

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов

На правах рукописи



ПНЕВСКАЯ АННА ЮРЬЕВНА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОРБЦИИ ЭТИЛЕНА И 1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПЕНА В
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2025

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

- Научный руководитель:** Солдатов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, научный руководитель направления, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
- Официальные оппоненты:** Томилин Феликс Николаевич, доктор физико-математических наук (специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник, лаборатория физики магнитных явлений Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (г. Красноярск)
- Филатова Елена Олеговна, доктор физико-математических наук (специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор, Кафедра электроники твердого тела, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится «09» сентября 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.04 по физико-математическим наукам (специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы) при Южном федеральном университете в здании Центра наукоемкого приборостроения ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 26Б.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1345062/>

Автореферат разослан

«__» _____ 2025 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, МИИ ИМ ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail: lguda@sfedu.ru.

Учёный секретарь
диссертационного совета
ЮФУ801.01.04., к.ф.-м.н.

Гуда Любовь Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Этилен и 1-метилциклопропен (1-МЦП) – газообразные углеводороды, которые могут выступать в качестве катализатора и соответственно ингибитора процессов роста в растениях [1]. Воздействие этилена как природного гормона на созревание фруктов было обнаружено в начале XX века. Гораздо позднее была определена структура медных центров, отвечающих за связывание этилена с рецепторами растений [2]. 1-МЦП является синтетическим циклическим углеводородом [3, 4], который способен блокировать рецепторы этилена в растениях, тем самым сохраняет их свежесть и предотвращает преждевременные процессы гниения [5]. Однако, из-за наличия напряженной C=C связи 1-МЦП является крайне нестабильным газом, что затрудняет его хранение и транспортировку в газовой фазе, а также ограничивает его практическое использование.

Одним из возможных решений реализации технологий долговременной консервации сельскохозяйственных продуктов является применение металлоорганических каркасных структур (МОК) [6] в качестве нанопористых контейнеров для адсорбции этилена, выделяемого самими растениями, и контролируемой десорбции молекул 1-МЦП. МОК представляют собой широкий класс материалов, состоящих из металлических или металлооксидных неорганических узлов, соединенных органическими лигандами, образующих трехмерные структуры с высокой пористостью и большой удельной площадью поверхности. Благодаря вариативности выбора неорганических узлов и лиганд существует возможность целенаправленного создания различных структур МОК для их применения во многих областях, включая разделение и хранение газов, катализ, адресную доставку лекарств, в качестве газовых датчиков и многих других.

В настоящее время существует несколько экспериментальных и теоретических работ по исследованию ограниченного набора МОК на предмет сорбционных свойств этилена [7-9]. Однако, механизм селективной сорбции молекул 1-МЦП, выступающего в роли ингибитора, и этилена, который,

напротив, способствует преждевременному созреванию и порче фруктов, в пористых материалах недостаточно изучен. Более того, рациональный дизайн МОК для применения в пищевой промышленности невозможно без понимания структуры активных центров связывания этилена и 1-МЦП, кинетики сорбции/десорбции, энергий связи, и других параметров, определение которых требует применения методов физико-химического анализа и компьютерного моделирования.

Таким образом, в данном диссертационном исследовании использованы передовые методики квантово-химического моделирования на основе теории функционала плотности в сочетании со спектральными экспериментальными методами диагностики, в том числе в режиме *in situ*, для решения **актуальной** научной задачи по поиску и исследованию эффективных нанопористых материалов на основе МОК для селективной адсорбции и десорбции этилена и 1-МЦП.

Объектами исследования, на примере которых продемонстрированы сорбционные свойства этилена и 1-метилциклопропена (1-МЦП), являются металлоорганические каркасные структуры (МОК) типа $M_3(BTC)_2$, M-MOF-74 и $M_3(HCOO)_6$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$).

Целью данного диссертационного исследования являлось проведение спектральной диагностики в режиме *in situ* и компьютерного моделирования атомной и электронной структуры нанопористых металлоорганических каркасных соединений (МОК) в процессе адсорбции и десорбции этилена и 1-метилциклопропена.

Для реализации поставленной цели были выполнены следующие **задачи**:

1. Теоретическое моделирование геометрии структур МОК типа $M_3(BTC)_2$ ($M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn$) с адсорбированными молекулами воды, этилена и 1-МЦП, расчет энергий связи и колебательных свойств.

2. Синтез структур МОК типа M-MOF-74 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $M_3(\text{HCOO})_6$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$).
3. Аттестация и *ex situ* характеристика синтезированных образцов с использованием рентгеновской порошковой дифракции (XRD), спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS), ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), а также метода БЭТ для определения площади поверхности и объема пор.
4. Использование ИК-спектроскопии и XAS-спектроскопии в режиме *in situ* в целях диагностики МОК HKUST-1 и Co-FA ($\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$) в процессе адсорбции/десорбции этилена и 1-МЦП.
5. Создание методики сорбции 1-МЦП в структуры МОК с возможностью *in situ* мониторинга с помощью масс-спектроскопии.
6. Оценка эффективности синтезированных МОК, функционализированных молекулами 1-МЦП, для замедления процессов перезревания плодов в лабораторных условиях.

Научная новизна. В ходе выполнения исследования *впервые*:

- Проведен теоретический скрининг энергии связи молекул воды, этилена и 1-МЦП с металлическими центрами $M_3(\text{BTC})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$).
- Предложен новый метод синтеза металлоорганических каркасных полимеров Cu-CPO-27 и Co-FA с использованием микрофлюидной установки и контролируемого давления в системе.
- Экспериментально и теоретически определена структура связывания молекул этилена и 1-МЦП с медными центрами МОК HKUST-1.
- На основе данных ИК-спектроскопии проведена количественная оценка кинетики десорбции этилена с медных центров МОК топологии HKUST-1.

- Установлена локальная атомная структура металлических центров в МОК HKUST-1 в процессе адсорбции и десорбции этилена с медных центров.
- Разработана методика *in situ* загрузки 1-МЦП в структуру МОК.

