

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южный федеральный университет»

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Солдатов Александр Владимирович

Ростов-на-Дону

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ	3
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ	12
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	30
2.1 Используемые коммерческие материалы	30
2.2 Синтез исследуемых материалов.....	30
2.2.1 Синтез Co-MOF-74.....	31
2.2.2 Синтез Ni-MOF-74	31
2.2.3 Синтез Cu-MOF-74.....	32
2.2.4 Синтез Zn-MOF-74	34
2.2.5 Синтез $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$	34
2.2.6 Синтез $\text{Zn}_3(\text{HCOO})_6$	36
2.3 Описание экспериментальных установок и условия проведения экспериментов	37
2.3.1 Экспериментальные исследования в режиме <i>ex situ</i>	37
2.3.2 Экспериментальное исследование в режиме <i>in situ</i>	38
2.3.3 Теоретическое моделирование	47
3 Теоретическое моделирование энергии связи этилена и 1-МЦП с металлическим центрами в структуре типа $\text{M}_3(\text{BTC})_2$ (M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn).....	53
4 Экспериментальное и теоретическое определение структуры активных центров связывания этилена и 1-МЦП с медными центрами МОК НКUST-1	67
5 Исследование процессов сорбции этилена и 1-МЦП в МОК структурах типа Cu-CPO-27 и Co-FA.....	88
Заключение	108
Основные публикации автора по теме исследования	111
Список цитируемой литературы.....	112

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

МОК – металлоорганические каркасные структуры

1-МЦП – 1-метилциклопропен

RT – (англ. room temperature) комнатная температура

XANES спектроскопия – (англ. X-ray absorption near edge structure) спектроскопия рентгеновского поглощения в окологороговой области

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

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

PCA – (англ. Principal Component Analysis) метод главных компонент

GGA – (англ. Generalized Gradient Approximation) обобщенное градиентное приближение

PBE – (англ. Perdew-Burke-Ernzerhof) функционал Пердью-Берк-Эрнзерхофа

FDM – (англ. finite difference method) метода конечных разностей

FT – Фурье-трансформанта

КЧ – координационное число

КС – координационная сфера

ДУ – (англ. DW – Debye-Waller) параметр Дебая-Уоллера

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Лиганд – химический термин, обозначающий молекулу или ион, который связывается с центральным атомом металла, образуя комплексное соединение, например металлоорганическую структуру (МОК)

Ab initio – естественно-научный термин, используемый в квантовой физике для описания методов моделирования, которые не зависят от эмпирических данных

In situ – естественно-научный термин, используемый для описания способа проведения экспериментов в реальных условиях

Ex situ – естественно-научный термин, используемый для описания способа проведения экспериментов в изолированных условиях

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Этилен и 1-метилциклопропен (1-МЦП) – газообразные углеводороды, которые могут выступать в качестве катализатора и соответственно ингибитора процессов роста в растениях [1]. Первый вырабатывается в малых количествах самими растениями и затем воздействует на рецепторы, подавая сигнал для дальнейшего роста. Вторым получается синтетически и может блокировать рецепторы этилена, замедляя процессы роста [2]. Воздействие этилена, как природного растительного гормона, на созревание фруктов было случайно обнаружено, а затем экспериментально подтверждено российским физиологом Д.Н. Нелюбовым еще в начале XX века. Гораздо позднее была определена структура медных центров, отвечающих за связывание этилена с рецепторами растений [3, 4]. Также во второй половине XX века были впервые успешно синтезированы напряженные циклические углеводороды, такие как 1-МЦП [5, 6], который блокирует рецепторы этилена в растениях, тем самым сохраняет их свежесть и предотвращает преждевременные процессы гниения [7]. 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 упрощения реализации технологий долговременной консервации сельскохозяйственных продуктов является применение металлоорганических каркасных структур (МОК) [8] в качестве нанопористых контейнеров для адсорбции этилена, выделяемого самими растениями, и контролируемой десорбции молекул 1-МЦП с возможностью их последующей пролонгированной десорбции для ингибирования процессов преждевременного дозревания и гниения. МОК представляют собой широкий класс гибридных материалов, состоящих из металлических узлов в составе вторичных структурных единиц SBU (secondary building units), соединенных между собой органическими линкерами, образующими трехмерные структуры с высокой пористостью и большой удельной площадью поверхности [9, 10].

Благодаря вариативности выбора молекул линкера, обеспечивающей большое структурное многообразие металл-органических каркасов отличающихся размером и топологией пор и каналов [11], а также их относительно высокой термической и механической стабильности, МОК находят широкое практическое применение в самых различных областях от сепарации и хранения газов, где МОК действуют по принципу «молекулярного сита», до применений в области биомедицины, например, в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств и в области гетерогенного катализа [12-17].

В настоящее время существует несколько экспериментальных и теоретических работ по исследованию ограниченного набора МОК на предмет сорбционных свойств этилена [18-24]. Однако, механизм селективной сорбции молекул 1-МЦП, выступающего в роли ингибитора, и этилена, который, напротив, способствующего преждевременному созреванию и гниению фруктов, в МОК или других пористых функциональных материалах, например, цеолитах, остается недостаточно изучен, что существенным образом затрудняет выбор наиболее эффективных материалов нанопористых сорбентов для реализации технологии пролонгированного хранения овощей и фруктов. 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.

В настоящей работе представлены результаты систематического исследования механизма сорбции этилена и 1-метилциклопропена проведенного как с привлечением методов квантового химического моделирования на основе теории функционала плотности, так и экспериментальных методик, в том числе позволяющих осуществлять наблюдение за эволюцией металлических центров МОК непосредственно в ходе взаимодействия с «гостевыми» молекулами в режиме *in situ*. 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 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) и $M_3(HCOO)_6$ ($M = Co, Zn$).
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 НКUST-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 $\text{M}_3(\text{BTC})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$).
- 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 НКUST-1.
- На основе данных ИК-спектроскопии проведена количественная оценка кинетики десорбции этилена с медных центров МОК топологии НКUST-1.
- Установлена локальная атомная структура металлических центров в МОК НКUST-1 в процессе адсорбции и десорбции этилена с медных центров.
- Разработана методика *in situ* загрузки 1-МЦП в структуру МОК.

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.

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 изложенных результатов диссертационного исследования была представлена в виде 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 [A1-A5] 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.

1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

Известно, что растительные гормоны оказывают существенное влияние как на процессы роста, так и на развитие, морфологию и усвоение углерода растениями. Одним из пяти базовых природных регуляторов роста растений является газообразный этилен. Этот ненасыщенный газ, состоящий из двух атомов углерода, является биологически и коммерчески важным. Многие реакции процессы в растениях, вызываемые этиленом, наблюдались случайно, ещё до того, как стало известно, что их причиной является именно он [25].

Этилен способен проявлять свое действие при минимальных концентрациях от миллионных долей (ppm, мл/л) до миллиардных долей (ppb, нл/л) и контролировать множество физиологических реакций и этапов развития, например, прорастание семян, дифференцировку тканей, формирование зачаточных корней и побегов, удлинение корней, развитие боковых почек, начало цветения, синтез антоцианов, раскрытие и старение цветов, оплодотворение, обесцвечивание и созревание плодов, образование летучих органических соединений, отвечающих за аромат плодов, опадение листьев и плодов, реакцию растений на биотические и абиотические стрессовые воздействия, а также взаимодействие с микроорганизмами, играющее важную роль в росте и выживании растений [26, 27].

Еще в Древнем Египте этилен использовали для ускорения созревания плодов – намеренно повреждали кожуру плодов для стимуляции образования этилена. В Древнем Китае сжигали ароматические палочки или свечи в закрытых пространствах для ускоренного созревания груш и персиков. В 1860-х годах русские фермеры применяли древесный дым для обработки молодых растений огурцов, что способствовало формированию женских, плодоносящих цветков и позволяло собирать урожай раньше [28]. Дым также использовался для внеочередного цветения ананасов в тепличных условиях на Азорских островах.

С появлением осветительного газа в конце XVIII века [29] и его широким распространением по многим странам мира по подземным трубопроводам для освещения жилых домов, предприятий и улиц в конце XIX века связано еще одно наблюдение по воздействию этилена на растения. В 1858 году Джордж Фахнесток сообщил о повреждении растений в оранжерее в Филадельфии из-за утечки осветительного газа [30]. В последующие годы конца XIX — начала XX века было опубликовано множество отчетов о негативном влиянии осветительного газа и дыма на различные виды растений [31].

Практическое применение этилена в сельском хозяйстве, а также его ключевые биохимические и физиологические свойства изучались на протяжении многих десятилетий [26]. В 1896 году Дмитрий Нелюбов первым доказал биологическую активность этилена. Ему удалось установить, что именно утечки этилена из газовых осветительных фонарей вызывают утолщение и скручивание стеблей растений, а также рост в горизонтальном направлении на примере проростков гороха [32]. Такое явление получило название «тройной ответ» и в дальнейшем использовалось как чувствительный биотест для определения активности этилена.

Позднее, в 1934 году, Гейн химически доказал, что практически все части высших растений, а именно, корни, стебли, мякоть, цветки, кожура, сами способны производить этилен [33]. Данный факт позволил изучать этилен как сигнальное вещество (сигнальную молекулу), действие которого зависит от его концентрации в тканях и способности клеток распознавать изменение концентрации этилена и преобразовывать эту информацию в физиологический ответ.

В 1960–1970-х годах Адамсом и Яном была осуществлена расшифровка пути биосинтеза этилена в растениях, а также идентифицированы участки его связывания [34]. Считалось, что в составе предполагаемого этиленового рецептора содержится металл. Бург и Бург установили, что только недостаток цинка влияет на чувствительность растений к этилену [35]. Однако еще ранее

было изучено обратимое связывание этилена с ионом меди в степени окисления +1 (Cu (I)), что позволило рассматривать медь как вероятного кандидата процесса связывания этилена в растениях [36]. Чтобы подтвердить возможную роль Cu (I) в этом процессе, были синтезированы комплексы меди с лигандами, структурно напоминающими имидазол [37-39]. Образованные соединения проявили устойчивость при взаимодействии с этиленом и его агонистами, демонстрируя либо тригонально-плоскую, либо искажённую тетраэдрическую геометрию структуры.

Следующее прорывное открытие произошло с развитием методов молекулярной биологии для изучения сложных механизмов синтеза этилена и его физиологического действия, а также с появлением арабидопсиса (*Arabidopsis thaliana*) как модельного генетического организма для исследований в области растениеводства [40, 41]. У *Arabidopsis* имеется ряд преимуществ: небольшие размеры, компактный геном, короткое поколение и относительная простота генетических манипуляций.

В исследовании Родригеза были изучены различные металлы *in vitro* при клонировании гена этиленового рецептора ETR1 из *Arabidopsis* в дрожжах. Было установлено, что для функционирования этиленового рецептора ETR1 [42], локализованного в мембране эндоплазматического ретикулума, необходимым кофактором является ионы Cu (II). Связывание ионов меди происходит на гистидиновых остатках в N-концевой мембранной области рецептора. Добавление ионов Fe (II), Co (II), Ni (II) или Zn (II) не привело к увеличению связывания этилена. В случае отсутствия ионов меди рецептор не может связывать этилен, и сигнальный путь блокируется.

Также было установлено, что не только этилен взаимодействует с медными участками растений, но и другой газ, способный конкурировать за связывание с Cu⁺ на ETR1, называемый 1-метилциклопропен.

Действие этилена на растения может быть подавлено в той или иной степени с помощью различных химических веществ. Это может быть высокая концентрации сахарозы, диоксида углерода (CO_2) или циклогексимида, которые подавляют биосинтез этилена. Также существуют различные синтетические ингибиторы действия этилена, которые воздействуют именно на центры связывания этилена в растениях, замедляя их метаболические процессы. К числу таких относятся тиосульфат серебра (Silver Thiosulfate, STS), циклические алкены и циклопропены. Примечательно, что все существующие ингибиторы этилена, за исключением тиосульфата серебра и циклопропенов, требуют постоянного воздействия для поддержания своей активности. 1-метилциклопропен (1-МЦП) является циклическим углеводородом и обладает большей стабильностью по сравнению с циклопропеном (ЦП). На его применении в пищевой промышленности была предложена концепция «активной упаковки» [43, 44]. Однако 1-МЦП в жидком состоянии или в растворе остаётся нестабильным из-за наличия напряженной $\text{C}=\text{C}$ связи. Поскольку температура его кипения близка к 0°C , хранение при пониженных температурах также невозможно. Именно поэтому вопросы обеспечения долгосрочного хранения и контролируемого выделения молекул 1-МЦП при необходимых условиях представляют собой важную задачу с точки зрения как фундаментальных исследований, так и практического применения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности, где необходимо предотвращать преждевременное старение и созревание растительной продукции без необходимости многократной обработки.

Применение металлоорганических каркасных структур в качестве контейнера для хранения этилена и 1-метилциклопропена представляет собой новое и перспективное направление для решения вышеописанной проблемы. Металлоорганические каркасные структуры или МОК представляют собой новое и быстро развивающееся направление среди пористых материалов. Они состоят из металлических узлов (вторичных строительных блоков, SBUs) и

органических соединений, выступающих связующими элементами. Благодаря своей структурной и функциональной вариативности, область МОК стала одной из самых динамично растущих в химии. Об этом свидетельствует постоянное увеличение числа новых структур, публикаций и ссылок на них, а также расширение круга исследователей и направлений применения этих материалов [45].

Изначальный интерес к металлоорганическим каркасным структурам (МОК) возник в поиске гибридных неорганическо-органических пористых материалов, аналогичных цеолитам. Одни из первых МОК состояли из отдельных ионов металлов, служащих структурными узлами. Включение металлических кластеров в состав МОК привело к значительному увеличению их пористости и химической устойчивости. Обычно такие металлоорганические узлы и координационные связи формируются *in situ*, почти всегда в ходе одного синтетического процесса ("one-pot"). В то же время органические линкеры (связующие молекулы) заранее проектируются и сохраняют свою структуру при сборке каркаса. Хотя первоначально область МОК развивалась преимущественно за счет неорганических химиков, в последнее десятилетие основное внимание было сосредоточено на проектировании органических лигандов и их постсинтетических модификациях [46]. Лишь в последние годы интерес исследователей снова вернулся к неорганической части МОК — к металлическим кластерам и координационным связям [47, 48].

Металлоорганические каркасные структуры обычно синтезируются в одностадийном процессе ("one-pot"), при котором металлоорганические узлы формируются *in situ*. В ходе реакции лиганд практически всегда остаётся неизменным, хотя в некоторых случаях он может образовываться непосредственно в условиях сольвотермического синтеза. Геометрия лиганда играет ключевую роль в формировании топологии МОК и определяет её пространственную организацию. Функциональные группы к линкерам могут

присоединяться как на этапе предсинтетической подготовки, так и после сборки каркаса — постсинтетически. Стабильность полученных МОК во многом зависит от типа используемого металл-линкерного взаимодействия [45]. При использовании гибких лигандов можно получить чувствительные или гибкие МОК, которые меняют свою структуру под действием внешних факторов — таких как давление, температура, наличие газов или растворителей [49, 50]. Интересно, что исследователи, работающие с МОК, большую часть времени (более 80%) тратят именно на органический синтез лигандов [51]. Этот аспект играет центральную роль в разработке новых материалов.

Одной из ключевых характеристик металлоорганических каркасных структур является их кристалличность, которая позволяет легко исследовать их структуру с помощью рентгеноструктурного анализа. Традиционные методы поиска новых твёрдых материалов часто основаны на принципе проб и ошибок, без чёткого понимания механизмов формирования структуры. Однако в случае МОК возможность определения структуры методом рентгеновской дифракции в сочетании с симметрично-ориентированными подходами, такими как ретикулярный дизайн, позволила перейти к рациональному проектированию топологии МОК, что стало важным шагом в развитии этой области. Сегодня рациональный синтез МОК достиг нового уровня сложности. В качестве строительных блоков используются нанокристаллы МОК, супрамолекулярные шаблоны и строительные единицы [52, 53]. Такие суперструктуры расширяют масштабы МОК за пределы молекулярного уровня — вплоть до мезоскопической и более высокой размерной организации [54].

С самого начала исследования металлоорганических каркасных структур отличались междисциплинарным характером, поскольку в них участвовали учёные с различными научными и профессиональными навыками — химики, физики, материаловеды и инженеры. Это обстоятельство стало

важным преимуществом по сравнению с другими традиционными областями науки. По мере стремительного развития области всё больше специалистов, ранее далёких от классической химии — такие как теоретики [55], инженеры и предприниматели, — вовлекаются в исследование и коммерциализацию МОК. Глубокое проникновение этой тематики в смежные дисциплины способствует активному росту науки и технологий на основе МОК [56, 57].

Одной из главных движущих сил в развитии области металлоорганических каркасных структур являются их широкие перспективы применения. Несмотря на существующие проблемы коммерциализации, в последнее время были достигнуты значительные успехи в поиске потенциальных областей использования этих материалов. Вместе с изменением уровня финансирования меняются и наиболее популярные направления исследований. Более того, привлечение специалистов из других областей способствует появлению новых идей и подходов к применению МОК. Ключ к успеху — это использование уникальных свойств МОК, таких как высокая пористость, устойчивая структура, модифицируемая химия поверхности и возможность функционализации, для создания более эффективных систем, чем существующие аналоги.

Так МОК уже применяются для переноса энергии, поглощения света, окисления воды, а также фотокаталитического восстановления протонов и диоксида углерода [58]. В работе других авторов упоминается использование МОК в гетерогенном супрамолекулярном катализе, в особенности при реакциях в жидкой фазе [59]. МОК могут выступать в качестве твердых катализаторов для синтеза азотсодержащих гетероциклов — в частности, пиримидинов, N-замещённых пиперидинов, хинолонов, индолов, N-замещённых имидазолов, триазолов и гетероциклических амидов [60]. А также при правильном синтезе и наличии проводящих свойств их можно использовать в роли протонпроводящих материалов [61]. Хранение и разделение газов на протяжении более десяти лет остаются ключевыми

направлениями в исследованиях МОК, однако новым перспективным направлением является разделение и очистка жидких смесей [62]. Ранее область МОК подвергалась критике из-за чувствительности некоторых представителей этого класса материалов к воздействию воды. Сейчас их рассматривают в качестве адсорбентов для тепловых насосов и охладительных систем. Фарруссенг и его коллеги систематизировали данные по более чем шестидесяти образцам МОК, для которых были измерены характеристики водопоглощения [63]. В последнее время был достигнут значительный прогресс в области поглощения и разложения токсичных газов и паров [64], а также в области хранения метана [65].

Помимо вышеперечисленных областей, МОК являются перспективными материалами для широкого спектра применений в пищевой промышленности, включая обнаружение и удаление загрязнителей в пищевых продуктах, контроль качества пищи и производство антибактериальной и активной упаковки. Датчики на основе МОК — такие как люминесцентные, электрохимические и колориметрические — позволяют быстро и селективно выявлять опасные вещества в пищевых продуктах, такие как пестициды, антибиотики, токсины, тяжёлые металлы и патогены, что отвечает потребности в эффективном контроле безопасности пищевых продуктов [66-71]. В производстве пищевой упаковки МОК выступают в роли активных компонентов, способствуя увеличению срока хранения, контролю антибактериальных свойств, удалению нежелательных веществ (например, влаги, кислорода). Существуют МОК на основе циклодекстринов, которые обладают биосовместимостью и могут быть использованы в составе съедобных упаковок [72, 73]. Также была предложена концепция «активной упаковки» на основе МОК по регулированию высвобождения консервантов, таких как 1-метилциклопропен, для замедления процессов созревания плодов в ходе их транспортировки [43]. Однако исследования в данном направлении находятся в зачаточном состоянии. С одной стороны, необходимо найти

наиболее эффективный МОК для хранения 1-МЦП и диагностировать его с использованием передовых спектроскопических методов в режиме *in situ*. С другой, разработать принципиально новую методику синтеза для эффективного наполнения МОК молекулами 1-МЦП и этилена.

HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1), также известный как MOF-199 или $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, впервые был описан исследовательской группой Williams в 1999 году [74]. Являясь одним из наиболее известных металлорганических каркасов, HKUST-1 относится к числу немногих МОК, которые уже нашли применение в промышленности и выпускаются коммерчески. HKUST-1 состоит из медных узлов, соединенных 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой, образуя димерные медные структуры в форме «гребного колеса» (paddlewheel), которые кристаллографически определяются как вторичные строительные единицы (SBU) в каждой элементарной ячейке.

Благодаря высокой площади удельной поверхности, превосходной термической стабильности и высокой пористости [75], данный материал стал объектом многочисленных исследований. За последние 20 лет количество научных публикаций, посвящённых HKUST-1 и композитным материалам на его основе, демонстрирует почти экспоненциальный рост [76]. Особенно актуальными стали исследования, связанные с модификацией структуры и потенциальными применениями HKUST-1 и композитных материалов на его основе. Различные условия реакции или методы синтеза оказывают существенное влияние на такие характеристики, как удельная площадь поверхности, выход продукта реакции, морфология и кристалличность как самого HKUST-1, так и композитов на его основе. Таким образом, свойства материала во многом зависят от выбранного способа синтеза. На сегодняшний день HKUST-1 успешно синтезируют с использованием различных методов, включая солвотермальный, гидротермальный, микроволновый, золь-гель метод, электрохимический, ультразвуковой и механический подходы [75, 77].

За прошедшее десятилетие HKUST-1 и материалы на его основе были исследованы в контексте множества потенциальных применений, включая: хранение газов, разделение газовых смесей, адсорбцию загрязнителей, электрохимический катализ, доставку лекарств, сенсоры, фотокаталитическое разложение органических загрязнителей и пищевую промышленность [78-80].

Одним из наиболее значимых свойств HKUST-1 для пищевых применений является его химическая стабильность. В отличие от многих МОК, чувствительных к воде или органическим растворителям, HKUST-1 проявляет хорошую устойчивость к химической деградации, сохраняя свою кристаллическую структуру и пористость в широком диапазоне условий. Эта стабильность особенно ценна для применений, требующих прямого контакта с пищевыми продуктами или воздействия условий пищевой переработки. Однако стоит отметить, что хотя HKUST-1 показывает отличную химическую устойчивость, он имеет ограничения в термической стабильности, обычно разлагаясь выше 350°C, что может ограничивать его использование в высокотемпературных процессах пищевой переработки.

Каталитическая активность HKUST-1 представляет еще один важный аспект для потенциальных применений в пищевой промышленности. Исследования показали, что HKUST-1 может действовать как эффективный катализатор для различных химических превращений, включая реакции окисления, эпоксидирование алкенов и восстановительные реакции. Эти каталитические свойства могут быть использованы для пищевых функций, таких как преобразование нежелательных соединений или селективная модификация компонентов пищи. Например, способность HKUST-1 катализировать окисление спиртов в кетоны или карбоновые кислоты может быть полезной для контроля вкусовых профилей пищевых продуктов или удаления спиртов, способствующих появлению посторонних привкусов [81].

В контексте сохранения пищевых продуктов HKUST-1 изучался как адсорбент для контроля созревания фруктов и овощей путем удаления этилена - гормона, способствующего процессам созревания. Адсорбция этилена особенно важна для продления срока годности свежих продуктов, так как может замедлить процесс созревания и предотвратить преждевременную порчу. Исследования показали, что HKUST-1 обладает высокой емкостью по адсорбции этилена с зарегистрированными значениями, превышающими 10 ммоль/г при стандартных условиях. Эти результаты привели к разработке упаковочных материалов на основе HKUST-1, предназначенных для сохранения качества и продления срока годности скоропортящихся пищевых продуктов [82].

Помимо непосредственного включения в упаковку, HKUST-1 также исследовался для других пищевых применений. Например, он использовался как носитель биологически активных соединений, таких как куркумин - натуральный пищевой краситель и антиоксидант. Инкапсуляция куркумина в HKUST-1 не только обеспечивает защиту от деградации, но и позволяет контролируемое высвобождение, потенциально повышая биодоступность и эффективность в пищевых продуктах. Аналогично, HKUST-1 изучался как платформа для контролируемого высвобождения антимикробных агентов, которые могут использоваться для продления срока годности скоропортящихся продуктов путем предотвращения микробного роста [80].

Cu-CPO-27, известный как Cu-MOF-74, так же содержит в своей структуре ионы меди, окруженные атомами кислорода, образуя квадратно-пирамидальную координационную среду, при этом основание пирамиды направлено внутрь пор. Полиэдры «металл-кислород» соединены ребрами в спиральные цепочки, которые, в свою очередь, связаны между собой мостиковыми лигандами $dhtp^{4-}$ (диоксидотерефталат). В результате формируется каркас, напоминающий соты, с прямыми гексагональными каналами диаметром около 12 Å. Металлические узлы, расположенные на

основаниях квадратных пирамид, служат основными адсорбционными центрами для различных гостевых молекул, таких как H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , NO , CO_2 [83, 84]. Атомы кислорода, находящиеся между металлическими узлами в углах пор, рассматриваются как вторичные адсорбционные центры, которые заполняются после насыщения основных центров. Каждый из этих кислородных центров можно считать находящимся в транс-положении относительно соответствующего металлического узла — то есть на противоположной стороне от цепочки -O-M-O- в соседнем поровом канале. Молекулы адсорбата, связанные с вторичными центрами, также взаимодействуют с молекулами, находящимися на первичных (металлических) центрах. Таким образом, вторичные центры формируют своего рода кармашки (pocket-like shape), где происходит локализация адсорбированных молекул. Кроме того, фенильное кольцо органического лиганда может выступать как третий тип адсорбционного центра. Однако эти места фактически становятся недоступными, если на металлических сайтах уже адсорбированы крупные молекулы адсорбата. В таком случае внутренняя часть поры заполняется сразу после достижения ёмкости первых двух групп адсорбционных сайтов. Синтез данного МОК обычно включает взаимодействие нитрата меди и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты в растворителе, часто в условиях нагрева или испарения растворителя. Полученный материал демонстрирует высокую удельную поверхность приблизительно $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ и трехмерную пористую структуру, обеспечивающую широкие возможности для практического применения с различными гостевыми молекулами.

Одной из наиболее отличительных особенностей Cu-CPO-27 является наличие открытых металлических центров не только для адсорбции газов, но и для каталитической активности [85]. Исследования показали, что Cu-CPO-27 демонстрирует одну из самых высоких плотностей центров меди (II) на единицу объема среди известных МОК, что приводит к высоким значениям

поглощения аммиака, значительно превышающим показатели многих других материалов. Это свойство может применяться в пищевой промышленности для удаления аммиака, например, при переработке некоторых молочных продуктов или контроле вкусового профиля ферментированных продуктов.

