Polyethers for Fuel Cell Applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129, № 13. – C. 3879-3887.
104. Yin Y., Fang J., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-i. Synthesis and properties of highly sulfonated proton conducting polyimides from bis(3-sulfopropoxy)benzidine diamines // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – T. 14, № 6. – C. 1062-1070.
105. Giffin G. A., Galbiati S., Walter M., Aniol K., Ellwein C., Kerres J., Zeis R. Interplay between structure and properties in acid-base blend PBI-based membranes for HT-PEM fuel cells // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – T. 535. – C. 122-131.
106. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Energy & Fuels*. – 2014. – T. 28, № 12. – C. 7303-7330.
107. Krishnan N. N., Kim H.-J., Jang J. H., Lee S.-Y., Cho E., Oh I.-H., Hong S.-A., Lim T.-H. Sulfonated poly(ether sulfone)-based catalyst binder for a proton-exchange membrane fuel cell // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – T. 113, № 4. – C. 2499-2506.
108. Ureña N., Pérez-Prior M. T., Río C. d., Várez A., Sanchez J.-Y., Iojoiu C., Levenfeld B. Multiblock copolymers of sulfonated PSU/PPSU Poly(ether sulfone)s as solid electrolytes for proton exchange membrane fuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2019. – T. 302. – C. 428-440.
109. Lin F.-R., Liu Z.-Y., Zhang G.-Q., Zhang J., Ren X.-M. Understanding proton conduction enhancement of MOF-802 through in situ incorporation of imidazole into its channels // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – T. 157. – C. 111340.
110. Wang K., Si L., Tian Y., Yang F. Ionization of a neutral MOF to disperse and anchor acid for boosting anhydrous proton conductivity // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2024. – T. 363. – C. 112825.
111. Knauth P., Pasquini L., Narducci R., Sgreccia E., Becerra-Arciniegas R. A., Di Vona M. L. Effective ion mobility in anion exchange ionomers: Relations with hydration,

porosity, tortuosity, and percolation // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – T. 617. – C. 118622.

112. Di Vona M. L., Pasquini L., Narducci R., Pelzer K., Donnadio A., Casciola M., Knauth P. Cross-linked sulfonated aromatic ionomers via SO₂ bridges: Conductivity properties // *Journal of Power Sources*. – 2013. – T. 243. – C. 488-493.

113. Patel H. A., Mansor N., Gadipelli S., Brett D. J. L., Guo Z. Superacidity in Nafion/MOF Hybrid Membranes Retains Water at Low Humidity to Enhance Proton Conduction for Fuel Cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – T. 8, № 45. – C. 30687-30691.

114. da Trindade L. G., Borba K. M. N., Zanchet L., Lima D. W., Trench A. B., Rey F., Diaz U., Longo E., Bernardo-Gusmão K., Martini E. M. A. SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – T. 236. – C. 121792.

115. Mukhopadhyay S., Das A., Jana T., Das S. K. Fabricating a MOF Material with Polybenzimidazole into an Efficient Proton Exchange Membrane // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – T. 3, № 8. – C. 7964-7977.

116. Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n // *Science*. – 1999. – T. 283, № 5405. – C. 1148-1150.

117. Kim H. J., Talukdar K., Choi S.-J. Tuning of Nafion® by HKUST-1 as coordination network to enhance proton conductivity for fuel cell applications // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – T. 18, № 2. – C. 47.

118. Bourke J. D., Chantler C. T. Finite difference method calculations of long-range X-ray absorption fine structure for copper over $k \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2010. – T. 619, № 1. – C. 33-36.

119. Andrini L., Soldano G. J., Mariscal M. M., Requejo F. G., Joly Y. Structure stability of free copper nanoclusters: FSA-DFT Cu-building and FDM-XANES study // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2019. – T. 235. – C. 1-7.

120. Pankin I. A., Borfecchia E., Martini A., Lomachenko K. A., Lamberti C., Soldatov A. V. DFT-assisted XANES simulations to discriminate different monomeric CuII species in CHA catalysts // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – T. 175. – C. 108510.
121. Zhang Y., Ersoy O., Karatutlu A., Sapelkin A. Local structure of amorphous and nanoscale systems by numerical XANES calculations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – T. 451. – C. 10-15.
122. Medvedev P. V., Butova V. V., Soldatov M. A., Kuzharov A. A., Fedorenko A. G., Shapovalova S. O., Burachevskaya O. A., Gorban I. E., Soldatov A. V. The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions and room Temperature // *Nanobiotechnology Reports*. – 2021. – T. 16, № 4. – C. 488-496.
123. Senila M., Cadar O., Miu I. Development and Validation of a Spectrometric Method for Cd and Pb Determination in Zeolites and Safety Evaluation // *Molecules*. – 2020.
124. Domán A., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (HKUST-1) – graphene oxide pellets for methane adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – T. 316. – C. 110948.
125. Fernández-Catalá J., Casco M. E., Martínez-Escandell M., Rodríguez-Reinoso F., Silvestre-Albero J. HKUST-1@ACM hybrids for adsorption applications: A systematic study of the synthesis conditions // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – T. 237. – C. 74-81.
126. Dong X., Lv D., Zheng J., Xue B., Bi W., Li S., Zhang S. Pyrrolidinium-functionalized poly(arylene ether sulfone)s for anion exchange membranes: Using densely concentrated ionic groups and block design to improve membrane performance // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – T. 535. – C. 301-311.
127. Chen D., Hickner M. A., Wang S., Pan J., Xiao M., Meng Y. Synthesis and characterization of quaternary ammonium functionalized fluorene-containing cardo polymers for potential anion exchange membrane water electrolyzer applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – T. 37, № 21. – C. 16168-16176.

128. Kim D. J., Lee H. J., Nam S. Y. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes blended with hydrophobic polymers for direct methanol fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – T. 39, № 30. – C. 17524-17532.