Практическая значимость полученных результатов заключается в понимании механизмов взаимодействия молекул этилена и 1-метилциклопропена с нанопористыми металлоорганическими структурами, а также в разработке методики для отбора наиболее перспективных нанопористых материалов в качестве контейнеров для селективной адсорбции этилена и пролонгированной десорбции 1-метилциклопропена, выступающего в роли ингибитора процесса роста и созревания плодов и растений. Полученная информация открывает возможности создания принципиально нового эффективного решения в области продления свежести сельскохозяйственной продукции. Разработка технологии на основе нанопористого материала позволит увеличить сроки свежести овощей и фруктов как при хранении, так и при транспортировке на дальние расстояния, а также существенно сократить потери сельскохозяйственной продукции на пути от производителя к конечному потребителю.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов, полученных в ходе данного исследования, подтверждаются их публикацией в ведущих научных журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science. Экспериментальная часть работы была выполнена с использованием современного высокотехнологичного оборудования, а теоретические расчеты проведены на суперкомпьютере «Блохин» Южного Федерального Университета. Анализ и интерпретация полученных данных осуществлялись при помощи лицензированного программного обеспечения. Полученные результаты и выдвинутые положения не противоречат современным научным представлениям и подходам в области естественных наук.

Апробация представленных результатов диссертационного исследования осуществлялась в форме докладов на десяти всероссийских и международных конференциях и школах:

- III Школа молодых ученых "Наноструктурные материалы с управляемыми свойствами" (Москва, Россия, 2021);
- Международная конференция «8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2022)» (Дрезден, Германия, 2022);
- Международная конференция «Modern trends of Metal-organic frameworks (MOFs) From Synthesis to Applications» (Нувейба, Египет, 2022);
- Международная школа «International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (Ростов-на-Дону, Россия, 2022);
- 17-я Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 2023);
- Международная конференция «1st Mediterranean Conference on Porous Materials (MEDPore23)» (Крит, Греция 2023);
- Международная школа «MOFschool2023: 3rd International School on Porous Materials» (Комо, Италия, 2023);
- Международная конференция «IWSN2023» (Ростов-на-Дону, Россия, 2023);
- Международная конференция «MOFSIM2024» (Монпелье, Франция, 2024);
- Международная конференция «IWSN2024» (Сириус, Россия, 2024).

Публикации. Непосредственно по теме исследования автором опубликовано 14 работ, из которых 5 научных статей в ведущих зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций и школ, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав основного исследования, заключения, списка литературы из 149 источников, списка публикаций автора из 5 наименований, обозначенных литерой А, изложенных на 125 страницах, включая 53 рисунка и 9 таблиц.

Положения, выносимые на защиту:

1. Энергии связывания этилена, воды и 1-метилциклопропена с различными металлическими центрами металлоорганических каркасных структур оценены методом теории функционала плотности, позволившим установить, что значения энергии связи в металлоорганических каркасных структурах типа $M_3(BTC)_2$ возрастают в порядке $M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$. Для всех структур энергии связи металлоорганических каркасных структур с молекулами этилена меньше, чем энергии связи с молекулами воды.

2. При адсорбции молекул этилена и 1-метилциклопропена на металлических центрах металлоорганической каркасной структуры HKUST-1 образуется ковалентная π -связь между p -орбиталями атомов углерода и d_{z^2} орбиталью медных центров. При адсорбции этилена на медных центрах МОК HKUST-1 наблюдается сохранение степени окисления меди Cu^{2+} .

3. Энергия связи хемосорбированных молекул этилена на медных центрах металлоорганической каркасной структуры HKUST-1, аналитически полученная на основе экспериментальных данных ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ* с временным разрешением, составляет 0.28 эВ.

4. В металлоорганической каркасной структуре Co-Fa ($Co_3(HCOO)_6$) наблюдается более эффективная адсорбция 1-метилциклопропена по сравнению с этиленом и его десорбция при температуре 55 в атмосфере He. После 5 циклов адсорбции/десорбции 1-метилциклопропена МОК Co-Fa сохраняет исходную кристаллическую структуру и доступный объем пор.

Основное содержание работы

Во **введении** приведено обоснование актуальности выбранной тематики, сформулированы его цель и задачи, определены объекты исследования, раскрыта научная новизна полученных результатов, оценена их научная и практическая значимость, указан вклад автора в проведённое исследование, а также приведена информация об апробации результатов работы.

Первая глава представляет обзор современного состояния исследований по тематике диссертации с описанием объектов исследования и возможными областями применения данного класса материалов. Описаны перспективы использования МОК в пищевой промышленности. Приведены экспериментальные и теоретические примеры работ в данной области, обоснование выбранных материалов и методов исследования.

Вторая глава включает подробное описание исследуемых материалов и методов их синтеза и диагностики. В частности, приведены различные методы синтеза МОК типа M-MOF-74 и $M_3(\text{HCOO})_6$ и их функционализации молекулами 1-МЦП. Детально описаны методики характеристики полученных материалов в *ex situ* режиме, а также подробно описаны установки и условия *in situ* экспериментов. Приведен и обоснован выбор основных параметров расчетов по моделированию структур и механизмов взаимодействия гостевых молекул и МОК в рамках метода теории функционала плотности (DFT). Описаны методы обработки и анализа полученных экспериментальных данных.

В третьей–пятой главах представлены результаты проведенного научного исследования, опубликованные в работах [A1–A5], а также их обсуждение и ключевые выводы.

В третьей главе был проведен теоретический скрининг МОК типа $M_3(\text{BTC})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$) для селективной адсорбции этилена и пролонгированной десорбции 1-МЦП [A1]. Для понимания, какой тип

открытого металлического центра (ОМЦ) в МОК наиболее подходящий, были отобраны структуры МОК $M_3(btc)_2$ с замещенными металлическими центрами и проведены оптимизации геометрий пустых структур и структур с гостевыми молекулами, а также расчеты энергий связывания молекул C_2H_4 , 1-МСП и H_2O . Структурные модели, полученные в результате геометрической оптимизации для $Cu_3(btc)_2$ и различных гостевых молекул, а также полученные для адсорбции C_2H_4 в структуре $M_3(btc)_2$ с различными переходными металлами представлены на рисунках 2 и 3, соответственно. Все расчеты проводились на основе теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP с дисперсионной поправкой Grimme D3. Моделирование осуществляли в кластерном подходе с использованием метода молекулярных орбиталей для фрагмента, вырезанного из периодической кристаллической структуры МОК топологии HKUST-1 и содержащего два атома металла. Количественная оценка энергии связи (рисунок 1) вычислялась по формуле (1):

$$\Delta E = E_{\text{mof+mol}} - (E_{\text{mof}} + E_{\text{mol}}) \quad (1)$$

где E_{mof} , $E_{\text{mof+mol}}$ и E_{mol} — это энергии связи, полученные для исходной структуры МОК, МОК с гостевыми молекулами и изолированными гостевыми молекулами, соответственно.