Помимо аммиака, Cu-CPO-27 также исследовался на предмет адсорбции воды, что может быть использовано в технологиях контроля влажности для сохранения пищевых продуктов. Однако поведение Cu-CPO-27 в отношении гидратации является сложным и зависит от конкретных условий, причем исследования указывают, что структура может проявлять различное поведение при гидратации в зависимости от таких факторов, как температура и относительная влажность [86].

В дополнении проводились исследования Cu-CPO-27 в качестве адсорбента или катализатора токсичных или вредных соединений, которые могут присутствовать в пище. Например, было показано, что структура МОК может эффективно удалять пестициды или другие органические загрязнители из воды. Кроме того, исследования продемонстрировали, что Cu-CPO-27 может адсорбировать или разлагать определенные токсины, такие как микотоксины, которые могут проникать в продукты питания и поражать их [86].

$\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$, также известный как Co-FA или формиат кобальта (II), представляет собой металлоорганическое каркасное соединение на основе ионов кобальта, которые связаны между собой через мостиковые формиат-ионы (HCOO^-), образуя трехмерную структуру. Координационная геометрия вокруг металлических центров представляет собой смесь октаэдрической и искажённой квадратно-пирамидальной конфигурации, что обеспечивает термическую стабильность структуры. Соединение является одним из простых представителей семейства МОК, но функционально интересным, благодаря своей химической активности, магнитным свойствам, высокой пористости, а также низкой стоимости, в различных областях применения,

включая адсорбцию или разделение газов, катализ, магнитные материалы и пищевую промышленность [25, 87-90].

За последние два десятилетия вычислительные методы находят применение при исследовании самых различных химических соединений и материалов, включая металлоорганические каркасные соединения. В этой области вычислительные подходы используются для проектирования структур и изучения взаимосвязи между их строением и свойствами [91, 92]. Теория функционала плотности (DFT), будучи классическим инструментом для предсказания новых гипотетических структур и их свойств, а также для расчёта зонной структуры, энергий возбуждения и плотности состояний, успешно используется при исследовании МОК [93].

Теория функционала плотности (DFT) основана на принципе, согласно которому свойства квантовой системы можно определять с помощью электронной плотности, а не волновой функции. Это позволяет значительно снизить вычислительную сложность по сравнению с другими квантово-механическими подходами. При исследовании металлоорганических каркасов DFT-расчёты включают построение вычислительной модели, отражающей структуру МОК, выбор подходящего обменно-корреляционного функционала для описания взаимодействий между электронами, а также проведение итеративных расчётов с целью определения электронной плотности и соответствующих ей физико-химических характеристик материала.

Применение расчётов на основе теории функционала плотности (DFT) позволяет моделировать системы, максимально приближенные к реальным, с учётом соответствующих граничных условий. Для исследования взаимодействия молекул с металлоорганическими каркасами применяют два основных подхода:

1. Периодические DFT-расчёты, которые учитывают всю кристаллическую структуру МОК и позволяют точно описывать

электронные свойства, распределение зарядов и взаимодействие адсорбатов с пористой структурой.

2. Кластерный подход, ориентированный на построение небольших моделей, представляющих повторяющиеся элементы МОК. Этот метод фокусируется на ключевых активных участках, таких как металлические узлы или функциональные группы, и позволяет детально изучить механизм связывания целевых молекул (например, этилена или токсинов) с конкретными центрами внутри материала.

Оба подхода дополняют друг друга: периодические расчёты дают общее представление о поведении системы в рамках всей структуры, тогда как кластерная модель обеспечивает более детальное описание локальных взаимодействий и реакционных механизмов.

В целом, DFT-расчёты являются основным инструментом в вычислительных исследованиях металлоорганических каркасов, поскольку позволяют предсказывать кристаллические и гипотетические структуры и их свойства [94], например, распределение размеров пор, объём пор и удельная поверхность; исследовать физические свойства (механические, термические, электронные и оптические); моделировать диффузии, процессы адсорбции, разделения и хранения газов (например, H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и благородных газов) [95-97]; изучать дефекты и беспорядок в структуре; получать точные данные об атомной геометрии, электронных энергиях, плотности состояний, атомных зарядах, возбуждённых состояниях, колебательных характеристиках, спектрах ЯМР и других свойствах. С помощью DFT можно изучать весь спектр известных МОК структур.

Существует несколько больших баз экспериментальных структур: такие как, CSD MOF [98], содержащий более 12 тыс. кристаллических структур МОК; ICSD [99] — крупнейшая в мире база данных полностью идентифицированных неорганических кристаллических структур, в которой доступны все важные данные о кристаллической структуре, включая

элементарную ячейку, пространственную группу, структурные факторы и т.д. Помимо экспериментальных баз данных, существуют базы данных с гипотетическими структурами. Первая база данных металлоорганических каркасных структур, сгенерированная с использованием вычислительных методов (*in silico*), была разработана группой ученых под руководством Вилмера [100], которые применили алгоритм «Tinkertoy» для создания 130 000 различных структур МОК. Однако, этот подход ограничился генерацией лишь нескольких основных топологий каркасов [101]. Альтернативный подход был применен для базы данных ToBaCCo [102], содержащей около 13 000 структур, и для их BW-DB (более 300 000 структур) [103], использовавшей топологические подходы для расширения возможностей генерации разнообразных металлоорганических каркасов. Также стоит отметить CoRE MOF 2019 [104] — база данных, содержащая более 14 000 пористых трехмерных металлоорганических каркасных структур, полученные из обновлений Cambridge Structural Database и поиска Web of Science, а также полученные путем полуавтоматической реконструкции неупорядоченных структур с использованием генератора кристаллов на основе указанной топологии. Эти вычислительные методы и хранилища данных создают мощную основу для открытия, проектирования и функционализации новых МОК, ориентированных на конкретные практические задачи.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) предоставляет важную информацию о структуре молекул, их симметрии, а также природе и прочности химических связей. Это мощный метод для характеристики органических функциональных групп, степени гидроксильного покрытия и фазовой чистоты металлоорганических каркасов, а также для изучения их взаимодействия с гостевыми молекулами.

При исследовании металлоорганических каркасных структур применяются различные режимы регистрации ИК-спектров, такие как пропускание (transmission FTIR), диффузное отражение ИК-Фурье

спектроскопия (DRIFTS) и спектроскопия полного отражения (ATR). Методы FTIR и DRIFTS широко используются для аналитического изучения твёрдых материалов и исследования их межфазных взаимодействий или «хозяин–гость». Метод ATR основан на явлении полного внутреннего отражения инфракрасного света в кристалле с высоким показателем преломления, находящемся в непосредственном контакте с исследуемым образцом.

Для исследований МОК предпочтение часто отдаётся FTIR и DRIFTS, поскольку эти методы лучше всего совместимы с экспериментальными установками, позволяющими регистрировать данные в режиме *in situ* в контролируемой газовой среде, содержащей различные гостевые молекулы. Метод FTIR применим к различным формам твёрдых образцов — от таблетированных до тонкоплёночных. В свою очередь, для DRIFTS необходимы хорошо измельчённые порошковые образцы. Однако следует учитывать, что некоторые МОК чувствительны к механическому воздействию, поэтому измельчение или прессование образцов может повлиять на их структуру и свойства.

Для получения достоверных данных о взаимодействии металлорганических каркасов с гостевыми молекулами первым важным шагом является подробное изучение спектров дегидратированных (активированных) образцов и правильная интерпретация колебательных частот фонового спектра. Это позволяет чётко разделить сигналы самого МОК и адсорбированных веществ. Вторым этапом является анализ изменений, происходящих при адсорбции различных молекул, включая как спектральные особенности самих адсорбированных молекул, так и изменения в колебательных модах самого МОК, вызванные взаимодействием с гостевой молекулой. Однако во многих опубликованных работах ИК-спектры МОК регистрировались с использованием KBr для прессования таблетки, то есть на основе *ex situ* активированных образцов, что часто приводит к частичной или полной гидратации материала. В таких случаях спектры содержат пики,

относящиеся к адсорбированной воде, которую также можно рассматривать как молекулу-гость [105].

Так ИК-спектроскопию применяли для обнаружения тяжелой воды (D_2O), адсорбированной в ZIF-90. Колебательная мода растяжения OD-группы D_2O демонстрировала смещение в область более высоких частот (синее смещение) по сравнению с жидкой D_2O , что указывает на преимущественное взаимодействие молекул воды с карбонильными группами МОК [106]. В другой работе метод DRIFTS позволил идентифицировать адсорбированный молекулярный водород (H_2) и его изотопологи (HD , D_2) в структуре MOF-74. Появление и смещение полос поглощения свидетельствовало о наличии нескольких адсорбционных центров, а также о взаимодействии между адсорбированными молекулами. Кроме того, были зафиксированы признаки орто-пара превращения H_2 , что указывает на изменение спиновых состояний молекул при адсорбции [107]. *In situ* ИК-спектроскопия позволила зарегистрировать адсорбцию O_2 в металлорганических каркасных соединениях Fe/Zn-MOF и выявить образование супероксидных и пероксидных форм. Это было зафиксировано по появлению новых колебательных мод и значительным сдвигам частот, что дало возможность получить информацию о характере электронных взаимодействий между кислородом и структурой МОК [108]. Расчёты ИК-спектров из первых принципов в сочетании с экспериментами показали, что адсорбированные маленькие молекулы, такие как Ar, CO_2 , H_2O и NH_3 , вызывают характерные сдвиги в их колебательных модах при адсорбции на МОК Mg/Zn-MOF-74. Величина этих сдвигов коррелирует с силой взаимодействия между адсорбатом и МОК, что позволяет использовать ИК-спектроскопию для оценки прочности связывания на молекулярном уровне [109].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Используемые коммерческие материалы

В процессе выполнения диссертационного исследования были использованы как материалы, синтезированные автором диссертации, так и коммерчески доступные (без проведения дополнительной очистки). К списку вторых относятся: МОК HKUST-1 (Basolite C300) компании Sigma-Aldrich, этилен 10% C₂H₄/Ar, монооксид углерода CO (99.99%) компании АО «Линде Газ Рус», газообразный аргон компании ООО "НИИ КМ", источник 1-метилциклопропена и его активатор компании «Фреш-Форма», силиконовое масло компании Merck KGaA, газообразный азот компании «Жидкий Азот. РФ», а также плоды банана, импортированные из Эквадора.

Для синтеза серии МОК использовались соли переходных металлов четвертого периода: цинка нитрат гексагидрат Zn(NO₃)₂*6H₂O, никеля (II) хлорид гексагидрат NiCl₂*6H₂O, меди (II) нитрат тригидрат Cu(NO₃)₂*3H₂O, кобальта (II) нитрат гексагидрат Co(NO₃)₂*6H₂O, цинка нитрат гексагидрат Zn(NO₃)₂*6H₂O, 2,5-дигидрокситерефталевая кислота компании Sigma-Aldrich, N,N-диметилформамид (99.9%) компании Компонент-Реактив, изопропиловый спирт компании ЭКОС-1, муравьиная кислота (НСООН, 99%), метанол (СН₃ОН, 99.99%) от компании Химмед. Все реактивы были использованы без дополнительной очистки.

2.2 Синтез исследуемых материалов

Получение серии металлоорганических каркасных структур семейства M-MOF-74 для металлов Co, Ni, Cu, Zn и семейства M₃(НСОО)₆ для металлов Co, Zn осуществлялось классическим гидротермальным методом. Для некоторых образцов из набора также были впервые применены методы микроволнового и микрофлюидного синтезов.



Рисунок 1 – Набор синтезированных образцов металлоорганических каркасных структур семейств M-MOF-74 (M= Co, Ni, Cu, Zn) (слева) и $M_3(HCOO)_6$ (M= Co, Zn) (справа)

2.2.1 Синтез Co-MOF-74

Кобальта (II) нитрат гексагидрат (0.713 г) растворили в смеси ДМФА/этанол/вода (60 мл, соотношение 1/1/1). К полученному раствору добавили 2,5-дигидрокситерефталевую кислоту (0.145 г) при непрерывном перемешивании и нагревали в тefлоновом автоклаве в течение 24 часов при температуре 120 °С. После охлаждения до комнатной температуры осадок отделяли центрифугированием и промывали трижды ДМФА и трижды метанолом. Активация образца осуществлялась при 160 °С в вакууме.

2.2.2 Синтез Ni-MOF-74

Для получения Ni-MOF-74 гексагидрат хлорида никеля (II) (0.486 г) растворили в смеси ДМФА/этанол/вода (50 мл, соотношение 1/1/1). К

полученному раствору добавили 2,5-дигидрокситерефталевую кислоту (0.119 г) при непрерывном перемешивании и нагревали в тefлоновом автоклаве в течение 24 часов при температуре 100 °С. После охлаждения до комнатной температуры осадок получали центрифугированием и промывали раствор трижды ДМФА и трижды метанолом. Активация образца осуществлялась при 190 °С в вакууме.

2.2.3 Синтез Cu-MOF-74

Смесь тригидрата нитрата меди (II) (0.814 г) в ДМФА (32.84 мл) и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (0.304 г) растворили при непрерывном перемешивании до однородного раствора. Далее добавили изопропанол (1.64 мл) и использовали полученный раствор в качестве стандартного.

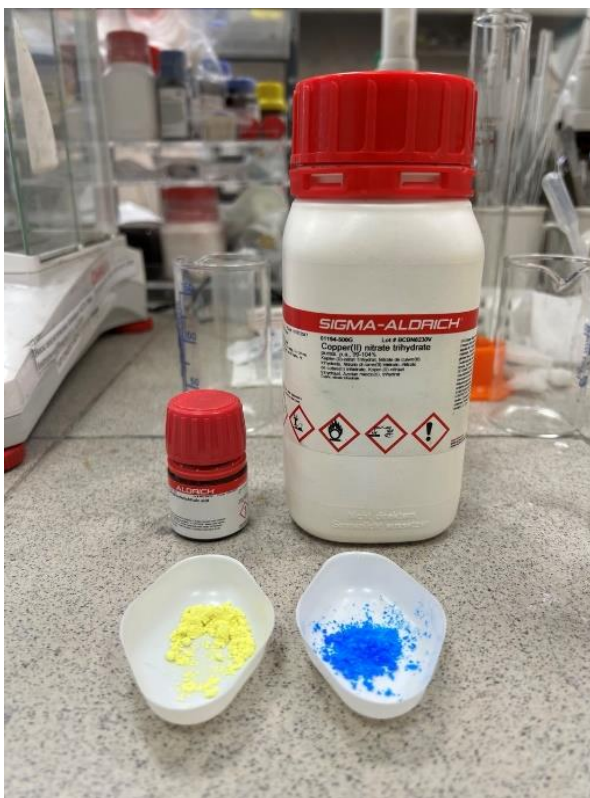


Рисунок 2 – Слева 2,5-дигидрокситерефталевая кислота и справа тригидрат нитрата меди (II) для синтеза МОК Cu-MOF-74

Гидротермальный синтез

Стандартный раствор загружали в тефлоновый автоклав и нагревали при температурах 80 °С, 90 °С, 100 °С, 105 °С с вариацией времени выдержки: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18 и 24 часов. После завершения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, а образовавшийся осадок отделяли центрифугированием (10000 об/мин, 10 мин). Далее полученный порошок промывали трижды диметилформамидом (ДМФА) для удаления не прореагировавших прекурсоров и трижды метанолом для удаления остатков ДМФА и стабилизации поверхности. Активация образца осуществлялась в вакуумной печи при 150 °С в течение 12–24 часов для полного удаления гостевых молекул растворителя.

Микроволновой синтез

Для приготовления образцов 15 мл стандартного раствора помещали в реакционную камеру химической микроволновой системы CEM Discover SP. Синтез проводили при фиксированной мощности 75 Вт, варьируя температуру в диапазоне 80–115 °С (с шагом 5 °С) и время выдержки 30, 60, 90 или 120 мин. После завершения реакции твердый продукт выделяли центрифугированием (скорость 10000 об/мин, 10 мин), затем трижды промывали диметилформамидом (ДМФА) для удаления остатков прекурсоров и трижды метанолом для дезактивации поверхностных групп. Активацию образцов осуществляли в вакуумной печи при 150 °С в течение 12–24 часов для удаления адсорбированных молекул растворителя и стабилизации структуры.

Микрофлюидный синтез

Стандартный раствор помещали в стеклянный шприц, который через Y-коннектор РЕЕК соединяли с реактором из ПТФЭ длиной 10 м и диаметром 1 мм. Конец трубки герметично фиксировали в приемнике, соединенном с регулятором обратного давления. Регулирование потока газа осуществляли с помощью газового расходомера производства Bronkhorst, а расход жидкости контролировали с помощью микрофлюидного программного обеспечения собственной разработки (Smart Fluidics, ЮФУ, Россия). Температура в

реакторе составляла 120 °С. Скорость потока жидкости была 0,06 мл/мин, а скорость потока Аргона – 6 мл/мин. Синтезируемое вещество получали капельным способом. Осадок центрифугировали и промывали раствор трижды ДМФА и трижды метанолом. Активация образца осуществлялась при 150 °С в вакууме.

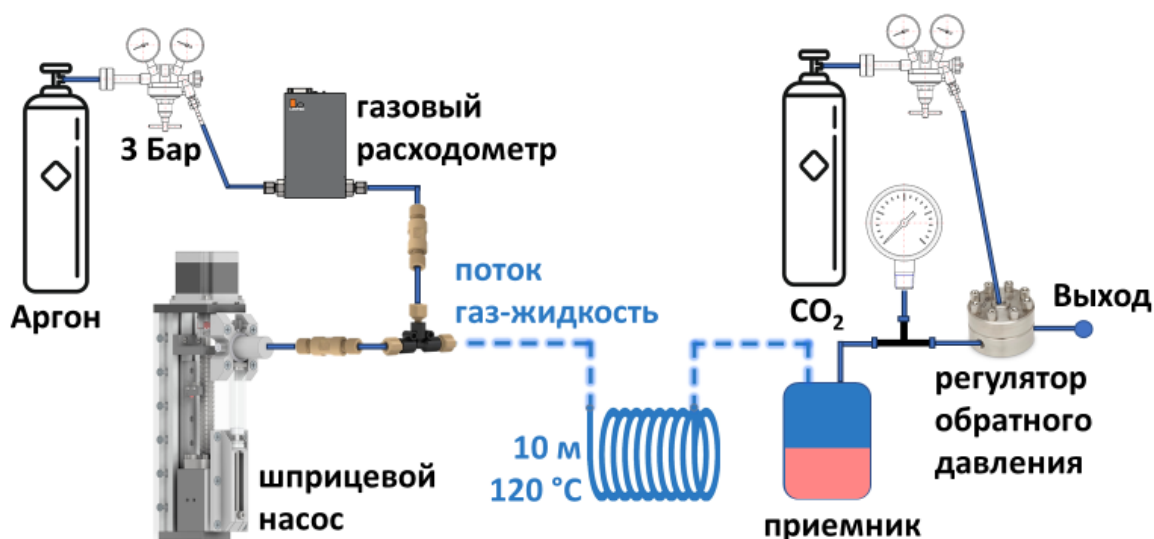


Рисунок 3 – Установка для проточного микрофлюидного синтеза в присутствии инертного газа аргона под давлением

2.2.4 Синтез Zn-MOF-74

2,5-дигидрокситерефталевая кислота (0,19 г) и гексагидрат нитрата цинка (0,603 г) растворяли в DMF (20 мл), 2-пропанол (1 мл) и воде (1 мл). Полученную смесь перемешивали до полного растворения реагентов и выдерживали в тefлоновом автоклаве при 105°С в течение 24ч. Полученный осадок промывали три раза DMF и три раза метанолом и активировали при пониженном давлении при 190°С.

2.2.5 Синтез Co₃(HCOO)₆

Гидротермальный синтез

Гексагидрат нитрата кобальта (II) (1,309 г) растворили в 10 мл ДМФА с помощью ультразвука. К полученному раствору добавили 1 мл муравьиной

кислоты и нагрели в тefлоновом автоклаве при 100°C в течение 24 ч, а затем охладили при комнатной температуре. После охлаждения осадок отфильтровали и промыли 3 раза ДМФА, 3 раза метанолом и высушили на воздухе.



Рисунок 4 – Синтез МОК $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ в автоклаве гидротермальным методом

Микрофлюидный метод синтеза

Раствор, полученный в п. 2.1.5.1, разместили в стеклянный шприц, соединенный с ПТФЭ-реактором длиной 20 м и диаметром 1,6 мм. Конец трубки герметично фиксировали в приемнике, соединенном с регулятором обратного давления 3,15 Бар. Регулирование потока газа осуществляли с газового расходомера производства Bronkhorst, а расход жидкости контролировали с помощью микрофлюидного программного обеспечения собственной разработки (Smart Fluidics, ЮФУ, Россия). Температура в реакторе составляла 120 °С. Скорость потока жидкости была 0,3 мл/мин, а скорость потока Аргона - 5 мл/мин. Синтезируемое вещество получали капельным способом. Осадок центрифугировали и промывали раствором

трижды DMF и трижды метанолом. Активация образца осуществлялась при 160 °С.

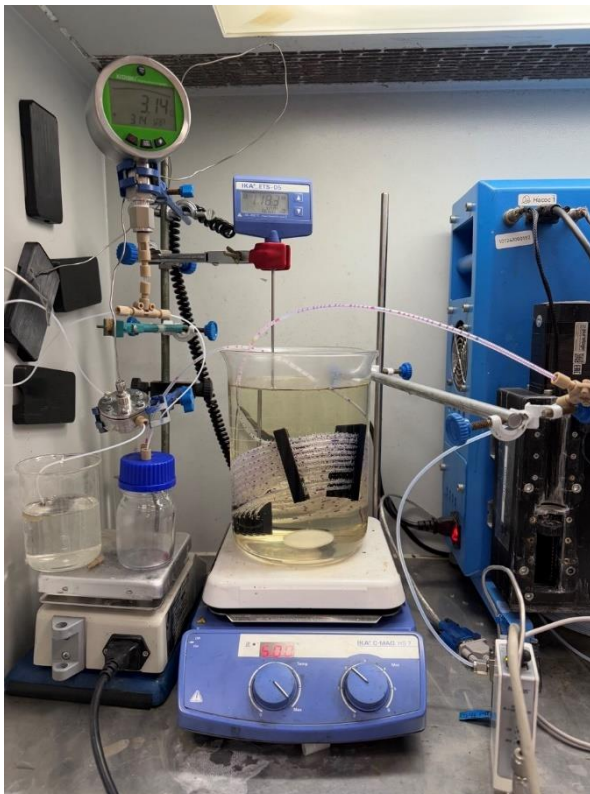


Рисунок 5 – Установка для микрофлюидного капельного синтеза МОК Co-FA

2.2.6 Синтез $Zn_3(HCOO)_6$

Гексагидрат нитрата цинка (II) (1,339 г) растворили в ДМФА (10мл), после при перемешивании добавили 1 мл муравьиной кислоты. Полученный раствор перелили в тефлоновый автоклав и поставили в печь при 110°C в течении 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры собрали осадок центрифугированием и промыли 3 раза с ДМФА, затем 3 раза метанолом и высушили на воздухе.

2.3 Описание экспериментальных установок и условия проведения экспериментов

2.3.1 Экспериментальные исследования в режиме *ex situ*

Рентгеновская порошковая дифракция

Для исследования кристаллической структуры синтезированных образцов, включая определение фазового состава, размеров кристаллитов, параметров кристаллической решётки и её деформаций, применялся метод рентгеновской дифракции порошков. Эксперименты выполнялись на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения (длина волны $\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$). В качестве монохроматора использовалась кристаллическая пластинка Si (111), при рабочих параметрах прибора 30 кВ и 10 мА. Образцы наносились на низкофоновый держатель, а дифрактограммы регистрировались в угловом диапазоне $5\text{--}60^{\circ}$ (2θ) с шагом $0,01^{\circ}$ при комнатной температуре. Обработка и полнопрофильный анализ данных проводились в программном пакете Jana2006 [110].

Термогравиметрический анализ

Изучение термической стабильности образцов, определение их фазового состава, а также анализ процессов разложения, окисления и дегидратации осуществлялось с помощью термогравиметрического анализа. Измерения проводились на термогравиметрическом анализаторе STA 449 F5 Jupiter с высокостабильными весами. Исследуемые материалы массой 4 мг перетирали с помощью ступки в однородный порошок и размещали в корундовых тиглях в печь прибора. Нагревание осуществляли в инертной атмосфере азота со скоростью нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученная зависимость массы, выраженная в процентном соотношении, от температуры нагревания строилась в виде ТГ-кривой, по которой проводился количественный анализ потери массы образца на каждой стадии с указанием начальной и конечной температуры процессов.

Площадь поверхности и распределение пор по размерам

Для определения удельной площади поверхности образцов применялся метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), основанный на анализе изотерм адсорбции-десорбции азота. Измерения проводились на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics), позволяющем оценивать такие параметры, как удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам и их объём. Перед анализом образцы подвергались активации: выдерживались при температуре 160 °С в течение 10 часов в условиях динамического вакуума (давление ниже 10^{-3} торр) для удаления остаточной влаги и адсорбированных примесей. Далее изотермы регистрировались при температуре жидкого азота (-196 °С) в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,01 до 0,995. Обработка данных включала построение линейных графиков БЭТ, расчёт удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) с учётом множественной адсорбции слоёв азота, а также анализ гистерезисных петель для идентификации типа пористой структуры (микро-, мезо- или макропоры) по классификации IUPAC.

2.3.2 Экспериментальное исследование в режиме *in situ*

Спектроскопия рентгеновского поглощения

Определение локальной электронной структуры, химического состояния и локального атомного окружения атомов меди в МОК НКУСТ-1 во время *in situ* эксперимента по адсорбции/десорбции этилена на открытых медных центрах коммерческого образца НКУСТ-1 (Basolite C300, BASF) проводилось на лабораторном спектрометре рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS Looper. Рабочие параметры рентгеновской трубки, оборудованной вольфрамовым анодом, составили 14 кВ и 40 мА. Спектр тормозного рентгеновского излучения монохроматизировали с помощью кристалла-монокроматора Ge (311) ($2d = 3,412 \text{ \AA}$), обеспечивающего энергетическое разрешение ~ 3.2 эВ на энергии К-края Cu (8979 эВ). Эксперимент осуществляли в режиме «на прохождение» с использованием специализированной измерительной ячейки для каталитических

экспериментов, позволяющих осуществлять нагрев образца и продувать исследуемый образец газовой смесью определенного состава. Интенсивность рентгеновского излучения до взаимодействия и после взаимодействия с образцом измеряли с помощью газонаполненной Ar камеры (300 мбар) и сцинтилляционного детектора, соответственно. Спектры рентгеновского поглощения регистрировали в интервале энергий от 8800 эВ до 9600 эВ, тем самым включая интервалы околопороговой структуры (область XANES) и протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (область EXAFS). Для калибровки энергии измеряли спектр медной фольги. В эксперименте использовали чистый аргон и 10% смесь этилена в аргоне (10% C₂H₄/Ar). Регулирование потоков газов осуществлялось с помощью газовых расходомеров производства Bronkhorst.

Порошкообразный образец, предварительно прессованный в таблетку диаметром 9 мм, помещали в ячейку для *in situ* измерений методом XAS, и подключали ее к газовой линии. В качестве исходного состояния рассматривали спектр, полученный при комнатной температуре в потоке аргона (25 мл/мин). Перед воздействием этилена образец нагревали в потоке аргона (25 мл/мин) до 200 °С и выдерживали в течение часа. Активация образца заключалась в удалении гостевых молекул и обеспечении доступа молекул этилена к металлическим центрам пористого вещества. Затем образец охлаждали до 30 °С и продували его потоком 10% смеси C₂H₄/Ar со скоростью 50 мл/мин в течение 30 минут, непрерывно снимая спектры со скоростью 1 спектр/мин. Далее процесс десорбции сопровождался продувкой образца аргоном (50 мл/мин).

Обработка полученных спектров рентгеновского поглощения, а именно калибровка энергии, вычитание фона и нормировка, и подгонка двух первых координационных сфер на Фурье-трансформантах EXAFS-области спектров проводились в соответствии со стандартной процедурой с использованием программ Athena и Artemis в составе пакета DEMETER [111]. Подгонка выполнялась независимо для каждого спектра с использованием межатомного

расстояния первой ($R_{\text{Cu-Cu}}$) и второй ($R_{\text{Cu-O}}$) координационных сфер, фактора Дебая-Валлера ($\sigma_{\text{Cu-Cu}}$), координационного числа ($N_{\text{Cu-Cu}}$) и сдвига нулевой энергии (ΔE_0) в качестве подгоночных переменных. Теоретический анализ спектров области XANES за K -краем меди выполнялся в коде PyFitIt, который включал анализ главных компонент (PCA) и подгонку экспериментальных спектров теоретическими, рассчитанными в рамках метода конечных разностей, реализованного в коде FDMNES [112, 113]. Все расчеты выполнялись с релятивистскими поправками и радиусом вычислительной сферы 5,2 Å.

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия, являясь высоко чувствительным инструментом к изменениям на молекулярном уровне, в рамках данного исследования применялась для решения нескольких аналитических задач. Для идентификации химических компонентов и определения состава синтезированных образцов применялся метод FTIR в режиме полного внутреннего отражения (ATR). Для изучения поверхностных процессов, протекающих в ходе температурных и газовых реакций, использовался режим диффузного отражения с преобразованием Фурье (DRIFTS). Этот подход особенно эффективен для наблюдения за динамическими изменениями на поверхности твердых образцов при взаимодействии с газообразными реагентами в условиях *in situ* экспериментов. Он позволяет анализировать как качественный, так и количественный состав продуктов реакции, а также выявлять промежуточные соединения, формирующиеся на поверхности.

Кроме того, инфракрасная спектроскопия была применена для детального анализа состава газовых смесей. Метод обеспечивает возможность точного определения как качественного, так и количественного содержания компонентов в газовой фазе, что особенно важно для мониторинга химических процессов и контроля технологических параметров. Анализ проводился с использованием калибровочных моделей, построенных на основе эталонных спектров известных веществ, что позволило повысить точность измерений.

Комплексное использование различных режимов инфракрасной спектроскопии позволило не только идентифицировать состав синтезированных образцов, но и глубже понять механизмы протекающих химических и физических процессов.

ИК-спектроскопия в режиме полного отражения ATR

Для подтверждения химического состава синтезированных образцов из п.2.1 применяли инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием в режиме полного отражения ATR. Измерения проводились на лабораторном инфракрасном спектрометре Bruker Vertex 70 с использованием высокочувствительного МСТ-детектора из соединения ртути, кадмия и селена (HgCdTe) и приставки Bruker Platinum ATR. ИК-спектры были получены в диапазоне от 5000 до 500 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} и усреднением по 128 сканам. В качестве эталонного вещества использовался воздух.

ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения DRIFTS

In situ эксперименты по адсорбции и десорбции этилена и 1-метилциклопропена на медных центрах МОК HKUST-1 и в МОК Co-FA проводились на инфракрасном спектрометре Bruker VERTEX 70 в режиме полного диффузного отражения и с использованием высокочувствительного МСТ-детектора на основе жидкого ртутного теллурида. Спектры записывались со скоростью 3 секунды на спектр с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне 5000 – 400 см^{-1} и автоматически преобразовывались в единицы поглощения с использованием функции Кубелки–Мунка. В качестве спектра сравнения использовали спектр бромидка калия (KBr). В экспериментах использовали такие газы, как чистый аргон, 10% смесь этилена в аргоне (10% $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$) и 1-метилциклопропен. Регулирование газовых потоков через ячейку или обходной путь («байпас») осуществлялось при помощи газовых расходомеров (EL-FLOW, Bronkhorst High-Tech B.V.). Переключение между ячейкой и обходным путем осуществлялось с помощью 3-х ходового крана.

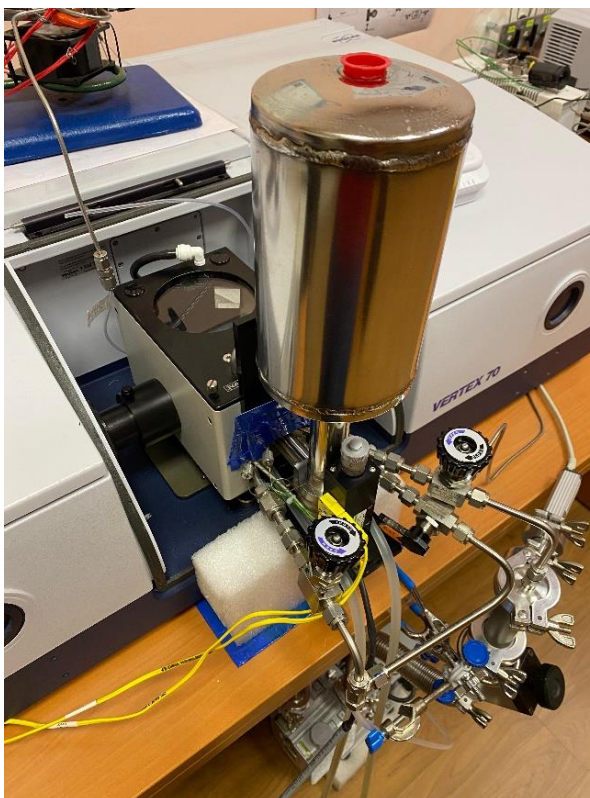


Рисунок 6 – Высокотемпературная *in situ* DRIFTS ячейка производства Harrick Scientific

Все полученные спектральные данные нормировали в программном комплексе OPUS и анализировали в программном пакете OriginLab.

***In situ* эксперименты с МОК НКУСТ-1**

Эксперимент с этиленом:

Порошкообразный образец НКУСТ-1 размещали в высокотемпературной реакционной ячейке (производства Harrick Scientific) с возможностью контролировать температуру и подключали ее к газовой линии. Активация происходила при нагревании образца до 200 °С в потоке чистого аргона (32,5 мл/мин) и дальнейшем его выдерживании при достигнутой температуре в течение часа. Затем через ячейку с образцом пропускали 10% смесь C_2H_4/Ar с постоянным потоком 25 мл/мин до насыщения пиков, связанных с адсорбированной и газовой фазами этилена (процесс занимал около получаса). Далее газовая линия, а затем и ячейка снова продувались чистым аргоном с установленным потоком 32,5 мл/мин до достижения

соответствия формы регистрируемого сигнала спектру исходного образца, полученного перед напуском этилена. Затем процесс адсорбции и дальнейшей десорбции повторяли так же при следующих температурах: 123 °С, 90 °С, 60 °С и 30 °С.

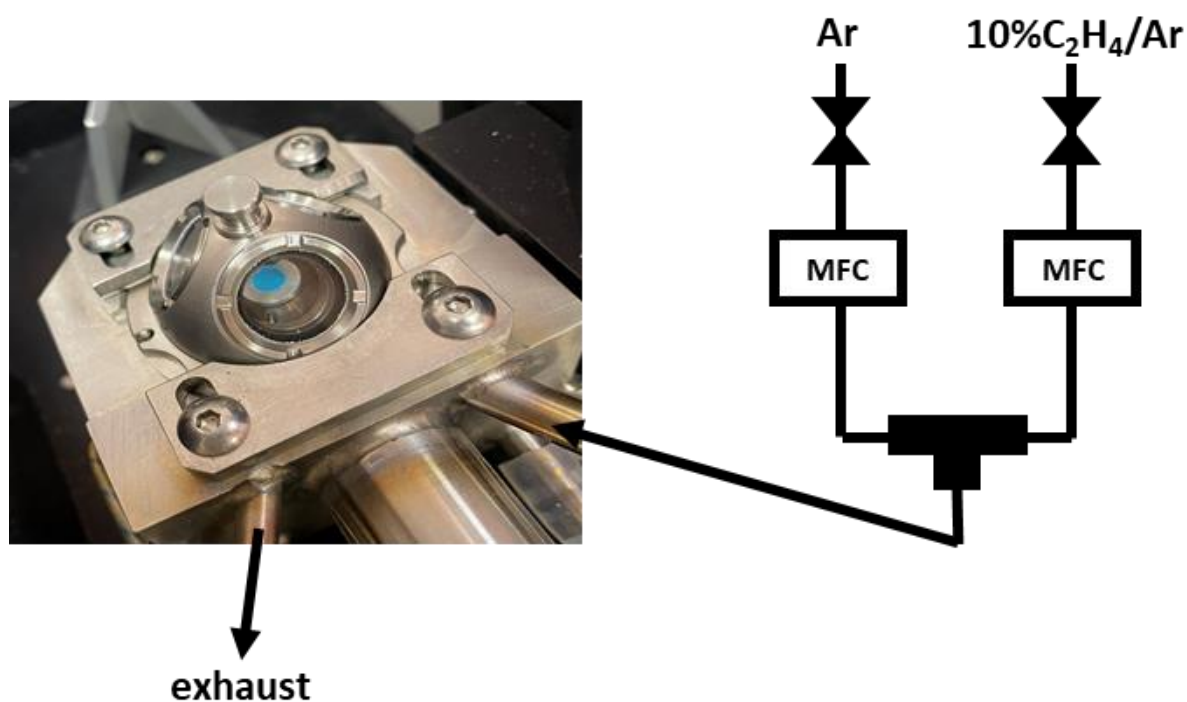


Рисунок 7 – Схема эксперимента с этиленом

Разделение вклада спектральных компонент МОК, не связанного этилена и этилена, адсорбированного на медных центрах, из набора полученных экспериментальных данных осуществлялось с помощью метода MCR (multivariate curve resolution). Расчет экспериментального значения энергии связи этилена со структурой МОК НКУСТ-1 производился по спектральным данным, полученным для серии экспериментов, проводимых при температурах 90 °С, 60 °С и 30 °С, по уравнению Аррениуса.

Эксперимент с 1-метилциклопропеном:

Поскольку 1-метилциклопропен является нестабильным газом из-за наличия сопряженных С=С связей, его получали *in situ* в ходе эксперимента с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения при изучении процесса его адсорбции и десорбции. Газовая линия была дополнена стеклянным барометром, расположенным на магнитной мешалке и

помещенным в холодную баню. В качестве источника 1-МЦП использовался коммерческий препарат (FreshForma, Россия), поставляемый вместе с его активатором. Десять граммов активатора растворялись в 100 мл дистиллированной воды и помещались в стеклянный сатуратор при непрерывном перемешивании. Сатуратор устанавливался в охлаждающую ванну, поддерживающую температуру 7–8 °С, чтобы минимизировать испарение воды из раствора.

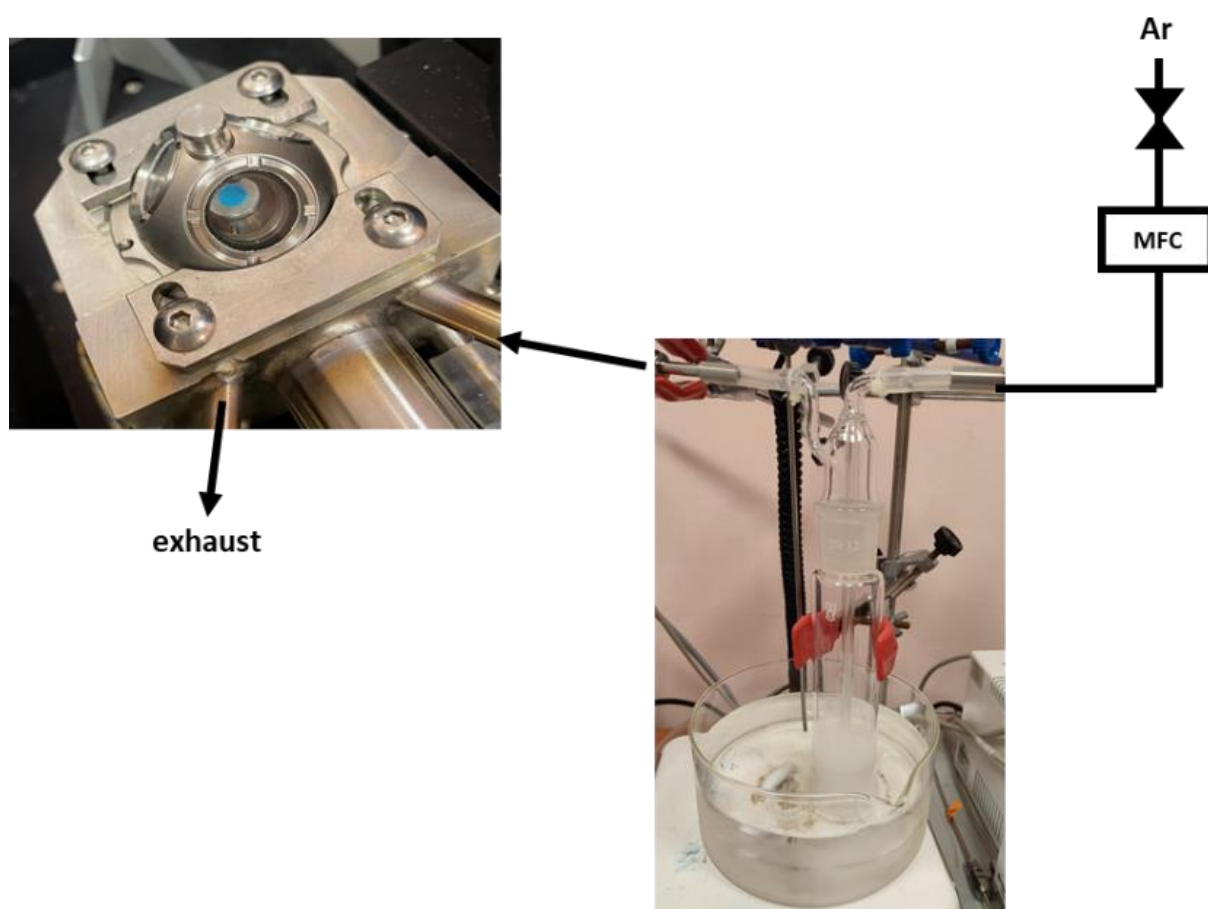


Рисунок 8 – Схема эксперимента с 1-метилциклопропеном

Процедура активации порошкообразного образца НКУСТ-1 осуществлялась в инертной атмосфере аргона при его нагревании до 200 °С и дальнейшем его выдерживании в течение часа. Далее исследуемый материал охлаждали до комнатной температуры (30 °С) в потоке аргона. Затем 1 г источника 1-МЦП растворяли в растворе активатора, и поток аргона направлялся через сатуратор к образцу при непрерывном измерении DRIFTS спектров. Также к выходу ячейки был подключён масс-спектрометр (Tekhmas

MS7-200), который детектировал образование и наличие 1-МЦП в линии путём мониторинга ионного тока при $m/z = 54$. Затем образец снова продували инертным газом и анализировали интенсивность остаточного сигнала в области основной колебательной моды от 1-МЦП.



Рисунок 9 – Коммерческий источник 1-метилциклопропена, активатор и дистиллированная вода

***In situ* эксперименты с МОК Co-FA**

Эксперимент с этиленом:

Для проведения эксперимента по адсорбции этилена МОК Co-FA был предварительно измельчен до однородного порошка с использованием ступки. Затем полученный порошкообразный материал помещался в специальную высоко температурную реакционную камеру производства Harrick Scientific. Данная камера оснащена точной системой контроля температуры и подключена к системе подачи газа для обеспечения необходимых экспериментальных условий. Активация Co-FA проводилась в течение одного часа при 120 °С в потоке аргона (50 мл/мин). Затем образец охлаждали до комнатной температуры и посылали на него 10% смеси C_2H_4/Ar с постоянным

потоком 25 мл/мин до насыщения пиков газообразного этилена в течение 12 минут. Далее газовая линия и ячейка продувались чистым аргоном (50 мл/мин).

Эксперимент с 1-метилциклопропеном:

Экспериментальная установка состояла из газовой линии, ИК-спектрометра Bruker, работающего в режиме диффузного отражения, ИК-спектрометра ФСМ 1202 с высокотемпературной ячейкой Harrick НТС-3-ХХХ для качественной и количественной оценки продуктов после реакции и масс-спектрометра, детектирующего образование 1-МЦП, отсутствие углекислого газа, наличие водяных паров, а также инертной среды системы. Газовая линия была дополнена элементами для *in situ* получения газообразного 1-метилциклопропена, а именно стеклянным сосудом с коммерческим источником газа, массой 30 мг, стеклянным шприцем, содержащим растворенный в 3 мл воды активатор, а также стеклянным сосудом, наполненным кристаллами NaOH, которые выполняли роль «ловушки» углекислого газа CO₂.

Синтезированный образец Со-ФА измельчали в ступке до однородного порошка, после чего помещали его в низкотемпературную реакционную ячейку Harrick Scientific, оборудованную системой контроля температуры и подключённую к газовой линии. Активация с целью удаления остаточных растворителей и стабилизации структуры материала Со-ФА проводилась в течение одного часа при 120 °С в потоке аргона (50 мл/мин). Далее образец охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры и также в потоке аргона продували *in situ* активированным 1-метилциклопропеном. При этом присутствие 1-МЦП детектировали с помощью ИК-спектрометра ФСМ 1202, отслеживая интенсивность пика в области 1031 см⁻¹, и масс-спектрометра (Tekhmas MS7-200), отслеживая сигнал с m/Z = 54. Далее МОК продували аргоном и наблюдали за процессом десорбции 1-МЦП из пористой структуры Со-ФА при комнатной температуре.

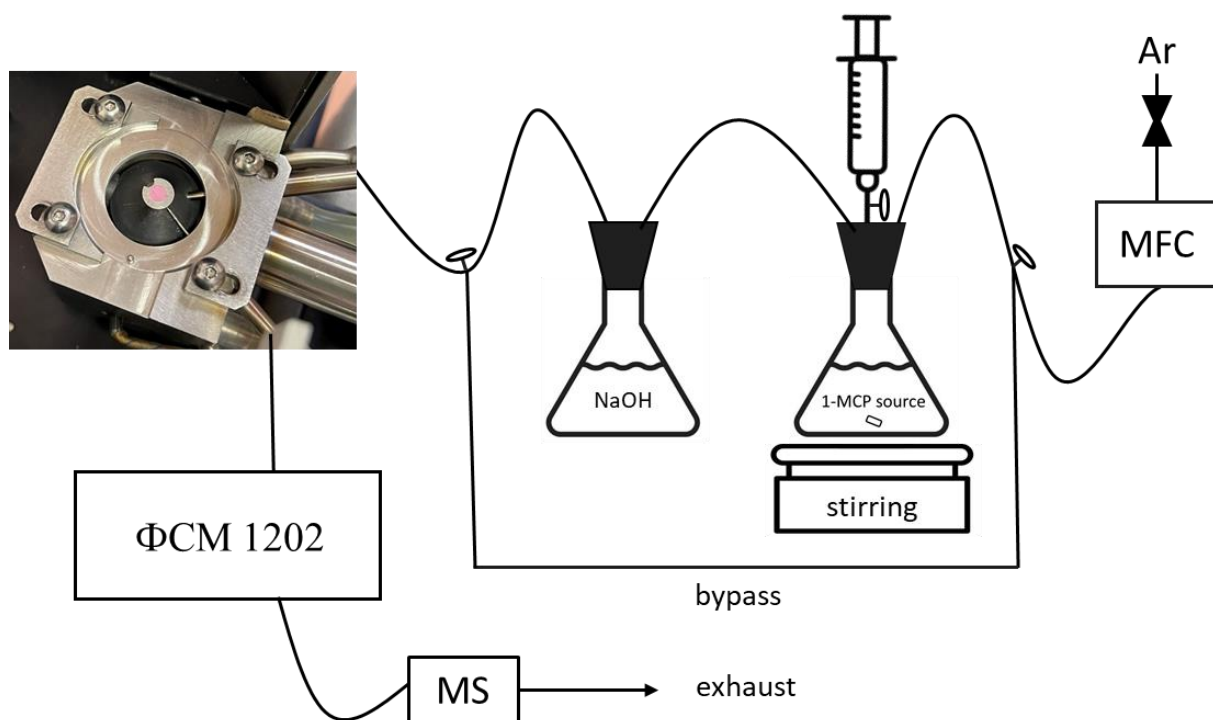


Рисунок 10 – Схема эксперимента по адсорбции 1-метилциклопропена в МОК Co-FA

2.3.3 Теоретическое моделирование

Для исследования изменений электронной и атомной структуры нанопористых материалов при взаимодействии с гостевыми молекулами были проведены квантово-химические расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием программного кода Vienna Ab initio simulation package (VASP) в периодическом подходе и Amsterdam Density Functional (ADF) [114, 115] в рамках кластерного подхода. Для рассматриваемых структурных моделей взаимодействия каркаса МОК с гостевыми молекулами проводились расчеты по геометрической оптимизации атомной структуры, моделированию ИК-спектров, вычислению из первых принципов энергий связывания гостевых молекул и металлических центров МОК, а также анализ электронной структуры валентных состояний по методу НОМО/LUMO орбиталей.

VASP

В данном подходе была взята полная периодическая модель МОК НКУСТ-1 [74], симметризована и сведена к модели с элементарной ячейкой, содержащей 156 атомов. Оптимизация геометрии структуры рассчитывалась с базисным набором плоских волн и проекционным методом расширенных волн (PAW) с псевдопотенциалом PBE, дополненным коррекцией Гримме D3 [116, 117]. На первом этапе осуществлялись single point (NSW = 0) расчеты с целью оптимизации выбора сетки K-точек в обратном пространстве для интегрирования по зоне Бриллюэна и размера базиса плоских волн, определяемых параметром ENCUT. В результате чего, в качестве оптимальных параметров были получены следующие значения ENCUT = 500 эВ и KPOINTS (3 3 3). В качестве критерия сходимости SCF процедуры был выбран энергетический критерий, задаваемый параметром EDIFF = 10^{-6} эВ. Для локализованных d-электронов меди применялась коррекция Хаббарда U с величиной $U = 4,0$ эВ [117]. Также для входного файла INCAR использовались следующие параметры: количество SCF циклов NELM = 200; алгоритм оптимизации, соответствующий сопряженному градиенту IBRION = 2; количество циклов геометрической оптимизации системы NSW = 300; минимальное количество шагов электронного согласования NELMIN = 10. Далее, с указанными выше параметрами проводили оптимизацию геометрии как структуры чистых МОК, так и структуры МОК в присутствии адсорбированных гостевых молекул этилена. Их количество в элементарной ячейке варьировалось от 1 до 6 при различных симметричных и несимметричных конфигурациях. Для каждой структуры геометрическая оптимизация осуществлялась в несколько шагов: сначала оптимизировали объем ячейки (ISIF = 7), затем положения атомов в фиксированной ячейке (ISIF = 2).

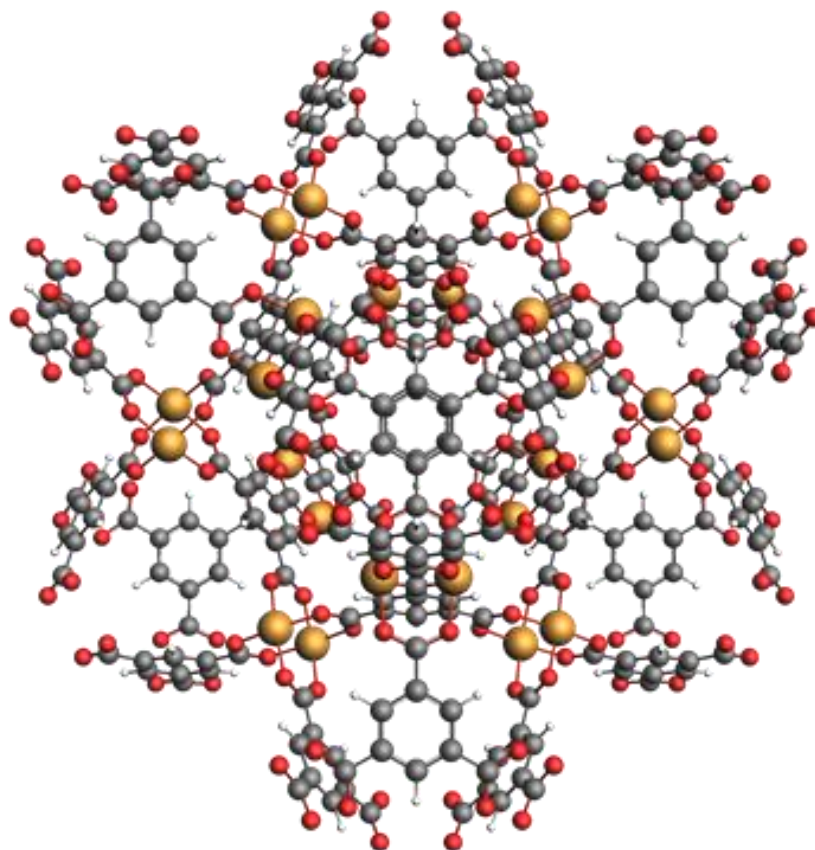


Рисунок 11 – Модель элементарной ячейки МОК HKUST-1 в периодическом подходе

```

1  !START = 0      !It determines whether or not to read the WAVECAR file. 0 - don't read; 1 - read
2  ENCUT = 500    !It specifies the cutoff energy for the planewave basis set in eV
3  !SIGMA = 0.05  !Specifies the width of the electron level smearing in eV
4  NELM = 200     !Max number of scf cycles
5  IBRION = 2     !algorithm of ionic relaxation 2-conjugate-gradient; 0-molecular dynamics
6  NSW = 300     !max number of geometry cycles; 0-for one point calculation
7  ISIF = 7      !2-optimize atomic position; 7-optimize volume; 3-optimize volume, shape and atomic position
8  NELMIN = 10
9  EDIFF = 1E-06
10 NPAR = 1
11 NCORE = 6
12 KPAR = 1
13 MAXMEM = 10000
14

```

Рисунок 12 – Параметры оптимизации в периодическом подходе из входного файла INCAR

ADF

В кластерном подходе рассматривался набор семи МОК $M_3(btc)_2$ с металлическими центрами $M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn$. Для каждой структуры типа гребного колеса, содержащей 58 атомов, был вырезан фрагмент из периодической кристаллической структуры МОК HKUST-1, в которой кластер из двух атомов меди заканчивался лигандами бензойной кислоты (BA) вместо линкеров 1,3,5-бензентрикарбоновой кислоты (btc).