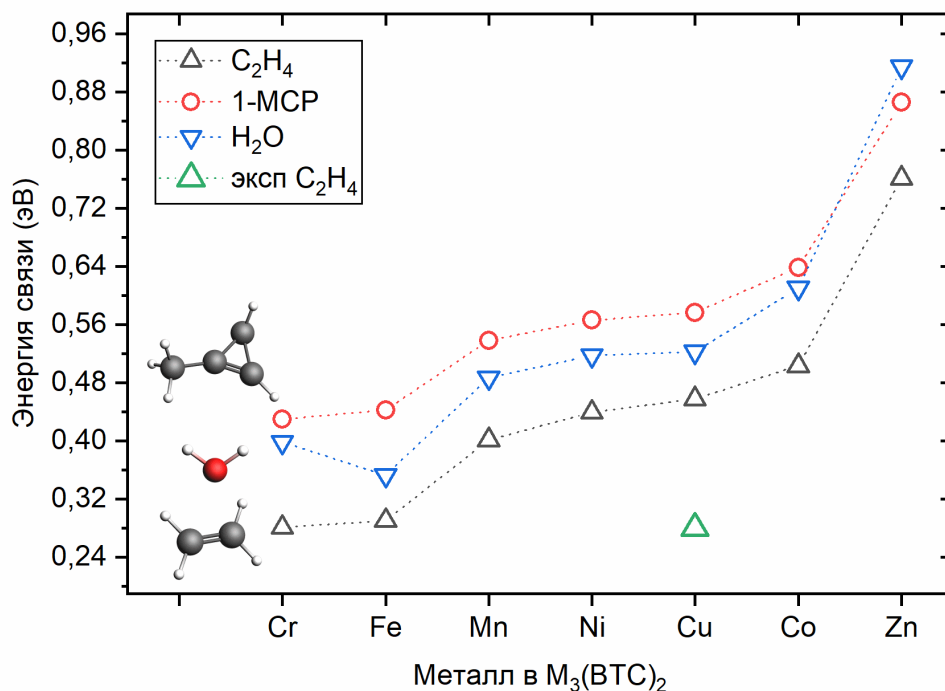


Рисунок 1 – Теоретические энергии связи (ΔE) для C_2H_4 (чёрные треугольники), 1-МСП (красные круги) и H_2O (синие треугольники) в $M_3(btc)_2$ ($M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$, вертикальная ось). Зелёный треугольник соответствует экспериментальному значению энергии связи C_2H_4 на $Cu_3(btc)_2$ [A2]

Для понимания природы химической связи между различными металлическими центрами и гостевыми молекулами были визуализированы теоретически полученные молекулярные орбитали (рисунки 2 и 3). В случае меди взаимодействие с гостевыми молекулами этилена и 1-МЦП происходит между d -орбиталью меди с z^2 -симметрией и π -орбиталями двойной связи $C=C$. В случае молекул воды взаимодействие металлических центров с p -подобной орбиталью, центрированной на атоме кислорода, объясняет её более высокую энергию связывания по сравнению с этиленом и сопоставимую энергию с напряжённой структурой 1-МЦП. Аналогичное взаимодействие с d_{z^2} -орбиталями ОМЦ также наблюдалось для других типов металлов (рисунок 3 (а-д)) за исключением цинка (рисунок 3 (е-з)). Для последнего случая несколько d -орбиталей взаимодействуют с гибридованными

орбиталями этилена, что объясняет как более короткие расстояния до углеродных атомов, так и более высокую энергию связи.

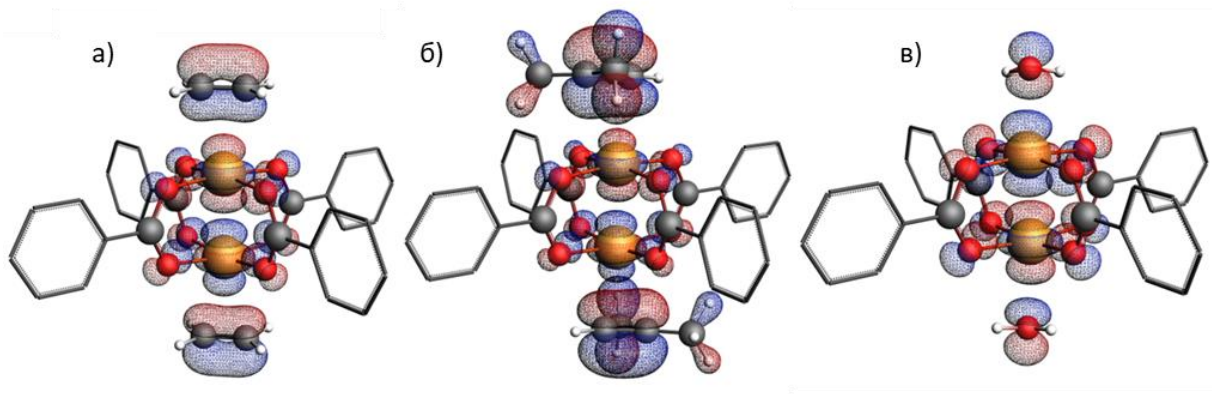


Рисунок 2 – Визуализация молекулярных орбиталей с наибольшим вкладом от валентных атомных орбиталей меди (Cu) и молекул (а) C_2H_4 , (б) 1-МЦП, (в) H_2O

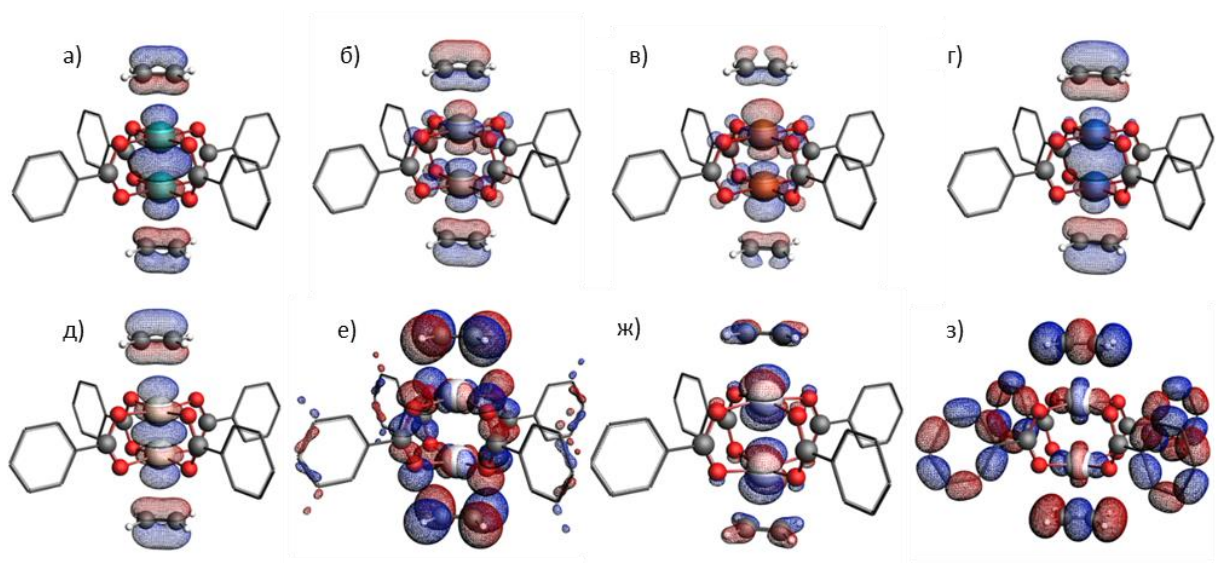


Рисунок 3 – Визуализация молекулярных орбиталей с наибольшим вкладом от валентных атомных орбиталей (а) Mn-, (б) Ni-, (в) Fe-, (г) Co-, (д) Cr-, (е-з) Zn с молекулой C_2H_4

Для применения МОК в технологиях продления сроков хранения плодов рассматриваются два основных сценария. Первый — удаление этилена (C_2H_4) из упаковки за счёт его сильного связывания с материалом. Однако, согласно данным, полученным в результате моделирования энергии связи для

различных молекул на металлических центрах $M_3(btc)_2$ (Рисунок 1), молекулы воды сорбируются сильнее, чем этилен, что ограничивает эффективность материалов на основе $M_3(btc)_2$ для удаления этилена, хотя они могут использоваться для его высвобождения. Вторым сценарием — хранение и управляемое высвобождение 1-МЦП для блокировки рецепторов этилена в фруктах. Повышение влажности может служить триггером для десорбции 1-МЦП из-за конкуренции с водой. Например, для $Zn_3(btc)_2$ энергия связывания воды выше, чем 1-МЦП, но абсолютные значения велики, что обеспечивает стабильность связывания 1-МЦП с МОК при комнатной температуре, даже в присутствии водяного пара. Аналогичное поведение отмечено для $Cu_3(btc)_2$ (HKUST-1). МОК с Cr- и Fe-центрами представляют интерес благодаря близким энергиям связывания 1-МЦП и различным энергиям связи для воды, что позволяет оптимизировать время десорбции под разные условия. Таким образом, Cr- и Fe-МОК могут рассматриваться в качестве наиболее перспективных материалов для управления процессами созревания фруктов.

В четвертой главе было проведено экспериментальное и теоретическое исследование центров связывания этилена и 1-МЦП в МОК HKUST-1. Для этой цели применялись ИК-спектроскопия диффузного отражения [A2] и спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) на лабораторном источнике [A4] при адсорбции/десорбции в режиме *in situ*, а также квантово-химическое моделирование на основе методов теории функционала плотности [A2, A3, A5].

По данным ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) было установлено, что пик, центрированный на 980 см^{-1} (рисунок 4а), соответствует веерному (*wagging*) колебанию молекул этилена, адсорбированных на медных центрах HKUST-1. Это колебание смещено в область более высоких частот по сравнению с аналогичным колебанием несвязанных молекул этилена в газовой фазе, наблюдаемого на 949 см^{-1} . Также интенсивность этого пика постепенно увеличивается при продувке этиленом и уменьшается при продувке системы

инертным газом (Ar). Для подтверждения интерпретации сдвига колебательной моды веерного типа в сторону больших значений волнового числа при связывании молекулы этилена с металлическими центрами МОК были проведены теоретические расчеты ИК-спектров в рамках теории функционала плотности (DFT) для предварительно оптимизированных структурных моделей связывания этилена и HKUST-1, содержащей кластеры из 58 атомов.

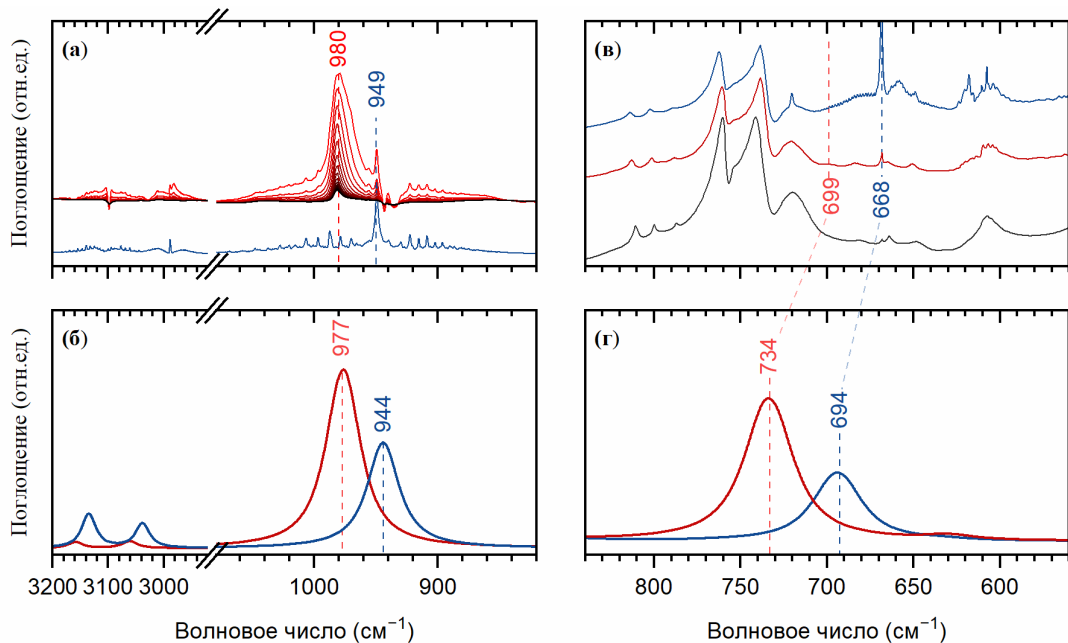


Рисунок 4 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции (а) этилена (от красного к черному) с HKUST-1 и в присутствии (в) газообразного 1-МЦП (синий) и после 20 минутной продувки адсорбированного 1-МЦП аргоном (красный). Теоретические спектры (б) этилена и (г) 1-МЦП, адсорбированных на медных центрах HKUST-1 (красный), и в изолированном состоянии (синий) (в)