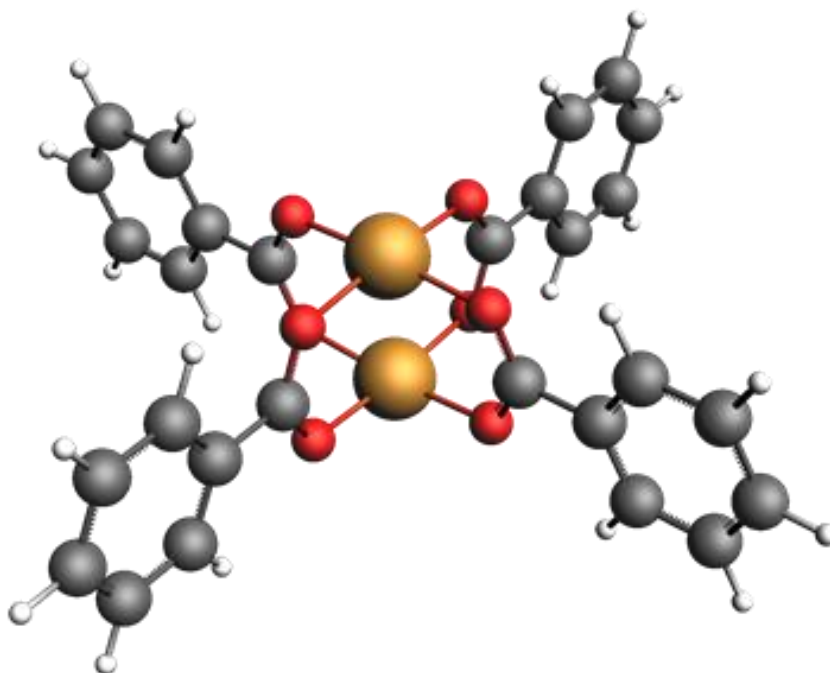


Рисунок 13 – Модель МОК HKUST-1, использованная в кластерном подходе

Оптимизация геометрии исходных структур и структур с адсорбированными гостевыми молекулами этилена, воды и 1-МЦП, а также расчет энергий связи гостевых молекул были выполнены с использованием

теории функционала плотности, с обменно-корреляционным функционалом B3LYP функционала [118] с дисперсионной поправкой D3 по методу Grimme, которая учитывает слабые дисперсионные взаимодействия между частицами на больших расстояниях, и базисного набора TZP. Выбор такого набора параметров был обусловлен наилучшим соответствием теоретических колебательных спектров этилена с экспериментальными ИК-спектрами. В рамках spin-unrestricted расчетов (расчетов без ограничения спина) были проанализированы и упорядочены различные спиновые состояния на основании их энергии связи (E). Для каждого типа структуры были выбраны следующие значения спинового состояния: 0 — для Co и Zn, 2 — для Cr, Ni и Cu, а также 4 — для Mn и Fe.

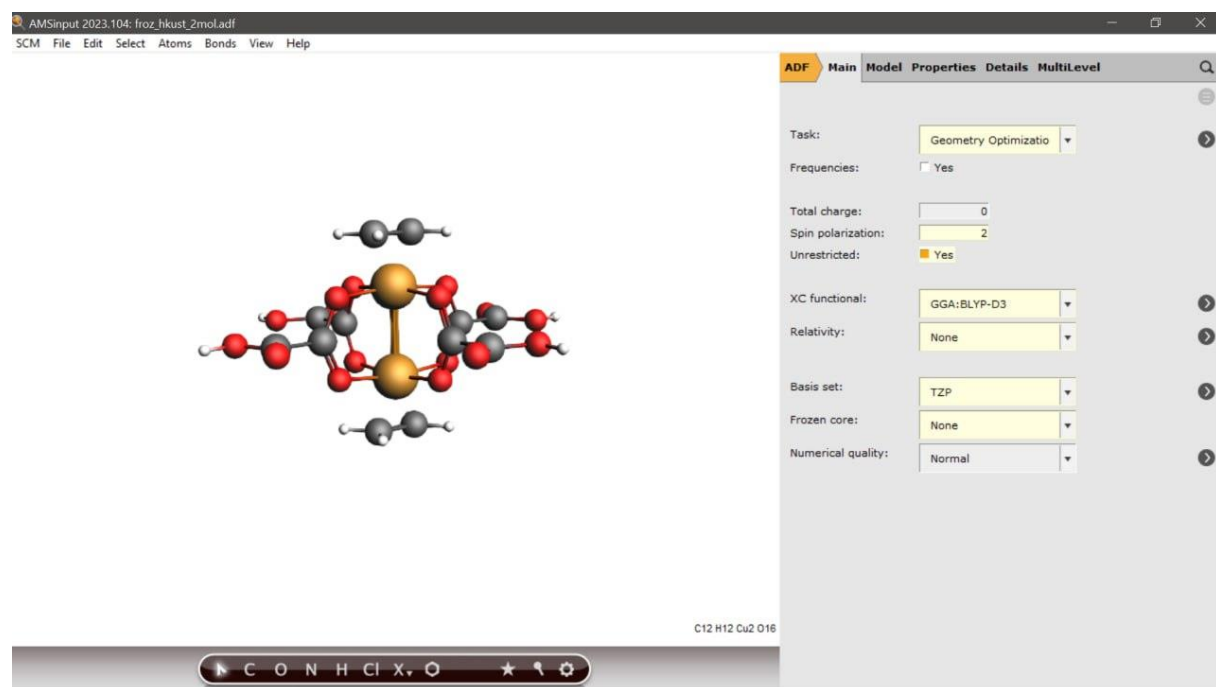


Рисунок 14 – Параметры оптимизации МОК НКУСТ-1 с адсорбированными гостевыми молекулами этилена

На первом этапе расчетов были получены оптимизированные геометрии исходных структур с каждым видом металла и энергии связи для них. Далее к оптимизированным структурам с замещенными атомами металла были добавлены одна или две молекулы C_2H_4 , 1-МЦП и H_2O . Следующий этап геометрической оптимизации проводился либо с зафиксированной частью МОК (оптимизация только геометрии гостевой молекулы), либо путем

оптимизации всей структуры. Полученные энергии связи использовались для вычисления энергии связи по формуле:

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

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.

3 Теоретическое моделирование энергии связи этилена и 1-МЦП с металлическими центрами в структуре типа $M_3(\text{BTC})_2$ ($M = \text{Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mg, Mn}$)

Квантово-химическое моделирование на основе теории функционала плотности, являясь мощным инструментом для изучения свойств молекул и материалов на атомно-молекулярном уровне, позволяет рассчитывать электронную структуру, энергии взаимодействия, геометрии молекул и переходных состояний реакций с высокой точностью. Также можно предсказывать химические и физические свойства веществ (например, адсорбционную способность или реакционную активность, колебательные спектры или спектры ЯМР) до проведения реальных экспериментов в лабораторных условиях, что дает возможность экономить ресурсы и время на этапе создания новых материалов. Поэтому данная глава исследования направлена на теоретический скрининг МОК структур $M_3(\text{btc})_2$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) для потенциальной селективной адсорбции этилена и пролонгированной десорбции 1-МЦП [119].

Некоторые МОК содержат координационно-ненасыщенные центры (CUS), которые возникают благодаря неполной координации атомов металла с лигандами. Эти центры обладают высокой химической активностью и способностью селективно взаимодействовать и связываться с газообразными молекулами, также называемые гостевыми молекулами, или органическими соединениями. Ярким примером является МОК топологии HKUST-1, имеющий структуру $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, в которой образуются координационные вакансии на медных центрах (Cu) после удаления молекул воды при активации материала [74]. Эти открытые металлические центры HKUST-1 способны образовывать координационные связи с молекулами газов (например, этилена, CO_2 , H_2O), а также позволяют функционализировать материал, изменяя его свойства для конкретных задач [120-122]. Также в ряде работ были описаны альтернативные соединения $M_3(\text{btc})_2$, где в качестве металла M используются хром (Cr), железо (Fe), никель (Ni), цинк (Zn), молибден (Mo) и рутений (Ru),

которые образуют изоструктурный ряд с HKUST-1 и активно применяются для адсорбции, хранения и разделения различных газов [123-129]. Помимо этого, особый интерес вызывают МОК на основе марганца (Mn) и кобальта (Co), которые демонстрируют высокую эффективность при поглощении определенных газов [130-132]. Такие материалы могут быть использованы не только для традиционных задач газовой сорбции, но и для создания новых технологий в области очистки газов, каталитических процессов и даже систем доставки молекул. Дополнительно стоит отметить, что замена металла в структуре $M_3(btc)_2$ позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства материала, что также открывает широкие возможности для их адаптации под конкретные практические задачи. Например, они могут быть использованы для связывания специфических молекул, таких как 1-метилциклопропен (1-МЦП), применяемый для контроля созревания фруктов.

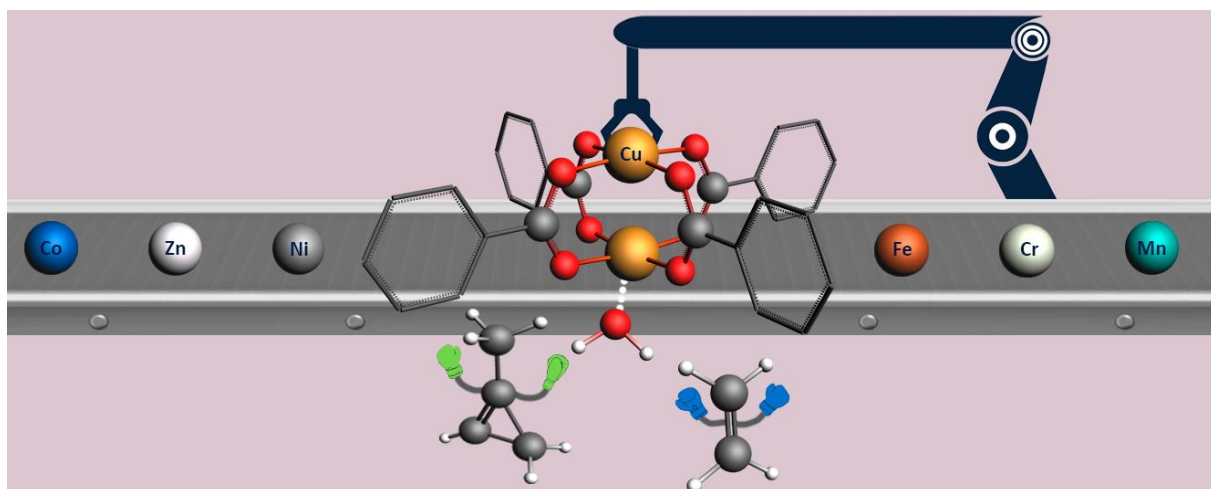


Рисунок 15 – Графическое представление конкурентной адсорбции/десорбции молекул воды, этилена и 1-метилциклопропена

Для понимания, какой тип открытого металлического центра (ОМЦ) в МОК наиболее подходящий для потенциального применения, были отобраны структуры МОК $M_3(btc)_2$ с замещенными металлическими центрами переходных металлов. Для каждой структуры были проведены оптимизации геометрий структур и расчеты энергий связывания для молекул этилена,

1- МЦП и воды, адсорбированных в различных конфигурациях на открытых металлических центрах $M_3(btc)_2$, с использованием теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP с дисперсионной поправкой Grimme D3.

Моделирование осуществляли для набора из семи МОК структур $M_3(btc)_2$ с открытыми металлическими центрами $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ в кластерном подходе, реализованном в программе Amsterdam Density Functional (ADF) из пакета AMS2021. Для каждой структуры типа гребного колеса (paddle-wheel structure) (Рисунок 16), содержащей 58 атомов, был вырезан фрагмент из периодической кристаллической структуры МОК топологии HKUST-1 [74], в которой кластер из двух атомов меди заканчивался лигандами одноосновной карбоновой бензойной кислоты (C_6H_5COOH) вместо линкеров 1,3,5-бензентрикарбоновой кислоты (btc).

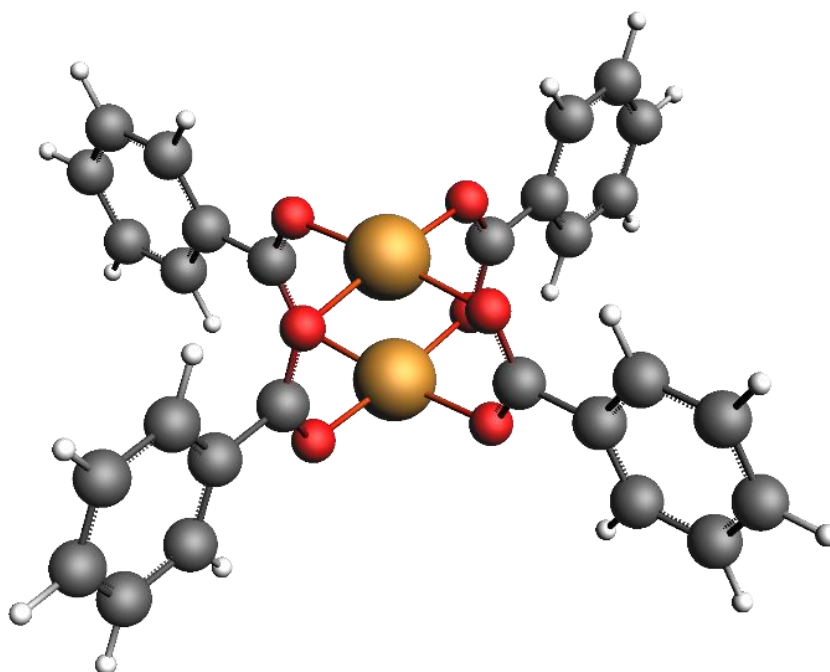


Рисунок 16 – Фрагмент из 58 атомов структуры МОК HKUST-1, вырезанный из периодической структуры и используемый в кластерном подходе

Оптимизация геометрии исходных структур и структур с адсорбированными молекулами этилена, воды и 1-МЦП, а также расчет энергий связи были выполнены с использованием функционала B3LYP-D3 и базисного набора TZP. Выбор такого набора параметров был обусловлен наилучшим соответствием теоретических колебательных спектров этилена с экспериментальными данными.

Для получения надежных оценок энергий связывания объемных органических лигандов была использована дисперсионная поправка

Grimme D3, которая учитывает слабые взаимодействия между частицами на больших расстояниях. В расчётах без ограничения спина (spin-unrestricted calculation) были проверены и отсортированы различные спиновые состояния на основе полученной энергии связи (E) для каждой структуры (Таблица 1). Выбранные спиновые состояния для изоструктурных систем для дальнейших симуляций были следующими: 0 — для Co и Zn, 2 — для Cr, Ni и Cu, а также 4 — для Mn и Fe.

Таблица 1 – Полные энергии связей (bond energy) в эВ для пустых структур (без гостевых молекул), вырезанных из МОК с двумя открытыми металлическими центрами, рассчитанные для различных типов металлов с учетом разного суммарного спина системы после оптимизации геометрии

спиновый заряд/ тип металла	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0	-	-379.16	-377.07	-375.84	-370.27	-365.74	-363.27
2	-381.71	-379.43	-377.84	-375.62	-370.45	-365.86	-359.31
4	-379.99	-379.45	-377.97	-375.31	-369.80	-361.99	-355.79
6	-380.95	-379.66	-377.54	-375.18	-366.24	-	-352.37

На первом этапе исследования были получены оптимизированные геометрии исходных структур (без гостевых молекул) с каждым видом металла и энергии связи для них. Далее к оптимизированным структурам с замещенными атомами металла были добавлены молекулы C_2H_4 , 1-МСП и H_2O . Для каждого из рассмотренных типов гостевых молекул были рассмотрены случаи адсорбции 1 и 2 молекул на один структурный мотив МОК $M_3(btc)_2$ (Рисунок 17).

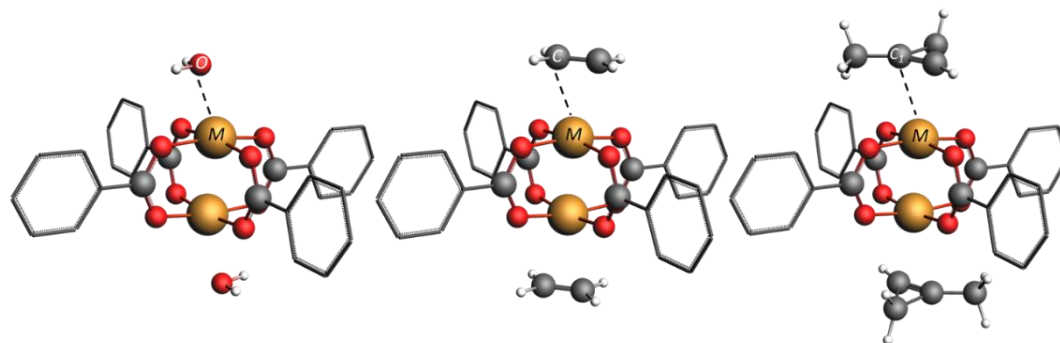


Рисунок 17 – Исходные структурные модели, представляющие кластер, вырезанный из периодической структуры МОК $M_3(btc)_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), с пунктирной линией, показывающей длину связи $M-X$ ($X = C, O$) между ионом с открытым металлическим центром и атомом C или O в составе гостевой молекулы

Затем для всех структур были проведены расчеты по геометрической оптимизации с целью моделирования процесса взаимодействия металлических центров с гостевыми молекулами и рассчитаны энергии связи. Стоит отметить, что расчеты проводились как для зафиксированной части МОК (оптимизация только геометрии гостевой молекулы), так и для всей структуры.

Структурные модели, полученные в результате геометрической оптимизации для $Cu_3(btc)_2$ и различных гостевых молекул, а также полученные для адсорбции C_2H_4 для $M_3(btc)_2$ с различными переходными металлами представлены на рисунках 18 и 19, соответственно. Также в таблице 2 приведены расстояния, полученные в результате оптимизации всех вышеперечисленных структур, которые выделены пунктирной линией на рисунке 17.

Таблица 2 – Теоретические значения расстояний, выраженные в ангстремах (Å), от ОМЦ до адсорбированных гостевых молекул в геометрически оптимизированных структурах

М	М–О	М–С	М–С ₁
Cr	2.53	3.05	3.16
Mn	2.38	2.76	2.95
Fe	2.60	2.90	3.08
Co	2.24	2.59	2.77
Ni	2.30	2.64	2.82
Cu	2.35	2.63	2.81
Zn	2.14	2.47	2.61

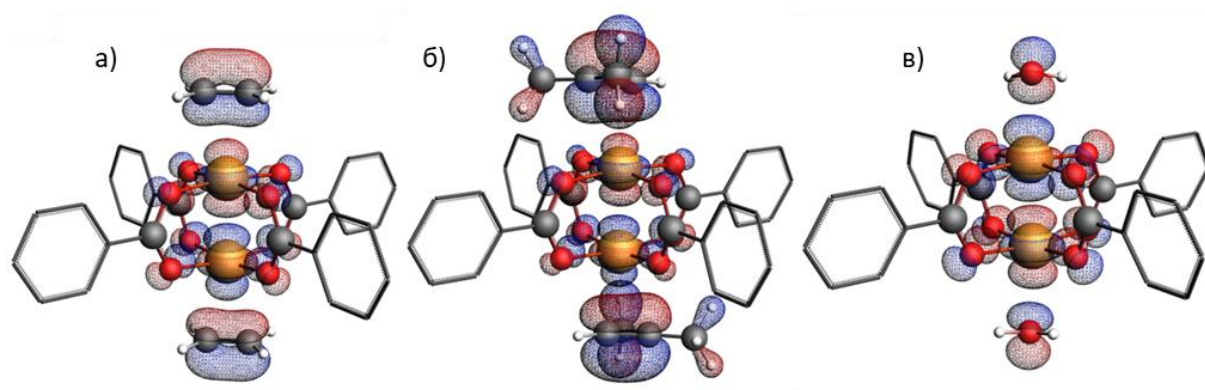


Рисунок 18 – Визуализация молекулярных орбиталей с наибольшим вкладом от валентных атомных орбиталей меди (Cu) и молекул (а) C₂H₄, (б) 1-МЦП, (в) H₂O

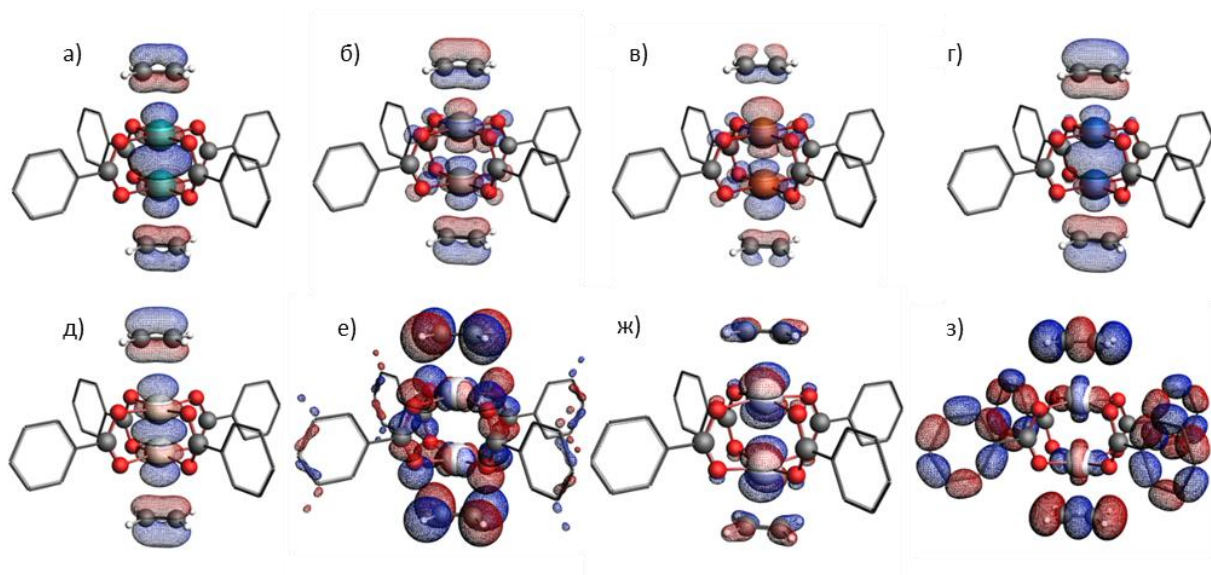


Рисунок 19 – Визуализация молекулярных орбиталей с наибольшим вкладом от валентных атомных орбиталей (а) Mn-, (б) Ni-, (в) Fe-, (г) Co-, (д) Cr-, (е-з) Zn с молекулой C_2H_4

На следующем этапе была получена количественная оценка энергии связывания для каждого типа гостевой молекулы (Рисунок 20), вычисленная по формуле (2):

$$\Delta E = E_{\text{mof+mol}} - (E_{\text{mof}} + E_{\text{mol}}) \quad (2)$$

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.

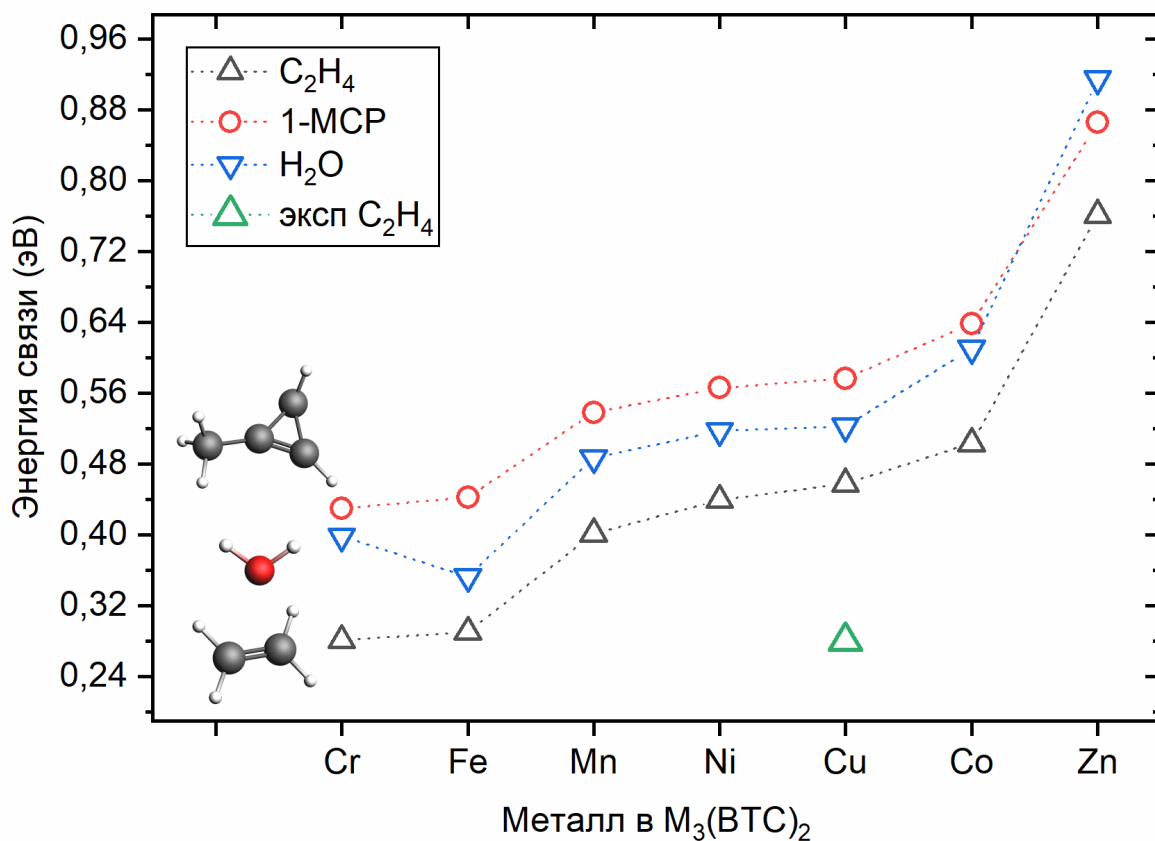


Рисунок 20 – Теоретические энергии связывания (ΔE) для C_2H_4 (чёрные треугольники), 1-MCP (красные круги) и H_2O (синие треугольники) в $M_3(btc)_2$ ($M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$, вертикальная ось). Зелёный треугольник соответствует экспериментальному значению, полученному для адсорбции C_2H_4 на $Cu_3(btc)_2$ [133]

Данные, представленные на рисунке 20 и в таблице 2, соответствуют случаю, когда оба металлических центра были заняты гостевыми молекулами, и вся структура, включая МОК, так и гостевую молекулу, была релаксирована. Результаты аналогичных расчетов для случаев, когда был занят только один из двух открытых центров металлов, а геометрия МОК была зафиксирована, представлены на рисунке 21 и в таблице 3.