В результате оптимизации было обнаружено, что при адсорбции на медных центрах (рисунок 4а), наблюдается как значительное увеличение относительной интенсивности веерного колебания, так и его смещение в область высоких частот (рисунок 4б) по сравнению с колебанием в изолированной молекуле этилена, что хорошо согласуется с

экспериментальными данными и тем самым подтверждает предложенный механизм связывания молекулы этилена с центрами меди в составе МОК НКУСТ-1.

Уточнение параметров локальной атомной и электронной структуры МОК НКУСТ-1 в процессе адсорбции этилена на открытых металлических центрах осуществлялось с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения [А4] в условиях *in situ* эксперимента при высокотемпературной активации НКУСТ-1 и последующем его взаимодействии с молекулами C_2H_4 .

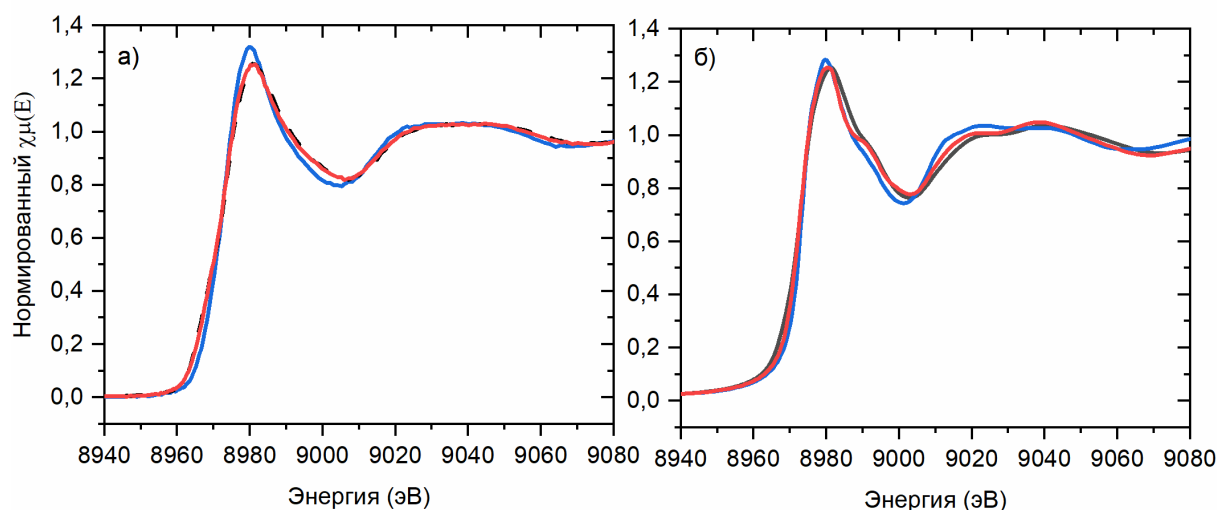


Рисунок 5 – (а) Экспериментальные XANES спектры, полученные для НКУСТ-1 в исходном состоянии до активации (синяя кривая), после температурной активации в атмосфере Ar (красная кривая), а также после взаимодействия с молекулами C_2H_4 (черная пунктирная кривая). (б) Теоретические XANES спектры за K -краем Cu, полученные для структурных моделей, соответствующих трем описанным состояниям образца

На рисунке 5а представлены экспериментальные спектры в области XANES за K -краем меди для исходного образца НКУСТ-1 после его температурной активации, а также после продувки измерительной ячейки газовой смесью 10% C_2H_4 /Ar. Можно заметить, что при температурной активации образца наблюдается уменьшение интенсивности основного максимума поглощения в области XANES, что может быть связано, с

удалением адсорбированных на центрах меди молекул воды в процессе активации, и незначительный сдвиг края поглощения в область меньших энергий, что может свидетельствовать о незначительном восстановлении центров меди в процессе активации. В условиях взаимодействия HKUST-1 с молекулами этилена не наблюдается дальнейших существенных изменений в интенсивности и положении основного максимума, а также в положении края поглощения, что может свидетельствовать о незначительной модификации свободных *p*-состояний, локализованных на атомах меди при адсорбции молекул C₂H₄. При этом сравнении со спектрами образцов-стандартов указывает на то, что во всех состояниях (до и после взаимодействия с C₂H₄) атомы меди преимущественно находятся в зарядовом состоянии +2.

Результаты моделирования XANES спектров за *K*-краем меди с помощью метода конечных разностей в полном потенциале, реализованного в программном комплексе FDMNES [10, 11], для исходной структуры HKUST-1, модели активированного образца HKUST-1 (рассмотрена модель HKUST-1 с центрами меди координированными двумя молекулами воды) и модели HKUST-1, связанного с молекулами этилена, представлены на рисунке 5б и на качественном уровне воспроизводят наблюдаемые в экспериментальных кривых изменения.

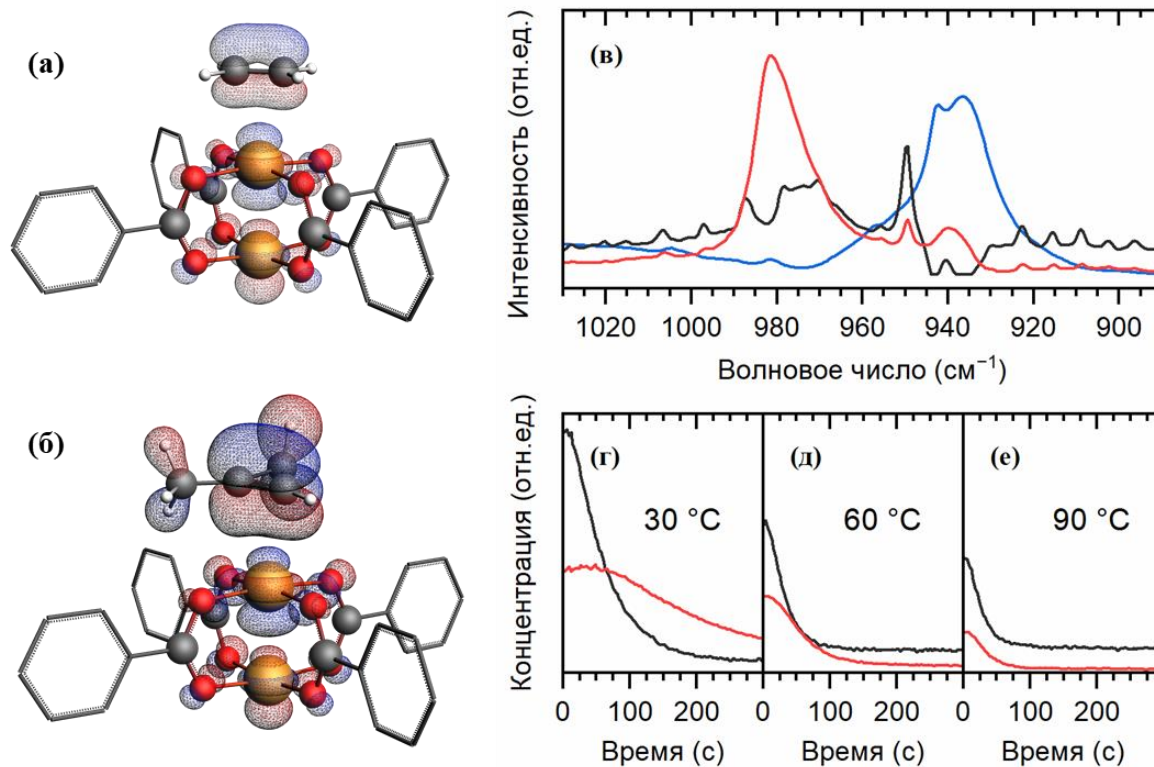


Рисунок 6 – Геометрически оптимизированные структурные модели адсорбции этилена (а) и 1-МЦП (б), адсорбированных на медном центре HKUST-1.

(в) ИК-спектры чистых компонент, полученные в результате анализа методом многомерного разложения кривых (MCR), соответствующие газообразному C_2H_4 (чёрный), адсорбированному C_2H_4 (красный) и HKUST-1 (синий). (г), (д) и (е) Относительные концентрации чистых компонент при 30, 60 и 90 °C соответственно при продувке измерительной ячейки аргоном в зависимости от времени

Для молекулы 1-МЦП в газовой фазе верная колебательная мода C–H связанная с водородом при двойной связи C=C, расположена на частоте 668 см^{-1} (рисунок 4в), синяя линия). Теоретические расчеты (рисунок 6б) предполагают аналогичное π -связывание двойной связи C=C с медными центрами, как в случае с этиленом. Аналогичная колебательная мода в теоретическом спектре слегка сдвинута (694 см^{-1}) по сравнению с экспериментальным значением (рисунок 4г). Кроме того, при адсорбции 1-МЦП на HKUST-1 прогнозируется аналогичное смещение в область более

высоких частот (рисунок 4г), как и в случае с этиленом. Это смещение экспериментально подтверждается наличием пика на 699 см^{-1} , наблюдаемого после продувки газовой фазы 1-МЦП инертным газом. Газ 1-МЦП получали из прекурсора непосредственно перед его использованием в *in situ* эксперименте ввиду его нестабильности при длительном нахождении в газовой фазе. Его сигнал на спектрах DRIFTS по сравнению с сигналом адсорбированного этилена значительно слабее из-за низкой концентрации и возможной конкуренции при адсорбции других продуктов реакции (например воды и CO_2).

Данные DRIFTS с временным разрешением были использованы для экспериментальной оценки кинетики десорбции этилена с МОК НКУСТ-1. Количественный уровень адсорбированного этилена определялся по интенсивности пика на 980 см^{-1} . Для разделения спектральных вкладов газообразного этилена, НКУСТ-1 и этилена, адсорбированного на нем, был применен метод разрешения многомерных кривых (MCR). Этот хемометрический метод позволил получить спектры чистых компонент и их концентрационные профили (рисунок б, в и г-е соответственно), определенные при различных температурах (красные линии на рисунке б г-е). Концентрационные профили адсорбированного этилена аппроксимировались экспоненциальной функцией для оценки скорости десорбции, которая затем использовалась для определения энергии связи с помощью уравнения Аррениуса. Экспериментальное значение энергии связи этилена с медными центрами МОК НКУСТ-1 составило $0,28\text{ эВ}$, что слегка ниже теоретической оценки, что может быть связано с систематической погрешностью метода DFT.

В пятой главе приводится *in situ* ИК-исследование адсорбции/десорбции этилена и 1-МЦП в структуре еще одного МОК семейства M-FA на основе муравьиной кислоты.

По результатам *in situ* DRIFTS эксперимента было установлено, что при комнатной температуре, выбор которой обусловлен дальнейшим применением материала, процесс адсорбции этилена на металлических центрах МОК Со-ФА соответствует физисорбции, что подтверждается частичной десорбцией этилена при продувке инертным газом в течение 20 минут и полной десорбции при дальнейшем вакуумировании в течение последующих 3 минут (рисунок 9а).