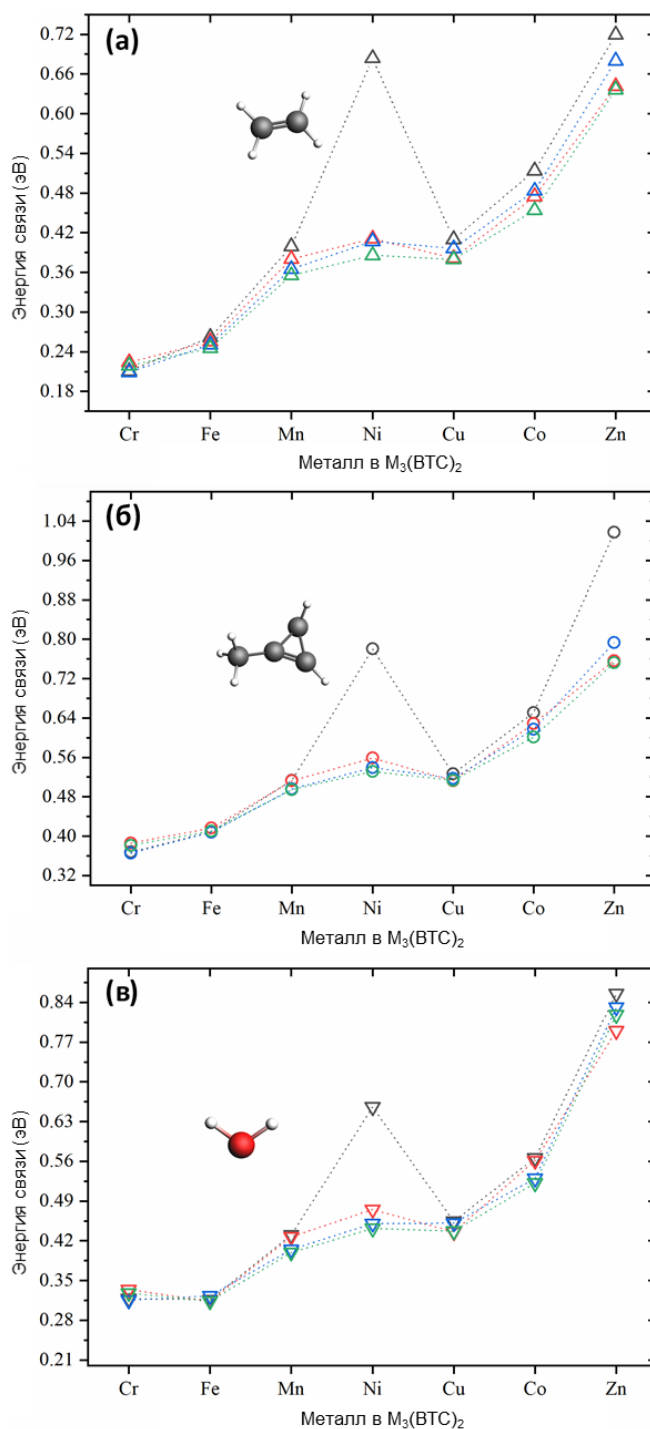


Рисунок 21 – Теоретические энергии связывания (ΔE) для молекул (а) C_2H_4 , (б) 1-МЦП и (в) H_2O в $M_3(btc)_2$ ($M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$, вертикальная ось) для различного количества адсорбированных гостевых молекул. Черные линии с символами соответствуют случаю релаксации геометрии всей структуры с одной молекулой, синие — с двумя. Красные линии соответствуют состоянию зафиксированной структуры МОК с одной молекулой, зеленые — с двумя

Из графика на рисунке 21 видно, что поведение значения энергии связывания для трех типов гостевых молекул аналогично (например, при сортировке по возрастанию энергии связывания 1-МЦП, результаты для C_2H_4 и воды также демонстрируют возрастающую тенденцию). Энергия связывания для одной гостевой молекулы, как правило, немного выше, если занят только один из двух металлических центров (Таблицы 3 и 4). Этот эффект более выражен в случае, когда геометрия МОК также была оптимизирована, что можно ожидать, поскольку без периодических граничных условий расчет может переоценить, насколько МОК может подстраиваться для размещения гостевой молекулы. На рисунке 22 также показано, как энергия связывания этилена коррелирует с расстоянием от открытых металлических центров (ОМЦ) до атома углерода в молекуле этилена.

Таблица 3 – Теоретические энергии связывания (в эВ) для молекул этилена, 1-МЦП и воды для случая, когда один или два металлических сайта были заняты в процессе релаксации как молекул, так и геометрии МОК

М	C_2H_4	$2 \times C_2H_4$	1-МСР	$2 \times 1\text{-МСР}$	H_2O	$2 \times H_2O$
Cr	0.21	0.21	0.37	0.37	0.32	0.32
Fe	0.26	0.25	0.41	0.41	0.32	0.32
Mn	0.40	0.37	0.51	0.50	0.43	0.40
Ni	0.68	0.41	0.78	0.54	0.66	0.45
Cu	0.41	0.40	0.53	0.52	0.45	0.45
Co	0.51	0.48	0.65	0.62	0.57	0.53
Zn	0.72	0.68	1.02	0.79	0.86	0.83

Таблица 4 – Теоретические энергии связывания (в эВ) для молекул этилена, 1-МЦП и воды для случая, когда один или два металлических сайта были заняты в процессе релаксации с фиксированной (замороженной) геометрией МОК

М	C ₂ H ₄	2×C ₂ H ₄	1-МСР	2×1-МСР	H ₂ O	2×H ₂ O
Cr	0.22	0.22	0.39	0.38	0.33	0.33
Fe	0.26	0.25	0.42	0.41	0.31	0.31
Mn	0.38	0.36	0.51	0.49	0.43	0.40
Ni	0.41	0.39	0.56	0.53	0.48	0.44
Cu	0.38	0.38	0.51	0.51	0.44	0.44
Co	0.48	0.45	0.63	0.60	0.56	0.52
Zn	0.64	0.64	0.76	0.75	0.79	0.82

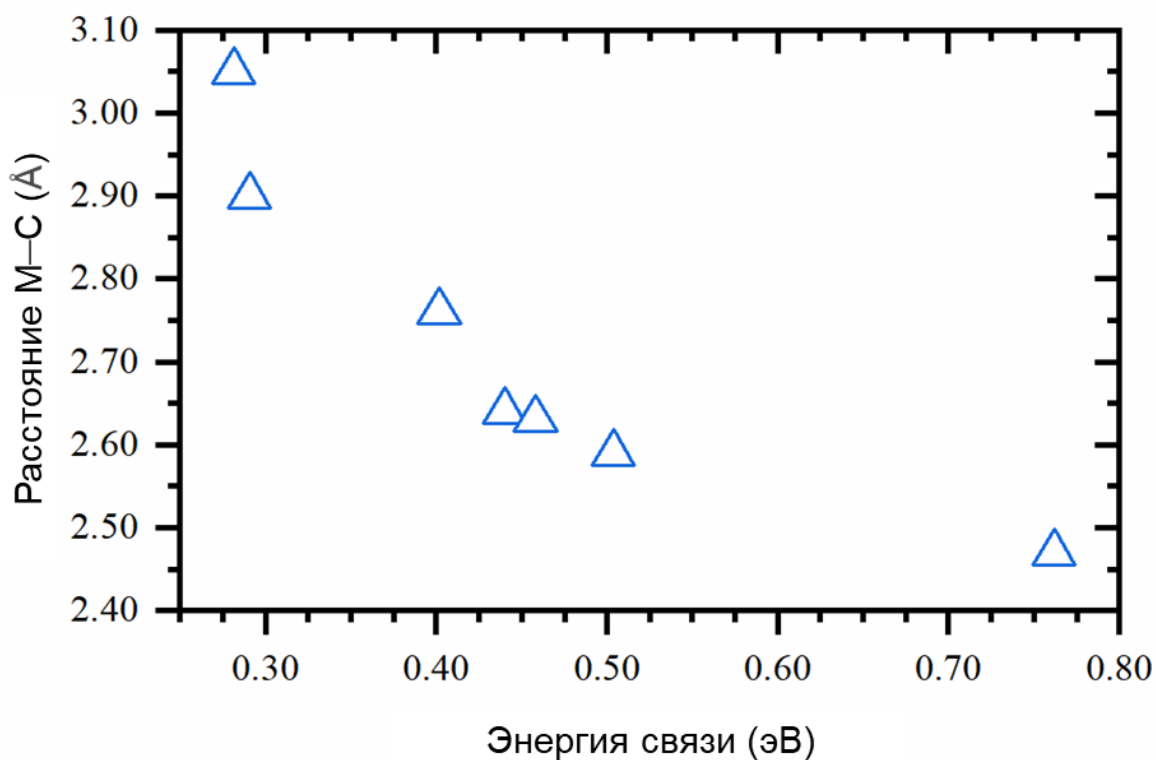


Рисунок 22 – Связь между длиной связи, образуемой между открытым металлическим центром (ОМЦ) и атомом углерода в молекуле этилена

Для понимания природы химической связи между различными металлическими центрами и гостевыми молекулами были визуализированы теоретически полученные молекулярные орбитали (Рисунки 18 и 19,

соответственно). 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 открытых металлических центров (ОМЦ) также наблюдалось для других типов металлов (Рисунок 19а-д), за исключением цинка (Рисунок 19е-з). Для всех металлов была визуализирована наивысшая занятая молекулярная орбиталь, в то время как для цинка были дополнительно построены два предшествующих уровня. 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 связывания.

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 20), 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.

Таким образом, был проведен теоретический скрининг МОК структур семейства $M_3(btc)_2$ с различными ОМЦ $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ для потенциального применения в хранении и высвобождении молекул C_2H_4 и 1-МЦП, которое представляет интерес для технологий упаковки сельскохозяйственных продуктов питания. Результаты показали, что энергии связи молекул C_2H_4 для всех исследованных структур оказались ниже, чем для молекул H_2O . Данный факт свидетельствует об ограничении использования изоструктурных МОК HKUST-1 в качестве сорбентов C_2H_4 в условиях повышенной влажности при хранении или упаковке фруктов. Исключение составила структура с цинковыми центрами $Zn_3(btc)_2$, демонстрирующая иные характеристики. Все остальные материалы способны к высвобождению C_2H_4 при комнатной температуре даже без присутствия конкурирующих гостевых молекул. Наименьшие значения энергии связывания 1-МЦП были получены для структур на основе Fe и Cr, что делает их перспективными материалами для контролируемого высвобождения 1-МЦП при комнатной температуре.

4 Экспериментальное и теоретическое определение структуры активных центров связывания этилена и 1-МЦП с медными центрами МОК НКУСТ-1

В продолжении поиска наиболее эффективных нанопористых материалов, предназначенных для селективного связывания этилена и 1-метилциклопропена, известного как ингибитор действия этилена, и имеющих практическое применение в совершенствовании технологий сохранения сельскохозяйственной продукции данная глава диссертационной работы посвящена исследованию металлоорганического каркасного соединения топологии НКУСТ-1 [134]. Такая структура МОК была выбрана благодаря наличию в ней медных центров, которые подобно медным участкам, обнаруженным, например, в растении *Arabidopsis thaliana* служат для функционирования как этиленового рецептора ETR1 [3], так и молекулы 1-метилциклопропена. В рамках исследования рассматривается механизм связывания этилена и 1-метилциклопропена в процессе их адсорбции/десорбции на открытых медных центрах МОК НКУСТ-1, которые представляют особый интерес для исследуемых газообразных молекул, а также приводятся теоретические значения энергии связи гостевых молекул этилена, 1-МЦП и воды с медными ОМЦ. Для достижения поставленной цели применялись как экспериментальные методики, а именно спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) [135] и ИК-спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье (DRIFTS) в режиме *in situ*, так и теоретические, включающие квантово-химическое моделирование на основе методов теории функционала плотности [133, 136, 137].

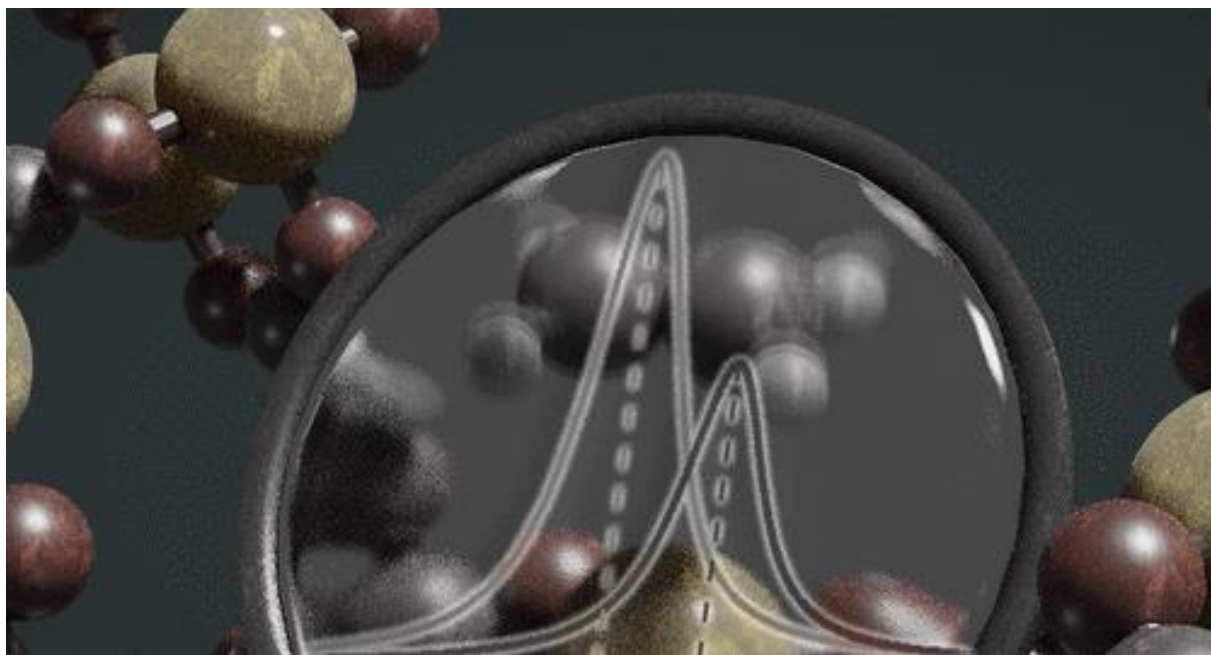


Рисунок 23 – Графическое представление комбинации экспериментальных и теоретических методик для изучения открытых металлических центров нанопористых структур

На первом этапе исследования проводилось уточнение параметров локальной атомной структуры МОК топологии HKUST-1 в процессе адсорбции этилена на открытых металлических центрах. Для решения этой задачи применялся метод спектроскопии рентгеновского поглощения в условиях *in situ* эксперимента при высокотемпературной активации HKUST-1 и последующем его взаимодействии с молекулами C_2H_4 .

Измерения проводились на лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS Looper. Рабочие параметры рентгеновской трубки, оборудованной вольфрамовым анодом, составили 14 кВ и 40 мА. Спектр тормозного рентгеновского излучения монохроматизировали с помощью кристалла-монокроматора Ge (311) ($2d = 3.412 \text{ \AA}$) обеспечивающего энергетическое разрешение $\sim 3.2 \text{ эВ}$ на энергии К-края Cu (8979 эВ). Эксперимент осуществляли в режиме нахождение с использованием специализированной измерительной ячейки для каталитических экспериментов, позволяющих осуществлять нагрев образца и продувать исследуемый образец газовой смесью определенного состава. Интенсивность

рентгеновского излучения до взаимодействия и после взаимодействия с образцом измеряли с помощью газонаполненной Ar камеры (300 мбар) и сцинтилляционного детектора, соответственно. Спектры рентгеновского поглощения регистрировали в интервале энергий от 8800 эВ до 9600 эВ, тем самым включая интервалы околопороговой структуры (область XANES) и протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (область EXAFS). Вычитание и нормировка спектров проводились в соответствии со стандартной процедурой с использованием программы Athena в составе пакета программ DEMETER [111].

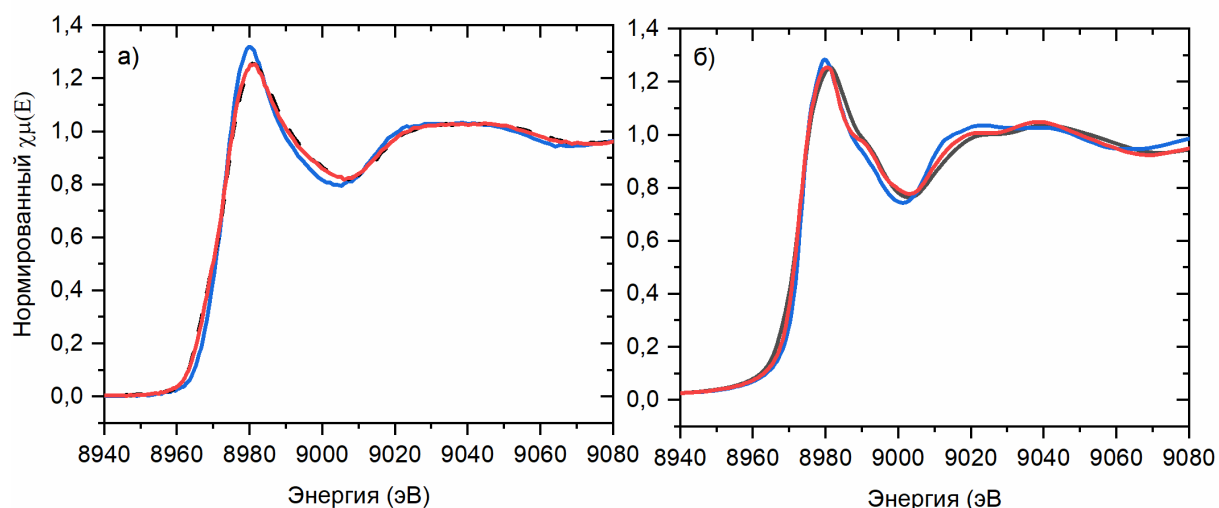


Рисунок 24 – (а) Экспериментальные XANES спектры, полученные для НКУСТ-1 в исходном состоянии до активации (синяя кривая), после температурной активации в атмосфере Ar (красная кривая), а также после взаимодействия с молекулами C_2H_4 (черная пунктирная кривая). (б) Теоретические XANES спектры за K -краем Cu, полученные для структурных моделей, соответствующих трем описанным состояниям образца

На рисунке 24а представлены экспериментальные спектры в области XANES полученные за K -краем Cu для исходного образца НКУСТ-1, после его температурной активации, а также после продувки измерительной ячейки газовой смесью содержащей молекулы этилена. Можно видеть, что при температурной активации образца наблюдается уменьшение интенсивности основного максимума поглощения в XANES области А, что может быть

связано, например, с удалением адсорбированных на центрах меди молекул воды в процессе активации, и незначительный сдвиг края поглощения в сторону область меньших энергий, что может свидетельствовать о незначительной восстановлении центров меди в процессе активации. В условиях взаимодействия HKUST-1 с молекулами этилена не наблюдается дальнейших значимых существенных изменений в интенсивности и положении основного максимума, а также положении края поглощения, что может свидетельствовать о незначительной модификации свободных *p*-состояний, локализованных на атомах меди при адсорбции молекул C_2H_4 . При этом при сравнении со спектрами опорных образцов можно заключить, что во всех состояниях (до и после взаимодействия с C_2H_4) атомы меди преимущественно находятся в зарядовом состоянии +2 (Рисунок 25).

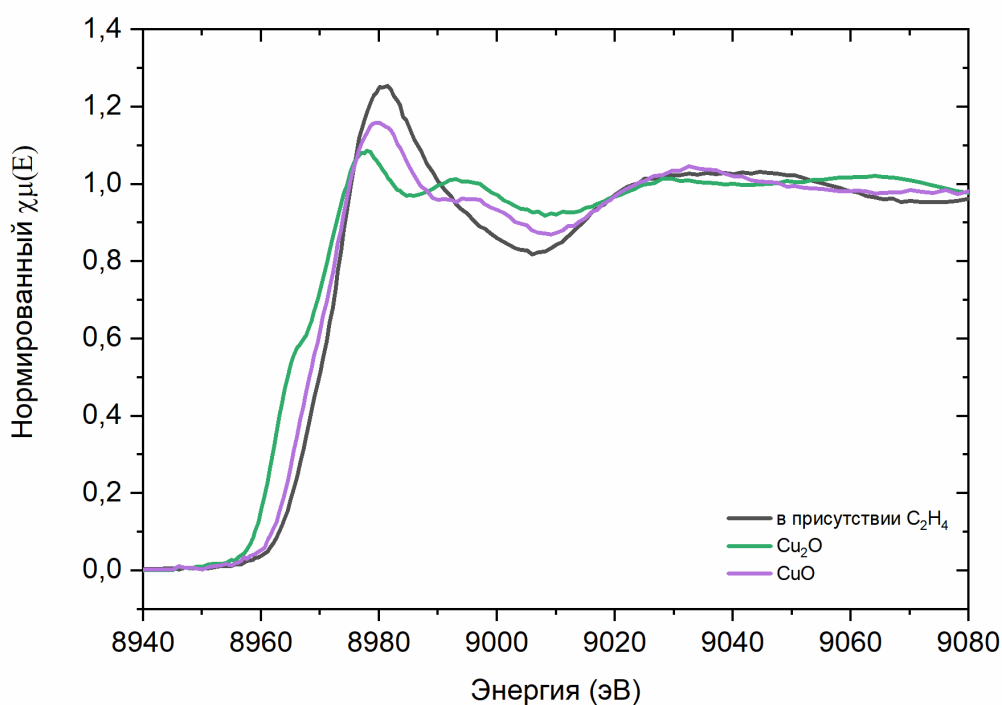


Рисунок 25 – Экспериментальные XANES спектры, полученные для HKUST-1 в присутствии C_2H_4 , для опорных образцов Cu_2O и CuO

Результаты моделирования XANES спектров за К-краем меди с помощью метода конечных разностей в полном потенциале, реализованного в программном комплексе FDMNES [113, 138], 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 24б и на качественном уровне воспроизводят наблюдаемые в экспериментальных кривых изменения. Однако, характер и степень изменений наблюдаемых в экспериментальных XANES спектрах не позволяет осуществить достоверной количественной оценки изменения структурных параметров при переходе от исходного образца к модели, описывающей взаимодействие с молекулами этилена. В связи с чем количественная оценка изменения структурных параметров была осуществлена с помощью количественной подгонки длин связей Cu-Cu и Cu-O в ближайшем окружение атомов путем анализа протяженной области спектров поглощения (EXAFS). На рисунках 26-28 представлены результаты подгонки EXAFS кривых, полученные для трех состояний образца HKUST, в то время как количественные значения уточненных параметров локальной атомной структуры в ближайших координационных сферах атомов меди приведены в таблице 5.