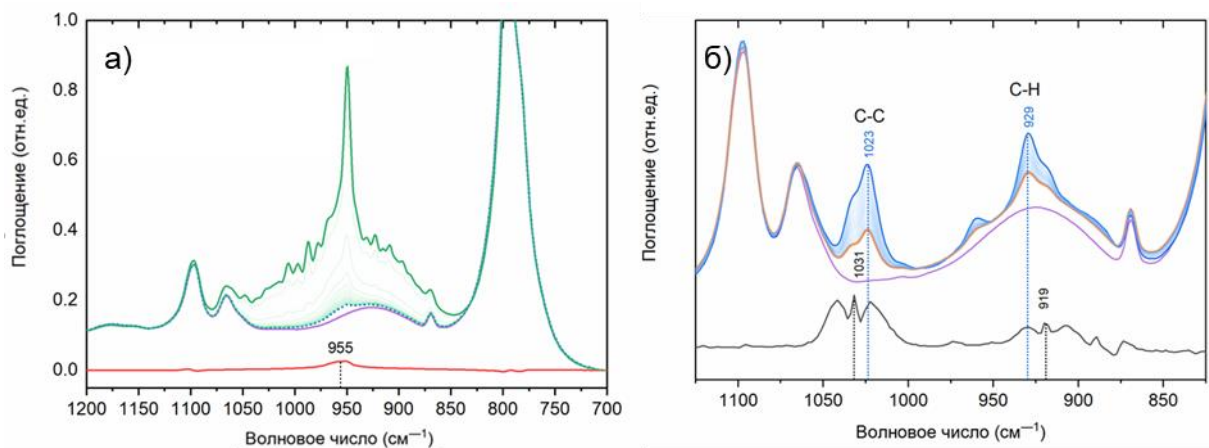


Рисунок 7 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции (а) этилена (от зеленого к синему) и (б) 1-МЦП (от синего к оранжевому) с МОК Со-ФА и в дегидратированном состоянии (фиолетовая линия) при комнатной температуре. (а) Красным цветом обозначен разностный спектр до адсорбции и после десорбции этилена. (б) Черный цвет соответствует газовой фазе 1-МЦП

Однако в *in situ* эксперименте по адсорбции 1-МЦП наблюдаются пики на 929 см^{-1} и 1024 см^{-1} , относящиеся к веерному (*wagging*) и, соответственно, валентному (*stretching*) типу колебаний молекулы 1-МЦП, адсорбированной в структуре МОК Со-ФА. Первое колебание сдвинуто в область более высоких частот по сравнению с аналогичным колебанием газообразного 1-МЦП (919 см^{-1}), а второе сдвинуто в область более низких частот (1031 см^{-1}). Интенсивность этих пиков увеличивается при напуске молекул 1-МЦП и уменьшается при продувке инертным газом (Ar), однако, в отличие от случая с этиленом, мы можем наблюдать остаточный вклад на разностном спектре

(Рисунок 9 (б)). Это позволяет утверждать об адсорбции 1-МЦП в пористой структуре МОК Co-FA.

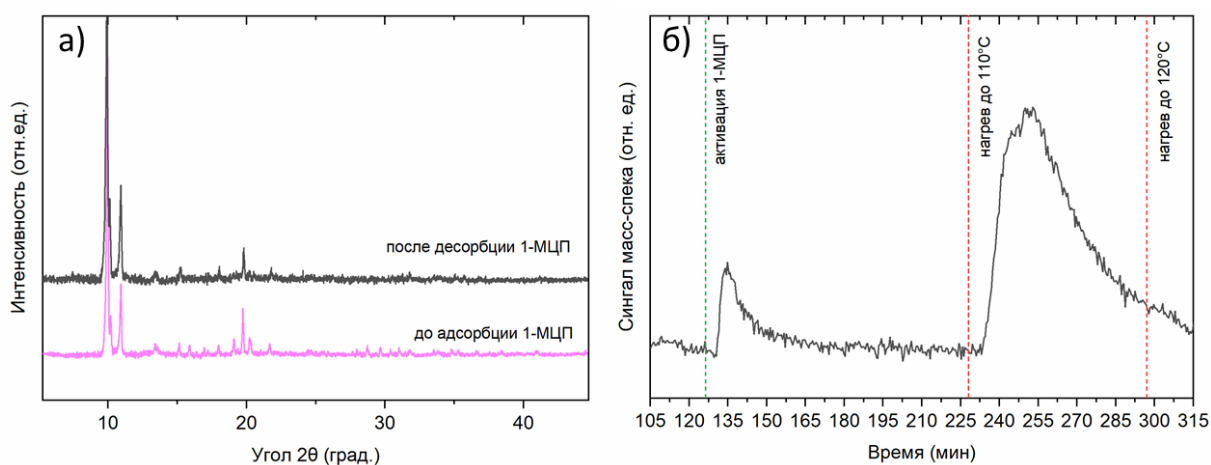


Рисунок 8 – (а) Дифрактограмма синтезированного МОК Co-FA до адсорбции молекулами 1-МЦП (розовая линия) и после реактивации образца (черная линия). (б) Данные по адсорбции/десорбции, полученные с помощью масс-спектрологии

Следующим этапом являются эксперименты по циклическому применению данного МОК при адсорбции/десорбции молекул 1-МЦП. По данным масс-спектрологии было установлено, что процесс десорбции запускается при температуре порядка 55 °С. Также по данным рентгеноструктурного анализа показано, что при многократном повторении эксперимента по адсорбции/десорбции 1-МЦП и сопутствующим этим экспериментам высокотемпературной активации образца не наблюдается существенных изменений в степени кристалличности и дефектности используемого образца Co-FA (рисунок 10 (а)).

По данным масс-спектрологии было установлено, что образец выдерживает 5 циклов по поглощению и испусканию молекул 1-МЦП без значимых потерь в показателях сорбционной емкости гостевых молекул (рисунок 10 (б)).

Далее проходило тестирование трех различных полученных пористых соединений, а именно МОК $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, Cu-CPO-27 и Co-FA,

функционализированных молекулами 1-МЦП, на плодах банана. Эксперимент проводился в лабораторных условиях в течение 17 дней (рисунок 11). По окончании эксперимента было отмечено, что контрольная группа окончательно потеряла товарный вид и нормальную консистенцию плода (мякоть). Кожура бананов, находящихся в ходе эксперимента в контейнерах с МОК $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ и Cu-SPO-27 аналогично была покрыта темными пятнами, но при этом мякоть плодов сохраняла плотную консистенцию. Для плодов, находящихся в контейнере с МОК Co-FA наблюдалось практически полное отсутствие пигментации на кожуре с сохранением ее цвета, а также сохранение плотной консистенции самого плода. Через 10–12 дней эксперимента в области основания плодов бананов во всех контейнерах наблюдалось появление плесени, что может быть связано с повышенной влажностью среды. Сами бананы, за исключением пораженных участков, оставались желтыми и пригодными для употребления.



Рисунок 9 – Лабораторные тесты различных МОК, функционализированных молекулами 1-МЦП, на плодах банана.