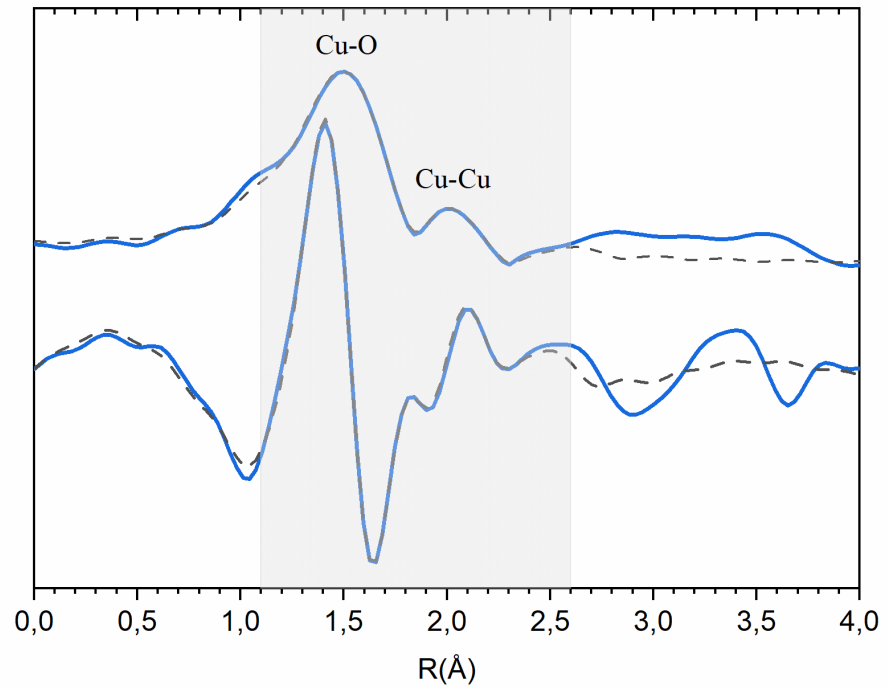


Рисунок 26 – Результаты подгонки EXAFS кривых (Фурье-трансформанты, без фазовой коррекции) для образца HKUST-1 в исходном гидратированном состоянии

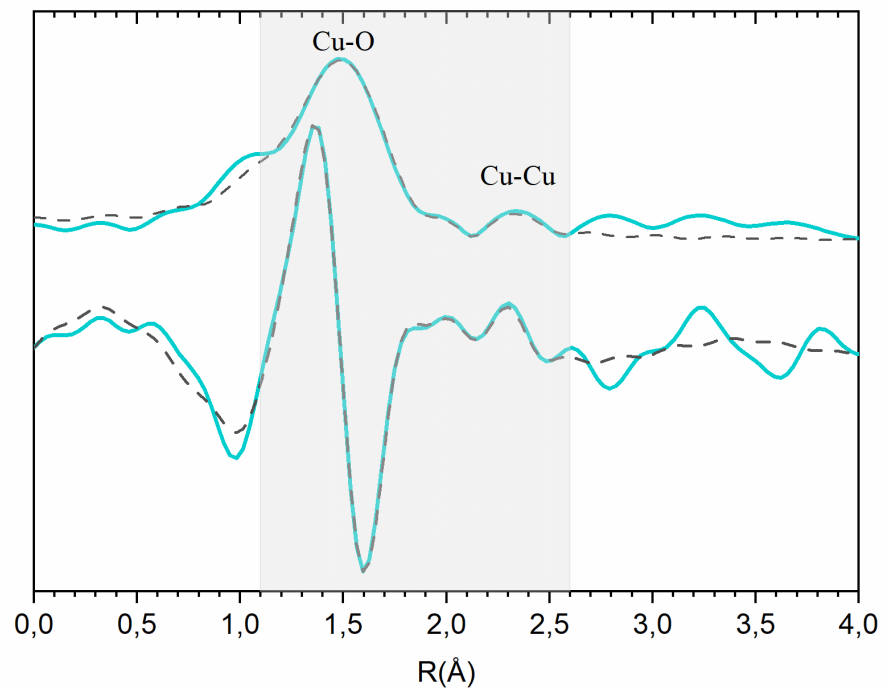


Рисунок 27 – Результаты подгонки EXAFS кривых (Фурье-трансформанты, без фазовой коррекции) для образца HKUST-1 после температурной активации (удаления молекул воды) в атмосфере Ar

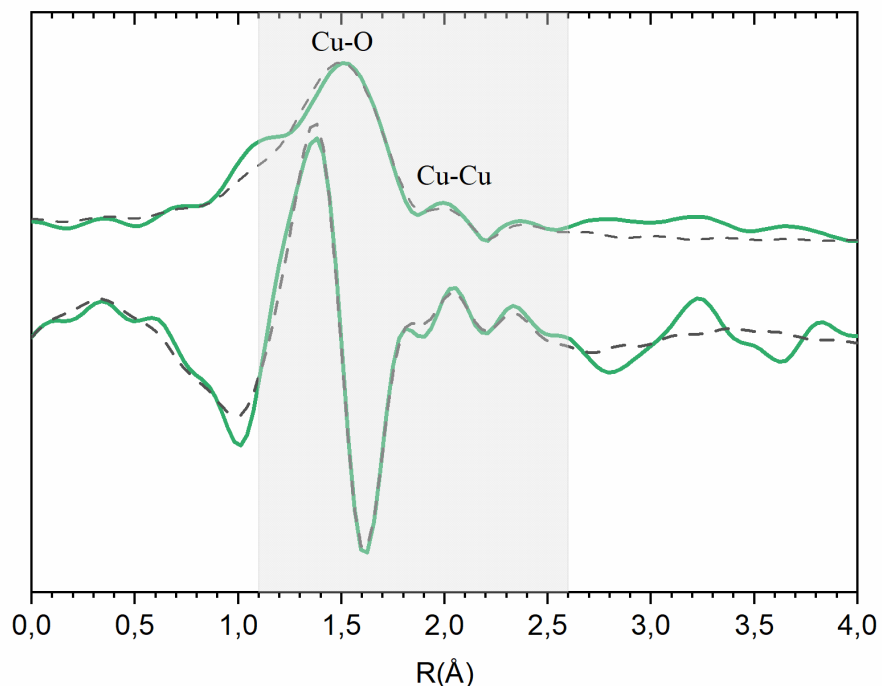


Рисунок 28 – Результаты подгонки EXAFS кривых (Фурье-трансформанты, без фазовой коррекции) для образца HKUST-1 после взаимодействия с гостевыми молекулами C_2H_4

Для всех количественных подгонок были рассмотрены только наиболее значимые пути однократного рассеяния Cu-O и Cu-Cu обеспечивающие основной вклад в описание первых двух координационных в ближайшем окружение атомов меди. Для Cu-O путей рассеяния координационное число N_{Cu-O} было фиксировано на значение 4, в то время как N_{Cu-Cu} фиксировали на значение 1. При этом для корректного описания EXAFS кривых, полученных для исходного гидрированного состояния образца HKUST-1 необходим дополнительный учет однократного пути рассеяния, включающего атом кислорода, удаленный на расстояние 2,16 Å, предположительно соответствующий атому кислорода в составе молекулы воды, координирующей центр меди в гидрированном состоянии HKUST-1.

По результатам количественной подгонки структурных параметров можно наблюдать незначительное уменьшение длин связи Cu-O и существенно большее сокращение длины связи Cu-Cu в результате

температурной активации. Однако при дальнейшем взаимодействии образца МОК НКУСТ-1 с молекулами этилена длина связи Cu-O остается практически неизменной, в то время как для связей Cu-Cu наблюдается последующее незначительное удлинение от 2.48 Å до 2.54 Å в сравнении с процессом активации образца (Таблица 5).

Таблица 5 – Количественные результаты уточняющего анализа структурных параметров образца МОК НКУСТ-1 по данным EXAFS образца НКУСТ-1, измеренные до и после термической активации образца при 473К и в присутствии молекул этилена при 303К

<i>Путь рассеяния</i>	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2	ΔE
НКУСТ-1, $\chi^2 = 41,8795$, $R^2 = 0,003$				
Cu-O	4	1,96±0,01	0,004±0,001	2,4±1,5
Cu-Cu	1	2,65±0,03	0,012±0,004	2,4
Cu-O _{вода}	1	2,16±0,05	0,009±0,009	2,4
активированный НКУСТ-1, $\chi^2 = 13,1937$, $R^2 = 0,003$				
Cu-O	4	1,93±0,002	0,005±0,0003	3,3±0,5
Cu-Cu	1	2,48±0,002	0,012±0,002	3,3
C ₂ H ₄ адсорбированный в НКУСТ-1, $\chi^2 = 73,7114$, $R^2 = 0,016$				
Cu-O	4	1,94±0,01	0,005±0,001	3,5±1
Cu-Cu	1	2,54±0,04	0,015±0,006	3,5

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что основные локальные структурные изменения происходят на этапе дегидратации, тогда как взаимодействие этилена с активными центрами не приводит к существенным изменениям электронной или геометрической структуры, регистрируемым методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS.

Поэтому на следующем этапе исследования для анализа адсорбции и десорбции гостевых молекул этилена и 1-метилциклопропена была выбрана

более чувствительная методика — ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения (DRIFTS). Данный метод обладает высокой информативностью при исследовании поверхностных явлений и адсорбируемых молекул на твёрдых телах, особенно в условиях *in situ*, и позволяет качественно и количественно изучать характер взаимодействия газообразных молекул с активными металлическими центрами материала. Эксперименты по адсорбции и десорбции осуществлялись при комнатной температуре.

Согласно данным, полученным методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS), было установлено, что пик, образующийся при 980 см^{-1} (Рисунок 28а, исходные данные во всём диапазоне представлены на рисунке 29а), соответствует "wagging" колебанию молекул этилена, адсорбированных на медных центрах МОК НКУСТ-1 [133]. Это колебание смещено в область более высоких частот по сравнению с аналогичным колебанием не связанных молекул этилена в газовой фазе, наблюдаемого на частоте 949 см^{-1} . Также интенсивность данного пика постепенно увеличивается при продувке этиленом и уменьшается при продувке системы инертным газом (Ar). Что позволяет говорить об адсорбции этилена на медных центрах МОК НКУСТ-1.

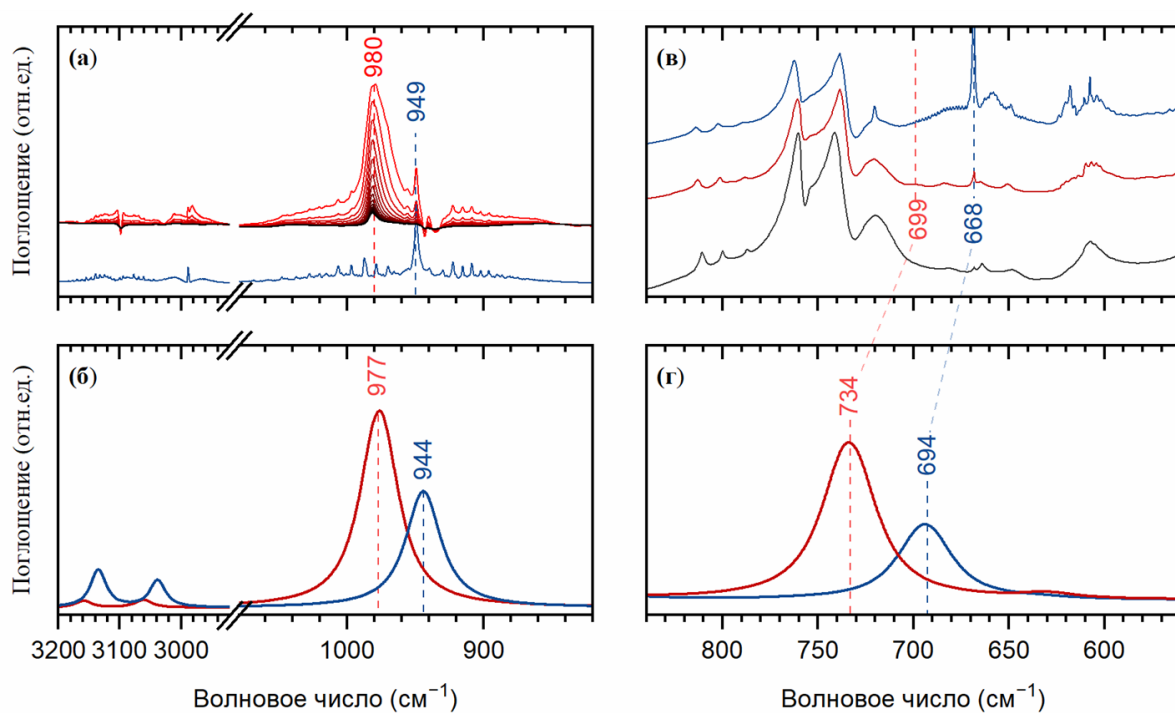


Рисунок 29 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции (а) этилена (от красного к черному) с HKUST-1 и в присутствии газообразного 1-МЦП (синий) и после 20 минутной продувки адсорбированного 1-МЦП аргоном (красный). Теоретические спектры (б) этилена и (в) 1-МЦП, адсорбированных на медных центрах HKUST-1 (красный), и в изолированном состоянии (синий) (г)

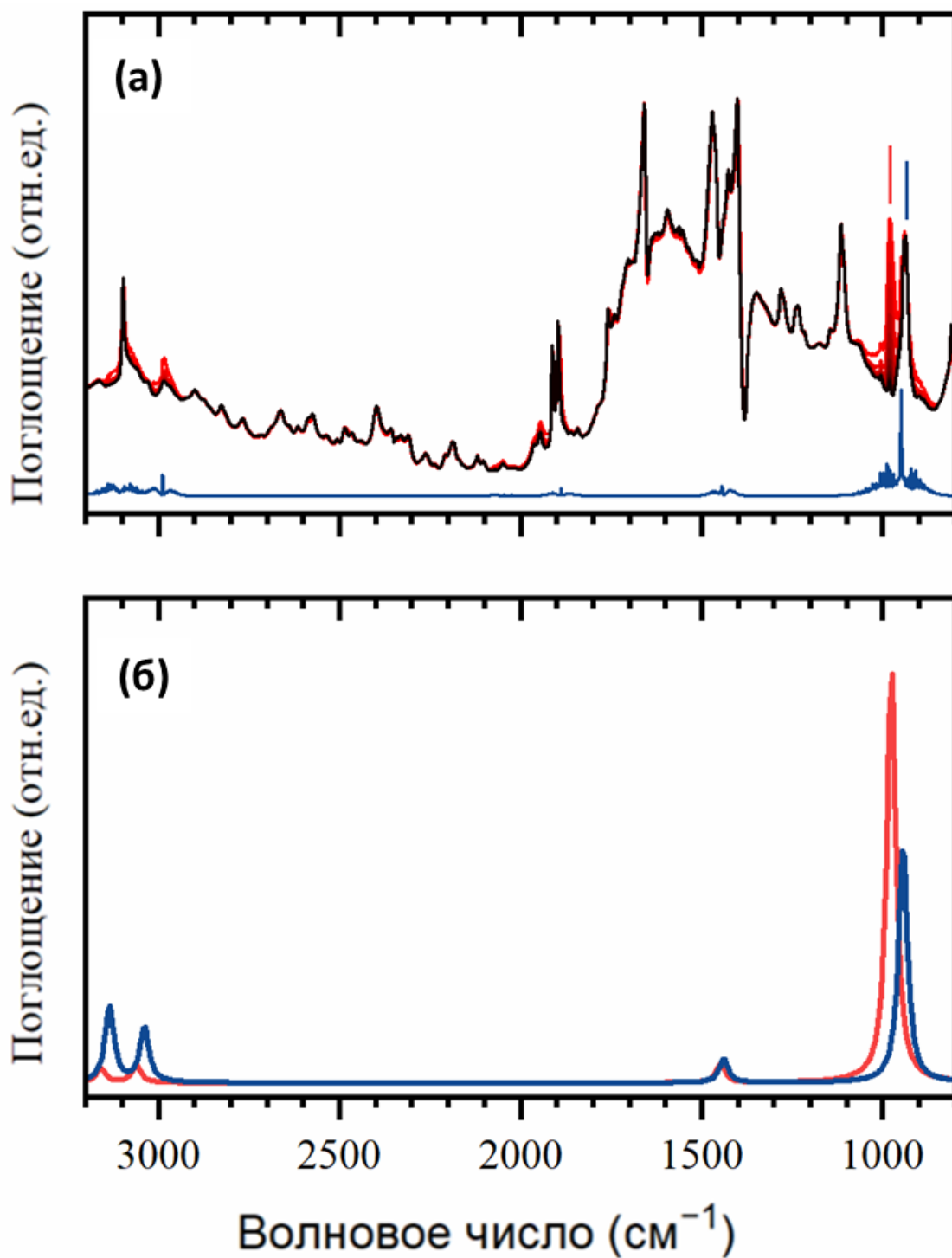


Рисунок 30 – (а) Экспериментальная серия данных DRIFTS при десорбции этилена (от красного к черному) из HKUST-1 и газовой фазы этилена (синий). (б) Теоретические спектры этилена, адсорбированного на медных центрах HKUST-1 (красный) и в изолированном состоянии (синий)

Для подтверждения этой гипотезы и интерпретации сдвига колебательной "wagging" моды C-C в сторону больших значений волнового

числа при связывании молекулы этилена с металлическими центрами МОК были проведены теоретические расчеты колебательных спектров в рамках теории функционала плотности (DFT), для предварительно оптимизированных структурных моделей связывания этилена и HKUST-1, содержащей кластеры из 58 атомов. В результате оптимизации было установлено, что при адсорбции на медных центрах этилен должен образовывать π -связь с орбиталью Cu dz^2 (Рисунок 31а). Молекула этилена ориентирована вдоль оси z, проходящей через два атома меди в вторичной строительной единице (SBU) HKUST-1 (Рисунок 32), и свободно вращается вокруг нее.

Этот вывод получил косвенное подтверждение в исследовании научной группы Афонсо [24], в котором было показано, что энергии взаимодействия этилена с материалом практически не отличаются при его расположении как в "линейной", так и в диагональной конфигурации относительно органических линкеров. Дополнительно теоретические расчёты выявили наличие отрицательной частоты, связанной с вращением молекулы этилена вокруг оси z.

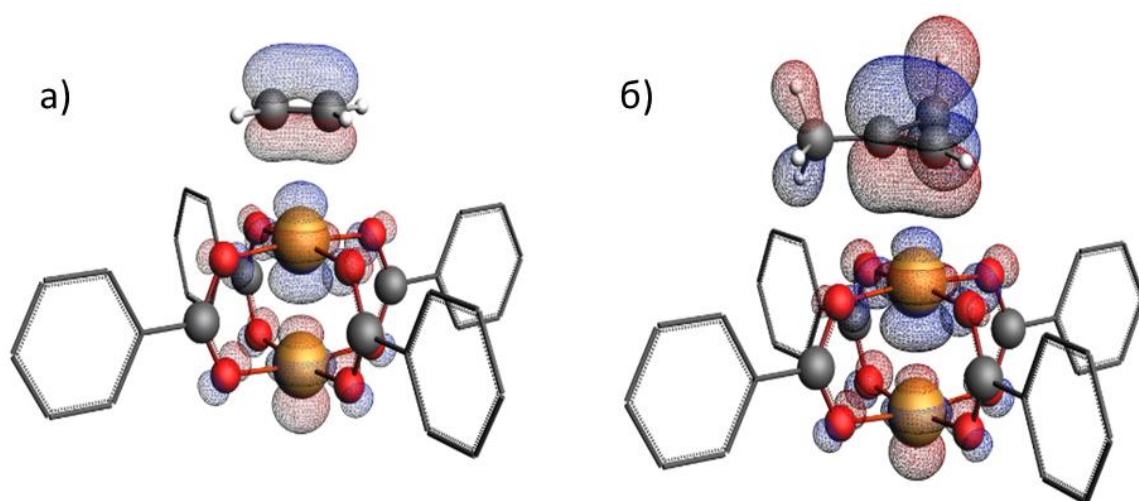


Рисунок 31 – Геометрически оптимизированная структура этилена (а) и 1-МЦП (б), адсорбированных на медном центре HKUST-1

Для теоретических колебательных (ИК) спектров полученных для модели адсорбированной молекулы этилена наблюдается как значительное увеличение относительной интенсивности колебания, так и смещение в область высоких частот этого колебания в теоретических спектрах (Рисунок 29б), в сравнении с результатами теоретического моделирования колебательного спектра для изолированной молекулы этилена, что хорошо согласуется с экспериментальными данными DRIFTS и тем самым подтверждает предложенный механизм связывания молекулы этилена с центрами меди в составе МОК НКУСТ-1.

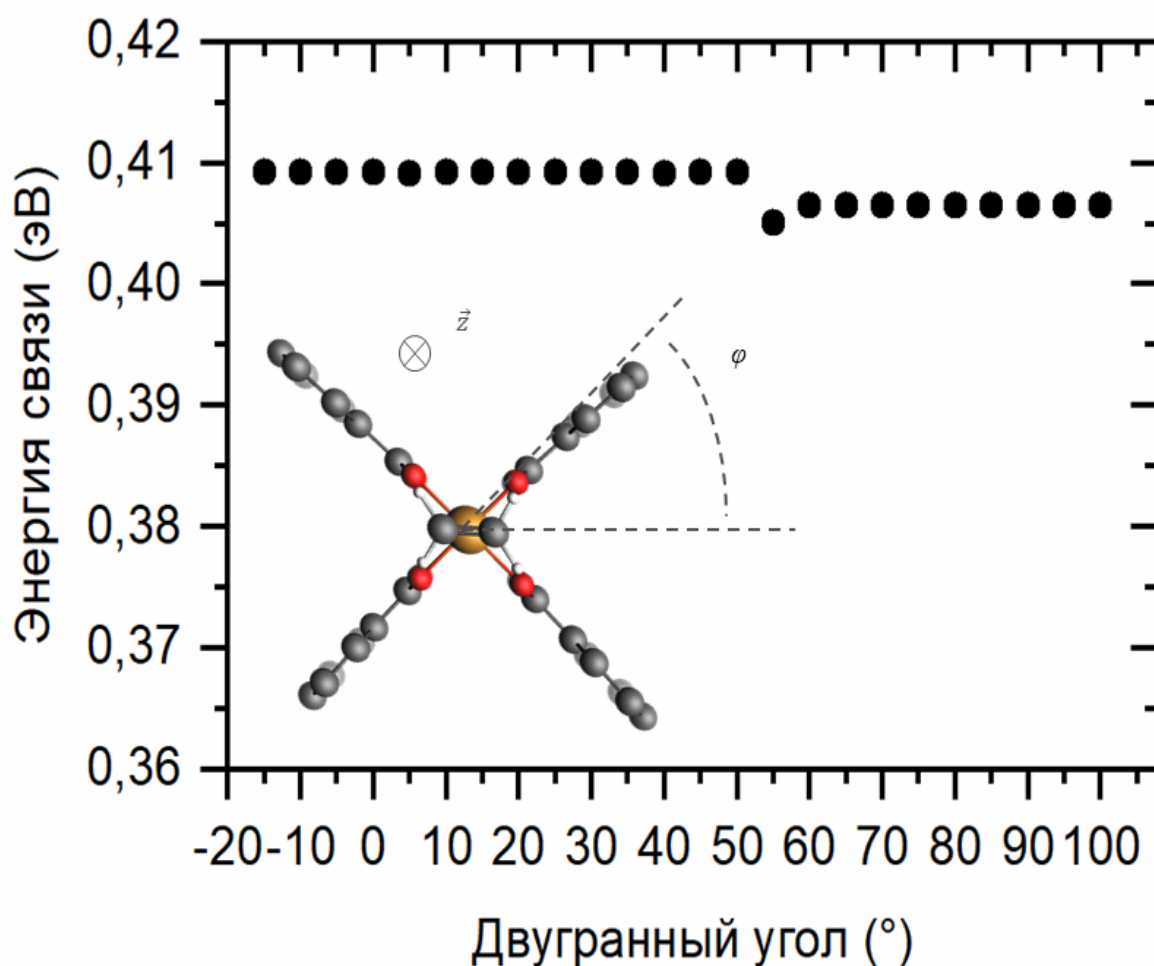


Рисунок 32 – Энергия связи этилена при вращении вдоль оси z , которая соединяет два противоположных атома Cu в металлоорганическом каркасном соединении НКУСТ-1

Для молекулы 1-метилциклопропена в газовой фазе колебательная мода C–H связана с водородом, присоединенным к двойной связи C=C, которая участвует и в связывании с медными центрами HKUST-1 и расположена на 668 см^{-1} и наблюдается в спектре, полученном в присутствии 1-МЦП (Рисунок 29в, синяя линия). Теоретические расчеты (Рисунок 31б) предполагают аналогичное π -связывание двойной связи C=C с медными центрами, как в случае с этиленом. Аналогичная «веерная» колебательная мода («wagging») в теоретическом спектре имеет слегка более высокую частоту (694 см^{-1}) по сравнению с экспериментальным значением (Рисунок 29г). Кроме того, при адсорбции 1-МЦП на HKUST-1 прогнозируется аналогичное смещение в область более высоких частот (Рисунок 29г), 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. Поскольку газ 1-МЦП получали *in situ* из-за нестабильности его структуры, его низкая концентрация и возможная конкуренция при адсорбции других продуктов реакции приводят к значительно более слабому сигналу DRIFTS по сравнению с сигналом адсорбированного этилена.

Далее были рассчитаны теоретические значения энергий связи гостевых молекул этилена, 1-метилциклопропена и воды в кластерном и периодическом подходах в программном пакете AMS и коде VASP, соответственно. Были рассмотрены случаи как зафиксированной геометрии металлоорганического каркасного соединения, так и полной геометрической оптимизации исследуемой системы. Количество адсорбированных гостевых молекул варьировалось от 1 до 2 в кластерном подходе и от 1 до 6 в коде для периодических структур.

В результате проведенных расчетов энергии связи этилена находятся в диапазоне $0.37\text{--}0.50\text{ эВ}$ и зависят от выбранной геометрической модели и способа её оптимизации (Таблицы 6 и 7). Примечательно, что полученные

значения согласуются с данными ранее проведённых теоретических исследований (Глава 3) [20, 22, 24, 119].

Таблица 6 – Энергии связи (E_{ads}) в эВ этилена, 1-МЦП и воды в HKUST-1, полученные из расчетов ADF, оптимизация структуры HKUST-1 вместе с адсорбированной молекулой или фиксации ее к структуре, полученной после релаксации чистого HKUST-1. N указывает количество адсорбированных молекул (1 или 2) на SBU

Структура	N	E_{ads} (эВ)		
		C_2H_4	1-МЦП	H_2O
Релаксация	1	0.44	0.56	0.46
всей	2	0.42	0.54	0.45
геометрии				
Релаксации	1	0.37	0.49	0.40
геометрии	2	0.41	0.53	0.44
только для				
гостевой				
молекулы				

Таблица 7 – Значения энергии связи, E_{ads} , этилена в HKUST-1, полученные в результате расчетов VASP с различным числом молекул этилена, $N(C_2H_4)$, в элементарной ячейке

$N(C_2H_4)$	E_{ads} (эВ)
1	0.48
2 (симметрично)	0.44
2 (не симметрично)	0.50
3	0.50
4	0.44
6	0.45

Максимальная энергия связи в рамках кластерного подхода составляет 0.44 эВ и достигается при адсорбции этилена на одном из двух медных центров вторичной строительной единицы SBU HKUST-1. Однако это значение может быть завышенным, поскольку полная периодическая структура материала может ограничивать подвижность атомов и, соответственно, занижать значение энергии взаимодействия. Так, при

зафиксированных атомных координатах вторичной строительной единицы SBU в положениях, соответствующих системе без адсорбированного этилена, энергия связи уменьшалась до 0.37 эВ.

В случае использования периодического подхода рассчитанные значения энергий связывания оказываются немного выше (Рисунок 33 и Таблица 7), что свидетельствует о необходимости учёта различий между двумя применяемыми моделями.

В дополнении были выполнены расчёты энергий связи для молекул 1-метилциклопропена и воды в рамках кластерного подхода. Для 1-МЦП во всех четырёх рассмотренных конфигурациях энергия связи превышает значения энергии этилена в таких же условиях на 0.12 эВ, повторяя общую тенденцию, характерную для этого типа соединений. Такое повышение энергии связывания ожидаемо для напряжённых алкенов [139], что объясняет высокую эффективность 1-МЦП как ингибитора этиленовых рецепторов в растениях — он надёжно блокирует активные медные центры, блокируя связывание этилена.

Энергия взаимодействия молекул воды также оказалась выше, чем у этилена, но ниже по сравнению с 1-МЦП. Это указывает на то, что в условиях умеренной влажности вода не способна эффективно конкурировать с молекулами 1-МЦП за открытые медные участки, что подтверждает возможность его контролируемого высвобождения при использовании МОК НКУСТ-1 в качестве контейнера для его хранения.

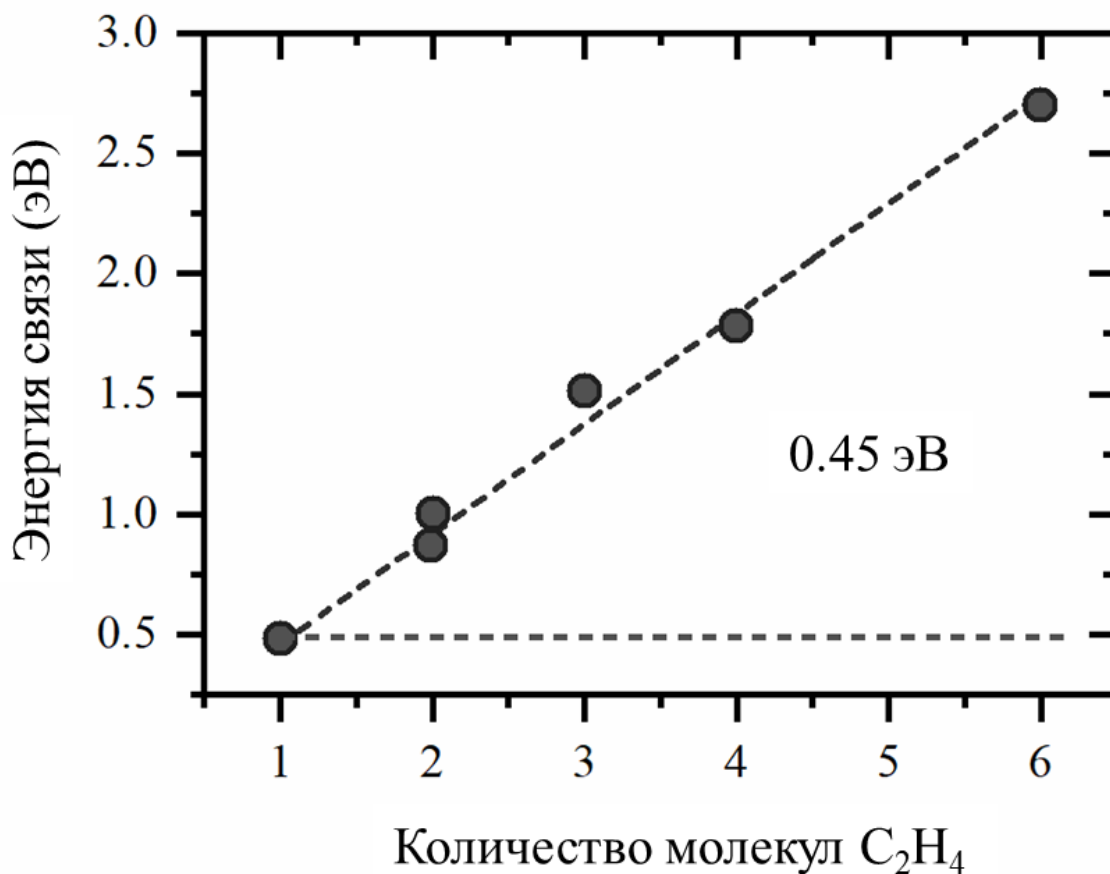


Рисунок 33 – Теоретические значения энергии связи молекул этилена в МОК НКУСТ-1 для различного количества молекул этилена, полученные из расчетов в коде VASP

Метод ИК-спектроскопии с временным разрешением предоставляет возможность экспериментальной оценки кинетики десорбции адсорбированных молекул с исследуемой поверхностью, учитывая хемосорбцию гостевых молекул на открытых металлических центрах, но не их возможное накопление внутри пор исследуемого материала.

Для этого были проведены дополнительные эксперименты по адсорбции и десорбции этилена с открытых медных центров МОК НКУСТ-1 при температурах 30, 60 и 90 °С. Полученные DRIFTS с временным разрешением были использованы для экспериментальной оценки кинетики десорбции этилена с МОК НКУСТ-1. Количественный уровень адсорбированного этилена предполагалось определять по интенсивности пика на 980 см⁻¹. Однако как газовая фаза этилена, так и сам МОК НКУСТ-1 имеют собственные

колебания вблизи исследуемого пика. Поэтому для разделения спектральных вкладов газообразного этилена, МОК НКУСТ-1 и этилена, адсорбированного на нем, был применен метод разрешения многомерных кривых (MCR) [140]. Этот хемометрический метод позволил получить спектры чистых компонент и их концентрационные профили (Рисунки 34 и 35). Как видно из полученных данных, кинетика процесса, связанного с адсорбированным этиленом (красные линии на рисунке 35а-в), существенно зависит от температуры.

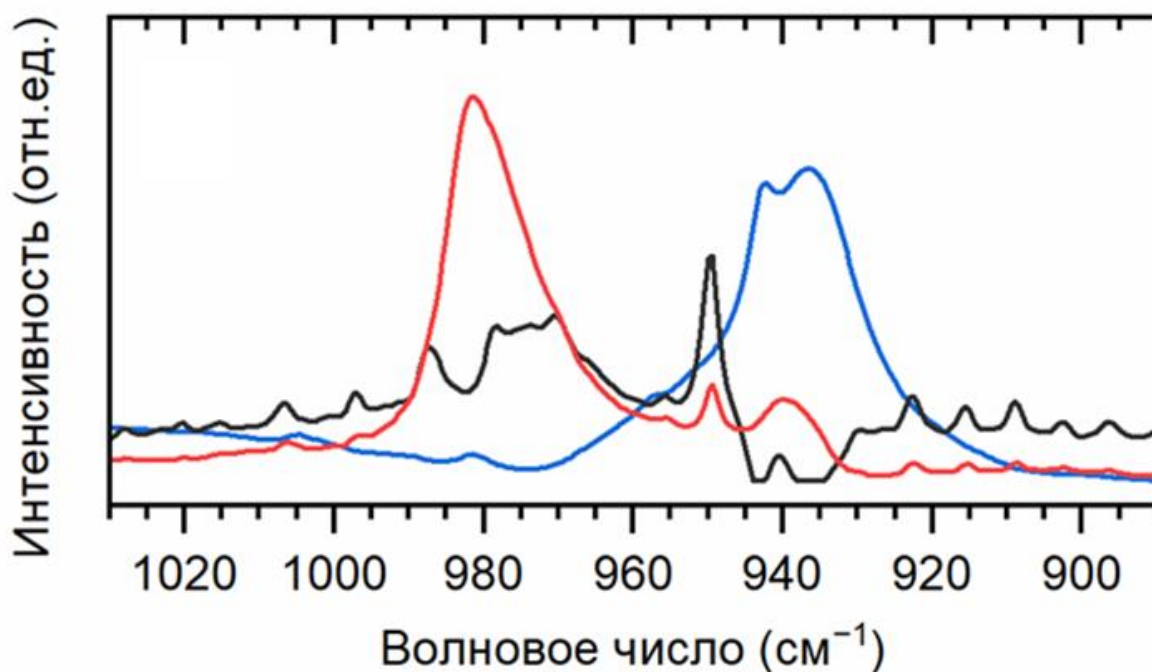


Рисунок 34 – ИК-спектры чистых компонент, полученные в результате анализа методом разрешения многомерных кривых (MCR), соответствующие газообразному C₂H₄ (чёрный), адсорбированному C₂H₄ (красный) и МОК НКУСТ-1 (синий)

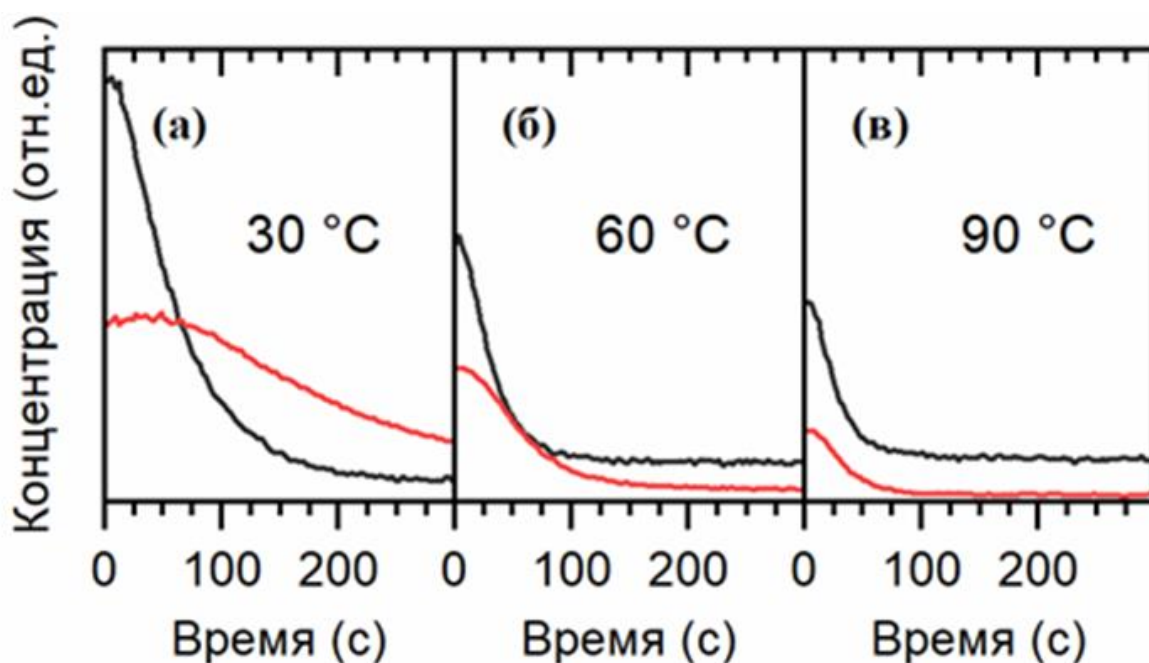


Рисунок 35 – Относительные концентрации чистых компонент при 30, 60 и 90 °С в зависимости от времени при продувке измерительной ячейки аргоном (а), (б) и (в) соответственно

Концентрационные профили адсорбированного этилена при различных температурах аппроксимировались экспоненциальной функцией для оценки скорости десорбции, которая затем использовалась для определения энергии связи этилена с помощью уравнения Аррениуса. Экспериментальное значение энергии связи этилена с медными центрами МОК НКUST-1 составило 0,28 эВ, что ниже теоретической оценки и может быть связано с основными ограничениями подхода DFT и диффузионными факторами, ограничивающими удаление этилена из пор МОК и экспериментальной линии.

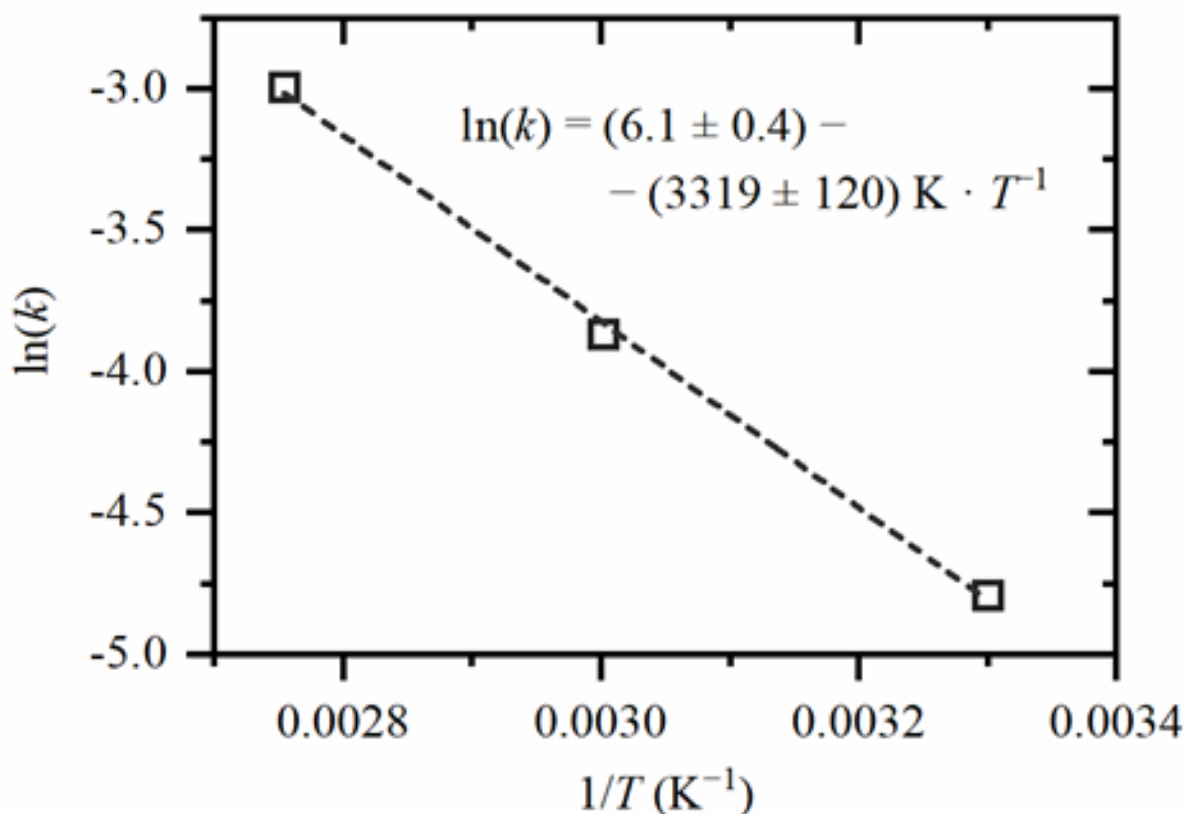


Рисунок 36 – Константа скорости десорбции этилена с медных центров МОК HKUST-1 в координатах Аррениуса

Таким образом, в вышеописанной части работы было исследовано строение адсорбционных центров этилена и 1-метилциклопропена в пористом металлоорганическом каркасном соединении топологии HKUST-1, а также его локальное электронное окружение в процессе адсорбции. В данной работе впервые были получены спектроскопические доказательства трёхмерной структуры связывания этилена и 1-метилциклопропена с открытыми медными центрами в МОК HKUST-1, которые были подтверждены хорошим соответствием между экспериментальными ИК-спектрами и теоретически рассчитанными колебательными спектрами. Было, установлено, что углеводородные гостевые молекулы этилена и 1-метилциклопропена при адсорбции на медных центрах МОК HKUST-1 образуют ковалентную π -связь с d_{z^2} орбиталью меди. Кроме того, DRIFTS-спектроскопия с временным разрешением в сочетании с передовым аналитическим методом MCR позволили выборочно определить энергию связи хемосорбированного

этилена, которая составила 0.28 эВ. Такая предложенная методология может быть расширена для изучения процессов адсорбции и десорбции этилена и/или 1-МЦП в других пористых материалах таких как металлоорганические каркасные соединения с открытыми металлическими центрами для поиска наиболее эффективного материала, имеющего прямое практическое применение в технологиях продления свежести овощей и фруктов.

5 Исследование процессов сорбции этилена и 1-МЦП в МОК структурах типа Cu-CPO-27 и Co-FA

На основании данных, полученных в предыдущей главе, было установлено, что металлоорганическое каркасное соединение HKUST-1, содержащее медные центры, характеризуется высокой степенью связывания с молекулами 1-метилциклопропена. Это условие накладывает ограничение на эффективность его использования в практическом применении долговременной консервации сельскохозяйственной продукции. В связи с этим в данной главе диссертационной работы представлены результаты экспериментального исследования альтернативных представителей семейства металлоорганических каркасов, в первую очередь Cu-CPO-27 (MOF-74-Cu), который, подобно HKUST-1, содержит открытые ненасыщенные координационные сферы атомов меди, а также Co-FA или $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ — материал на основе кобальта и муравьиной кислоты, на предмет адсорбции/десорбции молекул этилена и 1-метилциклопропена. В дополнение приведена разработка и оптимизация трёх различных методик синтеза, вышеуказанных металлоорганических каркасных соединений, направленная на их практическое применение — в частности, на масштабируемое и ускоренное получение порошкообразных образцов для использования в технологиях сохранения свежести овощей и фруктов. Для достижения поставленных задач был произведен перенос классической сольвотермальной методики синтеза на методики как с применением микроволнового излучения, так и микрофлюидной системы, а также применены спектральные методики, а именно ИК-спектроскопия и масс-спектроскопия в режиме *in situ*, для анализа процессов сорбции этилена и 1-метилциклопропена в исследуемых пористых структурах.

К числу классических методов синтеза большинства металлоорганических каркасных структур, включая представителей семейства CPO-27 (MOF-74), относятся гидротермальный, механохимический и

электрохимический подходы [141-143]. Также в качестве альтернативных способов применяются сонохимические и микроволновые методы [144]. Однако все указанные выше методики требуют больших временных затрат и сталкиваются с ограничениями при увеличении масштаба производства продукта реакции. Поэтому в рамках данного исследования основным методом для разработки новых, потенциально масштабируемых подходов к синтезу МОК Cu-CPO-27 с использованием микроволновой и микрофлюидной технологий был выбран традиционный сольвотермальный метод.

В каждом подходе использовался один и тот же раствор, содержащий смесь источника ионов меди и органического линкера в мольном соотношении 1:2, растворенные в ДМФА (диметилформамиде) и источнике гидроксогруппы OH^- в виде изопропилового спирта. Затем в случае гидротермального синтеза раствор помещали в печь и нагревали в автоклаве в течение 24 часов, как указано в литературе [145]. Однако причина выбора такого длительного временного интервала не была объяснена, хотя другое исследование показало, что для формирования структуры МОК MOF-74 достаточно всего 5 минут механоактивации [142]. Поэтому перед перенесением сольвотермального способа синтеза на микроволновую и микрофлюидную методики необходимо было определить временные границы, характеризующие процессы формирования МОК структуры в гидротермальных условиях.

Для этого был проведен скрининг начального момента времени кристаллизации и температуры реакции. Синтез осуществлялся при 80 °С, 90 °С, 100 °С, 105 °С в течение 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18 и 24 часов. Согласно визуальным наблюдениям и данным рентгеновской дифракции, формирование кристаллической фазы начинается через 3 часа после размещения раствора в печи при 100 °С (Рисунки 37-41 и Таблица 8).

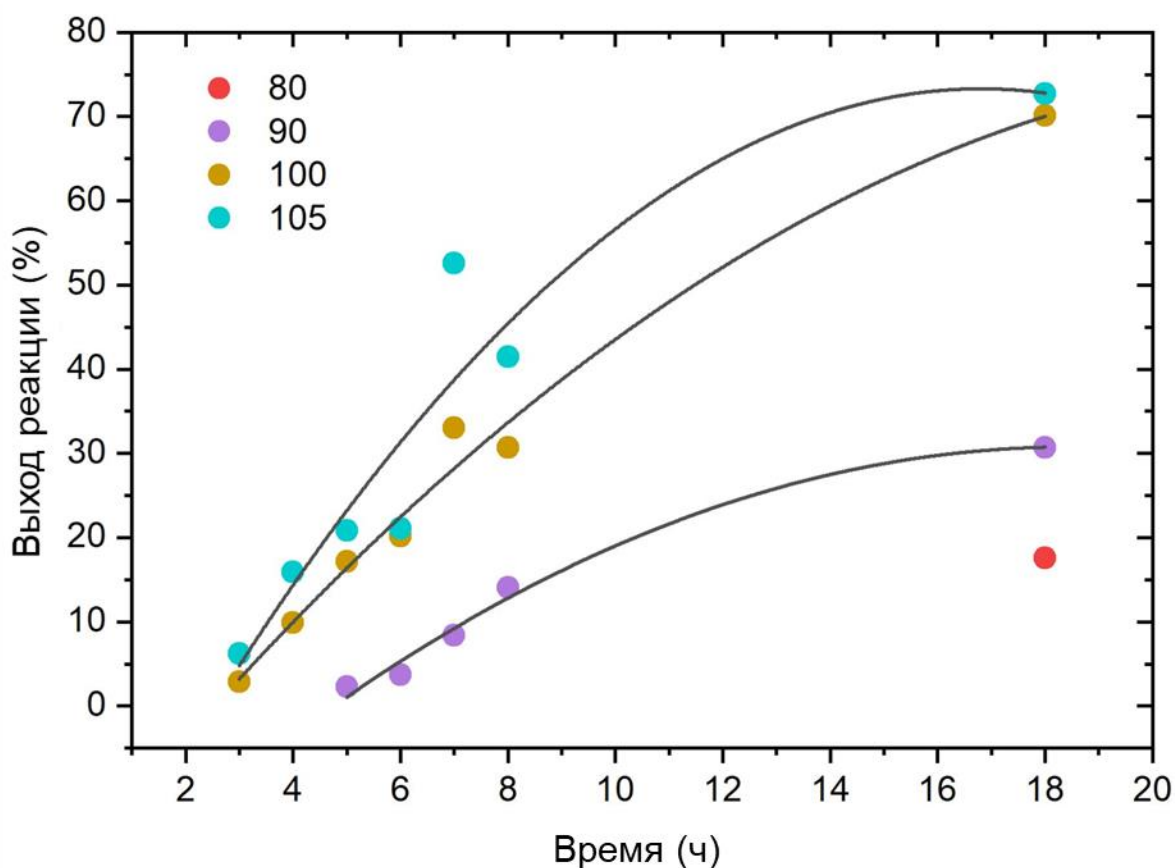


Рисунок 37 – Зависимость выхода реакции от температуры и времени синтеза МОК Cu-CPO-27 при сольвотермальной методике

Таблица 8 – Выход реакции МОК Cu-CPO-27 в зависимости от времени и температуры синтеза при классическом сольвотермальном методе

Температура (°C)	Время (ч)						
	3	4	5	6	7	8	18
80	-	-	-	-	-	-	17.6%
90	-	-	2.3%	3.7%	8.4%	14.08%	30.7%
100	2.9%	9.9%	17.2%	20.2%	33%	30.7%	70.1%
105	6.2%	15.9%	20.8%	21.05%	52.6%	41.5%	72.7%

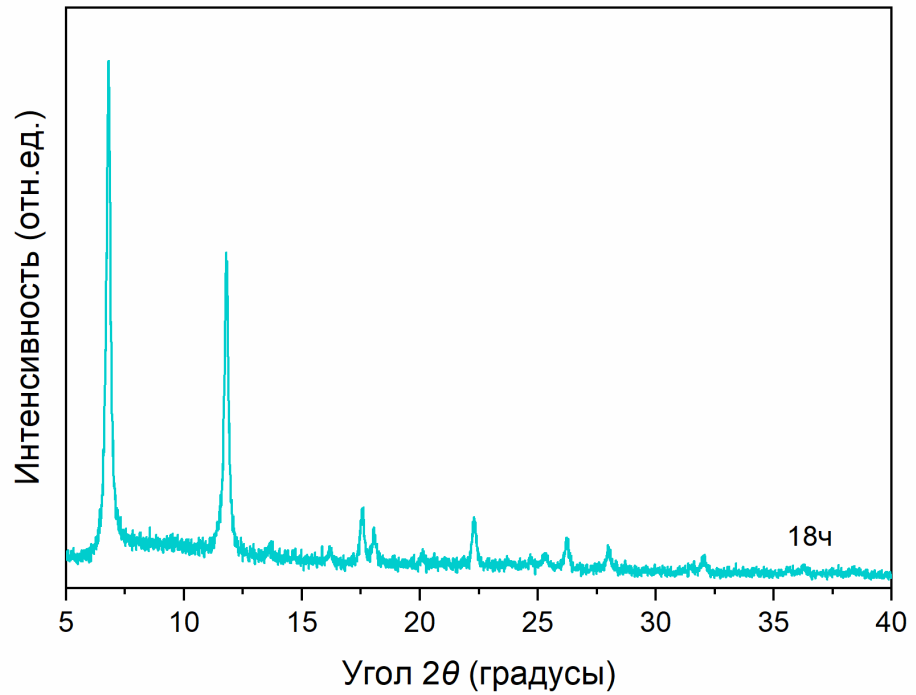


Рисунок 38 – Дифракционные картины МОК Cu-CPO-27, полученного гидротермальным методом синтеза, в зависимости от времени реакции при 80 °С

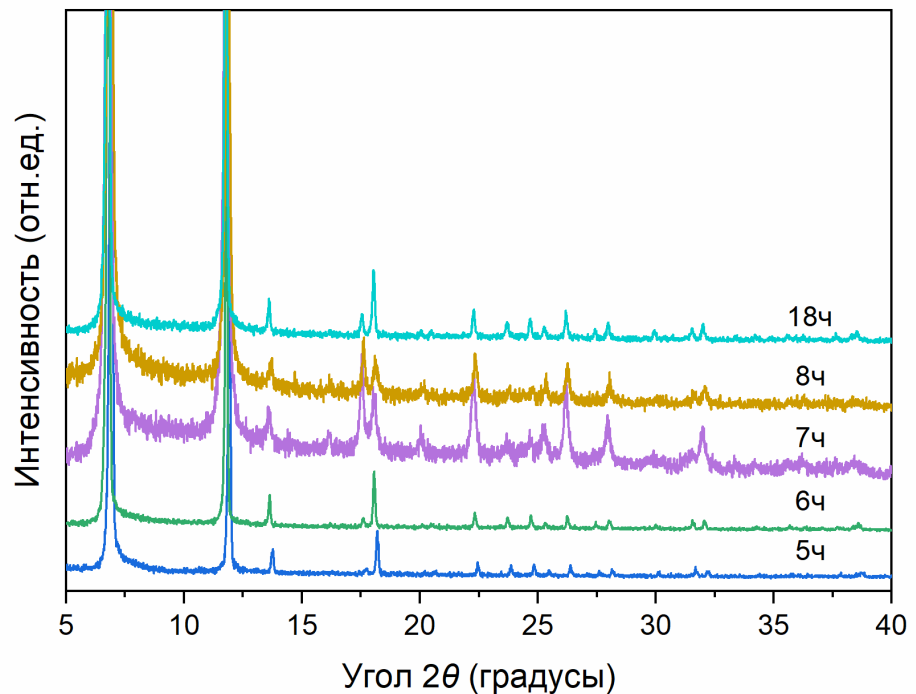


Рисунок 39 – Дифракционные картины МОК Cu-CPO-27, полученного гидротермальным методом синтеза, в зависимости от времени реакции при 90 °С