(а) начало эксперимента (1 день), (б) завершение эксперимента (17 день)

В **заклучении** приведены основные результаты и выводы работы:

1. Проведен теоретический скрининг энергии связи молекул воды, этилена и 1-МЦП с металлическими центрами $M_3(BTC)_2$ ($M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn$) и предложены наиболее эффективные материалы для практического применения.
2. Синтезированы металлоорганические каркасные структуры семейств M-MOF-74 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) и $M_3(HCOO)_6$ ($M = Co, Zn$).
3. Для МОК соединения Cu-MOF-74 впервые применен микроволновой метод синтеза, а для МОК $Co_3(HCOO)_6$ - микрофлюидный. Время кристаллизации МОК Cu-MOF-74 составляет 3 часа при 100 °C и 30 минут при 115 °C с помощью гидротермального и микроволнового методов синтеза, соответственно.
4. Для материалов HKUST-1 и $Co_3(HCOO)_6$ в режиме *in situ* исследован процесс адсорбции и десорбции молекул этилена и 1-МЦП с помощью инфракрасной спектроскопии диффузного отражения.
5. Впервые экспериментально и теоретически определена геометрия молекул этилена и 1-МЦП, связанных с медными центрами МОК HKUST-1 в процессе адсорбции
6. По данным ИК-спектроскопии с временным разрешением была определена скорость десорбции этилена с медных участков МОК HKUST-1 и проведена количественная оценка его энергии связи, также сопоставленная с теоретическими значениями.
7. Предложена методология для исследования процессов сорбции этилена и 1-МЦП в нанопористых МОК структурах на основе ИК-спектроскопии с временным разрешением в сочетании с хемометрическим методом анализа.
8. Проведено теоретическое моделирование атомной и электронной структуры локального окружения металлических центров МОК HKUST-1 в процессе адсорбции молекул этилена в рамках теории

функционала плотности для подтверждения экспериментальных XAS-данных.

9. Разработаны методология и установка для *in situ* функционализирования нанопористых структур молекулами нестабильного газа 1-метилциклопропен.

Основные публикации автора по теме исследования

A1. Theoretical screening of M3(btc)₂ metal–organic frameworks for ethylene and 1- methylcyclopropene storage / Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L. // Results in Chemistry. – 2023. – Vol. 5. – P. 10083. – DOI 10.1016/j.rechem.2023.100831.

A2. Experimental and Theoretical Investigation of Ethylene and 1-MCP Binding Sites in HKUST-1 Metal–Organic Framework / Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L., Tereshchenko A. A., Soldatov A. V. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125, № 40. – P. 22295-22300. – DOI 10.1021/acs.jpcc.1c06503.

A3. Effect of the Hydride and Carbide Phases of Palladium Nanoparticles on the Vibration Frequencies of Adsorbed Surface Molecules / Usoltsev O. A., Protsenko B. O., Pnevskaya A. Y., Bulgakov A. N., Bugaev A. L. // Kinetics and Catalysis. – 2023. – Vol. 64. – P. 191–200. – DOI 10.1134/s0023158423020088. [Русскоязычная версия: Влияние гидридной и карбидной фаз наночастиц палладия на частоты колебаний адсорбированных на их поверхности молекул / О. А. Усольцев, Б. О. Проценко, А. Ю. Пневская [и др.] // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64, № 2. – С. 216-226. – DOI 10.31857/S0453881123020089.].

A4. Copper–cobalt double metal cyanides as green catalysts for phosphoramidate synthesis / Fonseca A., Bugaev A. L., Pnevskaya A. Y., Janssens K., Marquez C., De Vos D. // Communications Chemistry. – 2023. – Vol. 6, №1. – P. 141. – DOI 10.1038/s42004-023-00927-0.

A5. First Principal Simulation of Palladium Nanocatalysts Surfaces / Pnevskaya A. Y., Kozyr E. G., Al-Jaf B. J. F., Usoltsev O. A. // Journal of Surface Investigation – 2021. – Vol. 15. – P. 1270–1277. – DOI

10.1134/S102745102106015X. [Русскоязычная версия: Моделирование поверхностей палладиевых нанокатализаторов из первых принципов / А. Ю. Пневская, Е. Г. Козырь, Б. Д. Ф. Аль-Джаф, О. А. Усольцев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 12. – С. 18-25. – DOI 10.31857/S1028096021110157.].

Список цитируемой литературы

1. Saltveit M. E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables / Saltveit M. E. // *Postharvest Biology and Technology*. – 1999. – Т. 15, № 3. – С. 279-292.
2. Binder B. A Copper Cofactor for the Ethylene Receptor ETR1 from Arabidopsis / Binder B., Rodríguez F., Esch J., Hall A., Schaller G., Bleecker A. // *Brad M. Binder*. – 1999. – Т. 283.
3. Magid R. M. Efficient and convenient synthesis of 1-methylcyclopropene / Magid R. M., Clarke T. C., Duncan C. D. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – Т. 36, № 9. – С. 1320-1321.
4. Fisher F. Synthesis of 1-Methylcyclopropene / Fisher F., Applequist D. E. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – Т. 30, № 6. – С. 2089-2090.
5. Chopra S. Metal-organic frameworks have utility in adsorption and release of ethylene and 1-methylcyclopropene in fresh produce packaging / Chopra S., Dhumal S., Abeli P., Beaudry R., Almenar E. // *Postharvest Biology and Technology*. – 2017. – Т. 130. – С. 48-55.
6. Butova V. V. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C. // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Т. 85, № 3. – С. 280.
7. Liao Y. Tuning ethylene gas adsorption via metal node modulation: Cu-MOF-74 for a high ethylene deliverable capacity / Liao Y., Zhang L., Weston M. H., Morris W., Hupp J. T., Farha O. K. // *Chemical Communications*. – 2017. – Т. 53, № 67. – С. 9376-9379.

8. Chuah C. Y. Leveraging Nanocrystal HKUST-1 in Mixed-Matrix Membranes for Ethylene/Ethane Separation / Chuah C. Y., Samarasinghe S. A. S. C., Li W., Goh K., Bae T.-H. // *Membranes*. – 2020. – T. 10. – C. 74.
9. Wang Q. M. Metallo-Organic Molecular Sieve for Gas Separation and Purification / Wang Q. M., Shen D., Bülow M., Lau M., Fitch F., Lemcoff N., Semanscin J. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2002.10.1016/S1387-1811(02)00405-5. – C. 217-230.
10. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation / Joly Y. // *Physical Review B*. – 2001. – T. 63. – C. 125120.
11. Joly Y. Self-consistency, spin-orbit and other advances in the FDMNES code to simulate XANES and RXD experiments / Joly Y., Bunău O., Lorenzo J. E., Galéra R. M., Grenier S., Thompson B. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – T. 190, № 1. – C. 012007.