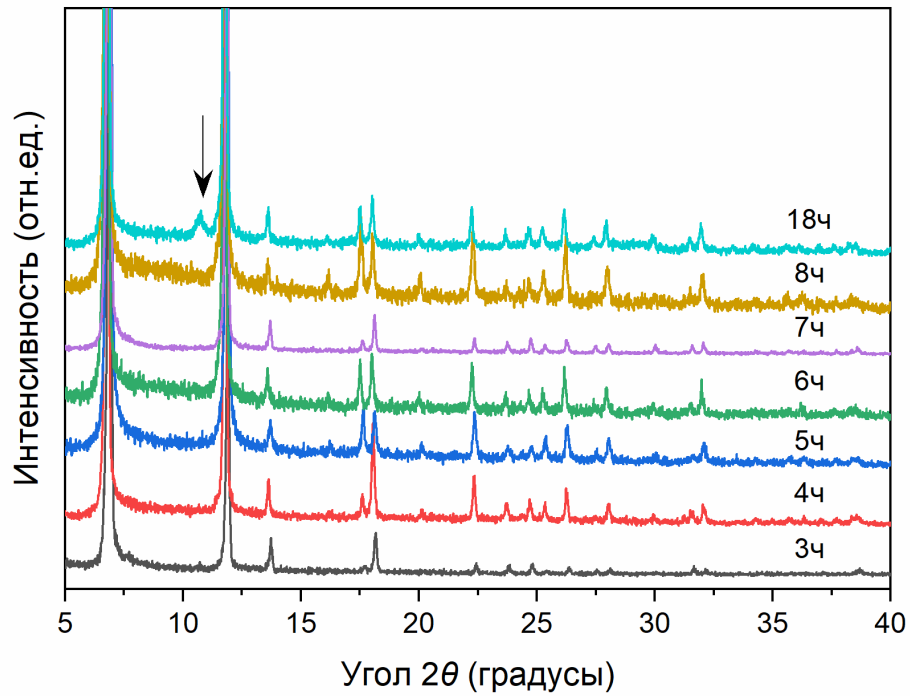


Рисунок 40 – Дифракционные картины МОК Cu-CPO-27, полученного гидротермальным методом синтеза, в зависимости от времени реакции при 100 °С

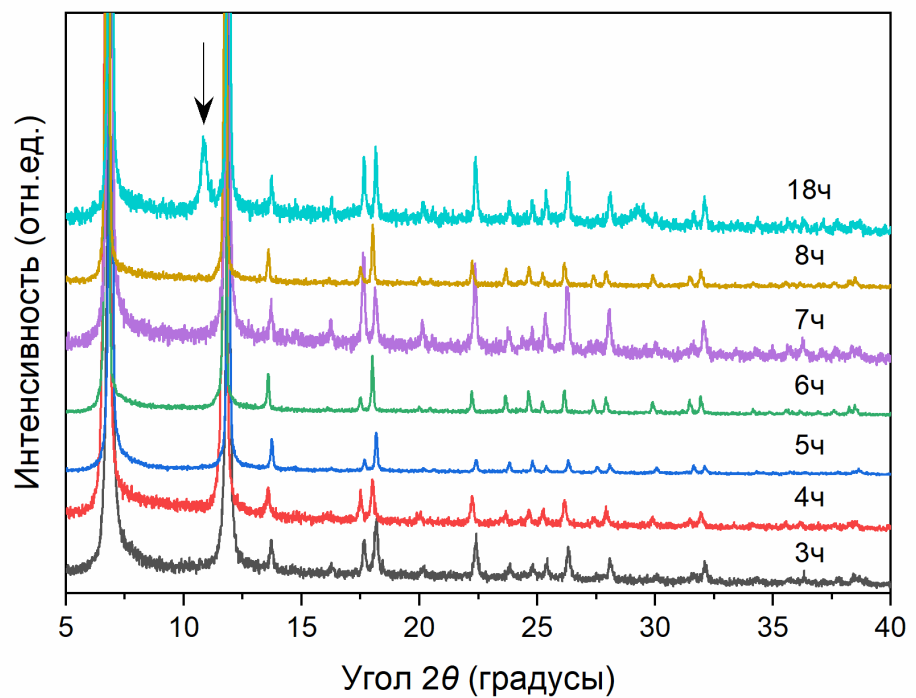


Рисунок 41 – Дифракционная картина МОК Cu-CPO-27, полученного гидротермальным методом синтеза в течение 18 ч при 105 °С

Однако после фильтрации и сушки выход реакции составил 2,9%, что крайне мало для проведения *ex situ* характеристики полученного материала и его возможного дальнейшего применения. Согласно уравнению Аррениуса, увеличение времени реакции приводит к увеличению выхода реакции. Так увеличение времени синтеза до 7 часов при температуре 105 °С позволило достичь максимального выхода, который составил 53% (Таблица 8), что соответствует выходу реакции изоструктурных МОК, приведенных в литературе, для Zn-CPO-27 (82%), Co-CPO-27 (55%), Fe-MOF-74 (58%) и Cu-CPO-27 (47%) [146-148]. Однако стоит отметить, что более продолжительное воздействие (16 часов и более) при повышенных температур (выше 105 °С) приводят к образованию вторичной фазы (Рисунки 40-41 и Таблица 8, красные значения), что подтверждает необходимость минимизации времени теплового воздействия.

Далее для сокращения времени синтеза и сохранения высокого выхода реакции был проведен перенос методики синтеза МОК Cu-CPO-27 на микроволновый способ, который ранее не был упомянут в литературных источниках. Применение микроволнового излучения позволяет значительно сократить время, необходимое для проведения синтеза, поскольку обеспечивает более быстрый и управляемый нагрев, что способствует ускорению кинетики реакции, а также улучшить свойства материала.

При попытке провести синтез при температуре гидротермальной методики (100 °С) и сокращении времени реакции в шесть раз (30 мин) был получен осадок, цвет которого не соответствовал цвету образца, полученного гидротермальным методом, а данные XRD показали низкую кристалличность. Возможно, быстрый нагрев и распределение энергии, обеспечиваемые микроволновым излучением, приводят к неполному формированию структуры МОК. При сокращении времени вдвое (90 мин) наблюдались только первые два характерных пика структуры МОК CPO-27. Материал, синтезированный при 115 °С за 30 минут, показывает более широкие пики и меньшую интенсивность, что указывает на более низкую кристалличность и,

возможно, наличие аморфных фаз в синтезированном материале. Таким образом, оказывается, что короткий, но мгновенный нагрев реакционной смеси недостаточен для получения достаточного количества СРО-27 (115 °С; 30 мин; выход ~11%). Увеличение температуры реакции не приводит к формированию желаемых частиц, однако XRD анализ показал, что материал, синтезированный при 80 °С в течение 2 часов (выход 47,6 %), демонстрирует более выраженные и узкие дифракционные максимумы, что свидетельствует о большей кристалличности и меньшей дефектности структуры полученного образца (Рисунок 42 и Таблица 9).

Таким образом микроволновый синтез при 80 °С оказался оптимальным при времени реакции 120 минут. Более длительное время и повышенные температуры приводили к образованию вторичной фазы, тогда как более короткое время и пониженная температура резко снижали количество образующегося осадка. Примечательно, что в условиях классического гидротермального синтеза при этой же температуре в течение 24 часов осадок не образовывался вообще. Сопоставимый выход реакции был получен при 105 °С и времени реакции 7 часов. В связи с этим применение микроволнового излучения позволяет сократить как время реакции, так и требуемую температуру для получения МОК Cu-СРО-27.

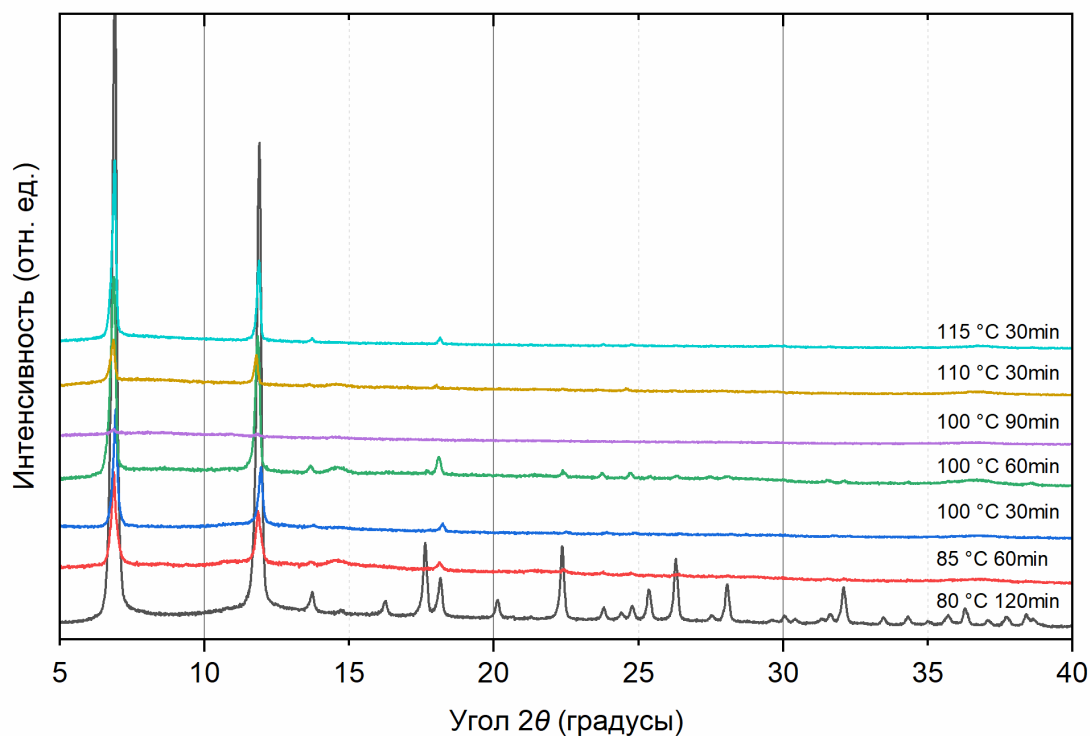


Рисунок 42 – Дифракционные картины наиболее удачных МОК Cu-CPO-27, полученных микроволновым синтезом, в зависимости от времени и температуры реакции

Таблица 9 – Выход реакции МОК Cu-CPO-27 в зависимости от времени и температуры синтеза при использовании микроволнового излучения (красным цветом обозначены образцы с наличием второй фазы)

Температура (°C)	Время (мин)			
	30	60	90	120
80	-	-	11.4	47.6
85	-	11.9	23.2	31.7
90	5.6	14.7	42.1	39.6
95	14.7	13.3	23.7	27.4
100	18.9	16.2	17.4	-
105	17.2	18.5	21.3	-
110	13.5	-	-	-
115	10.6	8.6	-	-

На следующем этапе традиционный гидротермальный синтез МОК Cu-CPO-27 был перенесен на микрофлюидную методику. Благодаря применению микрофлюидных установок можно создавать стабильные и точно контролируемые условия реакции, которые позволяют минимизировать проблемы массо- и теплопередачи [149]. Такие системы обеспечивают точное управление скоростью подачи реагентов, температурным режимом и условиями смешивания, снижая влияние человеческого фактора на качество и точность получаемых соединений.

Поскольку процесс синтеза МОК CPO-27 включает формирование кристаллитов, способ смешивания растворов может существенно влиять на их равномерное распределение. В связи с этим синтез Cu-CPO27 проводили как в режиме однофазного непрерывного потока, так и в условиях сегментированного капельного потока. В первом случае было отмечено значительное образование осадка на стенках ПТФЭ-трубки, что приводило либо к закупорке трубки, либо к существенному снижению выхода целевого продукта Cu-CPO27. Во втором случае применялся сегментированный капельный поток газ/жидкость под давлением, который позволил достичь более эффективного смешивания реагентов и работать при повышенных температурах, что, в свою очередь, сократило время синтеза и дало возможность детально исследовать время, необходимое для завершения роста кристаллов.

При оптимизации методики было установлено, что проведение реакции в трубке диаметром в один миллиметр не позволяет достичь высокого выхода МОК Cu-CPO27 (составляющего около 5%) из-за ограничений, связанных с использованием ПТФЭ-трубки при повышенных температурах. Разработанная и предложенная система позволила увеличить выход реакции до 11% за время реакции 1,2 минуты при температуре 150 °C (Рисунок 43).

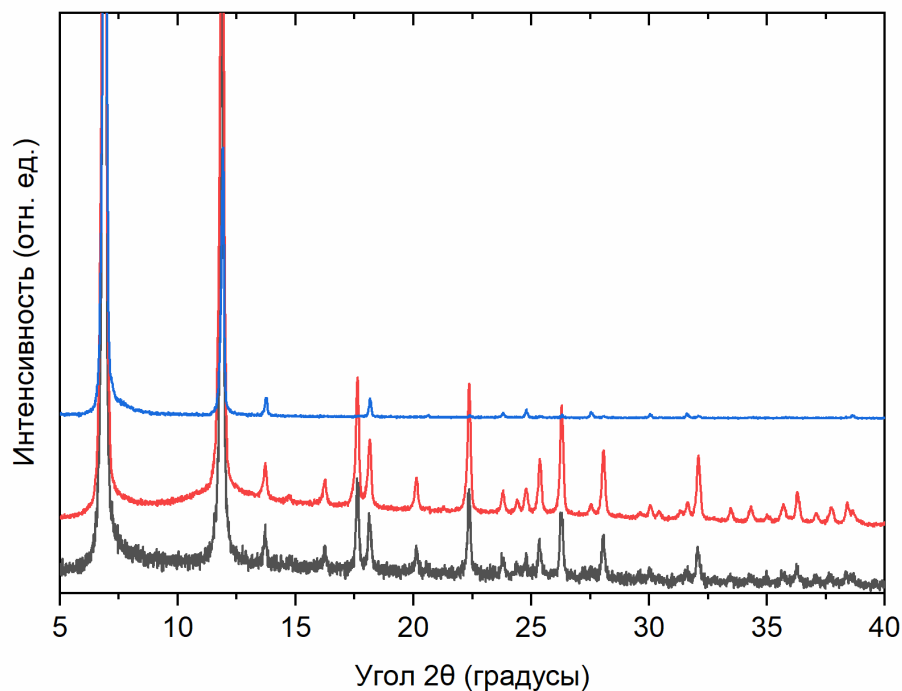


Рисунок 43 – Дифракционные картины МОК Cu-CPO-27, полученного гидротермальным методом за 7ч при 105 °С (черная линия), с помощью микроволнового излучения за 2ч при 80 °С (красная линия) и с применением микрофлюидного капельного способа за 1.2 мин при 150 °С (синяя линия)

По результатам *in situ* DRIFTS эксперимента по адсорбции этилена на синтезированном МОК Cu-CPO-27 при комнатной температуре было установлено, что этилен не образует прочных хемисорбированных связей с открытыми металлическими центрами Cu-CPO-27, а колебания газовой фазы легко удаляются продувкой инертным газом (в течение 11 минут) и дальнейшей процедуры вакуумирования измерительной ячейки в составе газовой линии (в течение 14 минут), чему свидетельствует разностный спектр (Рисунок 44). Однако исследуемый материал содержит открытые доступные металлические центры, что подтверждается *in situ* DRIFTS данными по адсорбции монооксида углерода как молекулы-пробы как при комнатной температуре, так и при -142 °С.

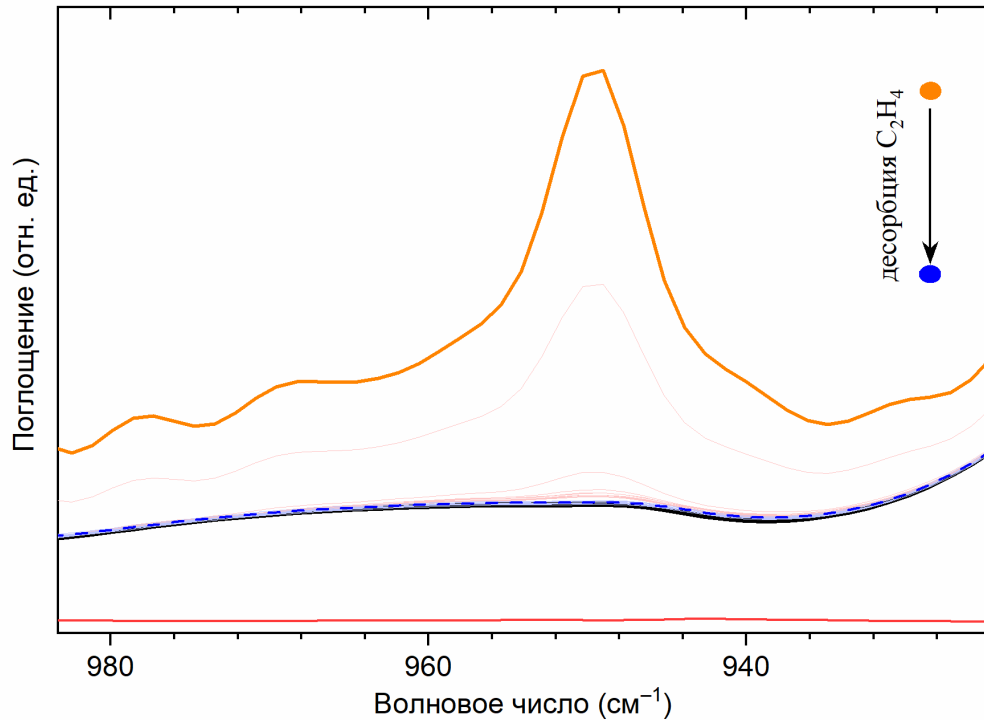


Рисунок 44 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции этилена (от оранжевого к синему) с Cu-CPO-27 и в дегидратированном состоянии (черная линия) при 30 °С. Красным цветом обозначен разностный спектр до адсорбции и после десорбции этилена

На рисунке 45 наблюдается отчетливый пик адсорбированного CO на частоте 2120 см^{-1} , который сдвинут относительно газовой фазы CO в сторону больших частот на 8 см^{-1} и который сохраняет свое положение и интенсивность после процедуры откачки газа из газовой линии и ячейки в течение 15 минут.

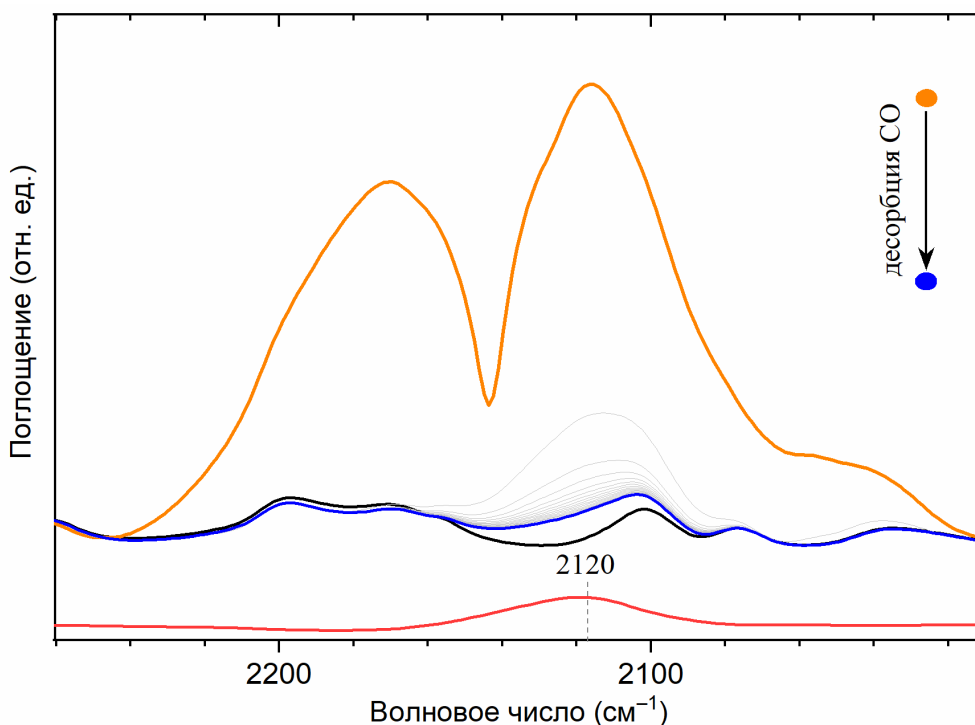


Рисунок 45 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции CO (от оранжевого к синему) с Cu-CPO-27 и в дегидратированном состоянии (черная линия) при 30 °С. Красным цветом обозначен разностный спектр до адсорбции и после десорбции этилена

Аналогично, на рисунке 46 при низкой температуре хорошо заметен пик на частоте 2117 см^{-1} , соответствующий адсорбированному CO на медных центрах Cu-CPO-27. Этот пик смещён относительно частоты газовой фазы CO в область более высоких частот на 3 см^{-1} и сохраняет своё положение даже после длительного вакуумирования (30 минут). Таким образом, металлоорганическое каркасное соединение Cu-CPO-27 демонстрирует доступность открытых медных центров, способных к хемосорбции молекул с высокой селективностью — молекул-пробы CO, однако взаимодействие с молекулами этилена в отсутствии конкурирующих молекул не наблюдается.

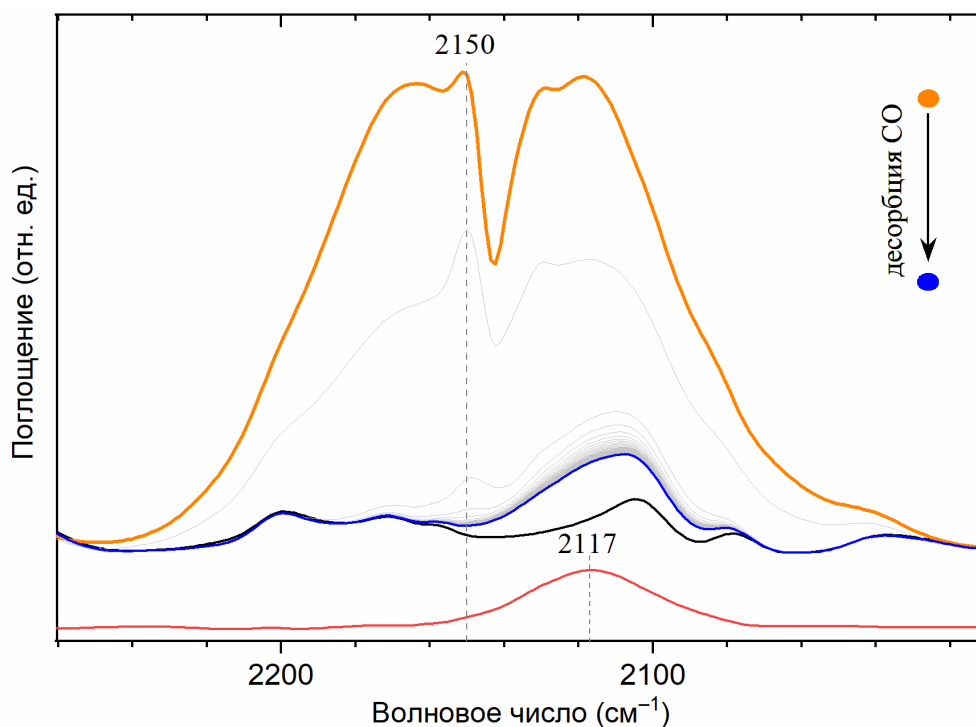


Рисунок 46 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции CO (от оранжевого к синему) с Cu-CPO-27 и в дегидратированном состоянии (черная линия) при $-142\text{ }^{\circ}\text{C}$. Красным цветом обозначен разностный спектр до адсорбции и после десорбции этилена

Поэтому на следующем этапе исследования по поиску наиболее эффективного напористого материала для технологии продления свежести сельскохозяйственной продукции проводилось *in situ* ИК-исследование адсорбции/десорбции этилена и 1-МЦП в структуре еще одного металлоорганического каркасного соединения семейства M-FA. МОК $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ или Co-FA – пористая структура на основе кобальта и муравьиной кислоты, синтез которой легко масштабировать благодаря простоте методики синтеза, а также благодаря доступности и низкой стоимости исходных реактивов. Выбор данного материала был обусловлен его высокими адсорбционными свойствами, обеспечивающими свободное прохождение молекул адсорбата, что было продемонстрировано в экспериментах по адсорбции изобутилена – молекулы пробы для молекулы 1-метилциклопропена [90].

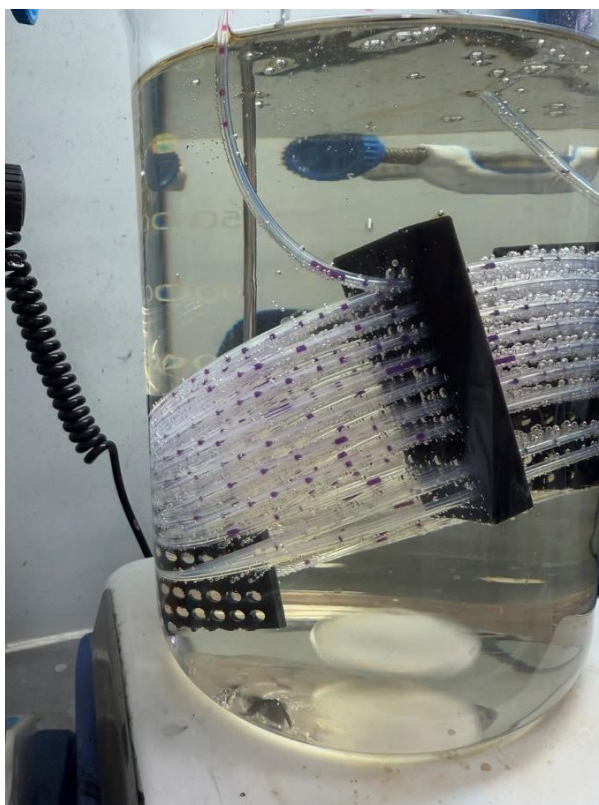


Рисунок 47 – Капельный синтез МОК Со-ФА в микрофлюидной установке

По вышеописанному примеру с МОК Cu-CPO-27 переход от классической методики синтеза в автоклаве к ускоренному и масштабируемому получению МОК Со-ФА осуществлялся благодаря микрофлюидной установке. Разработка и отладка микрофлюидного капельного синтеза осуществлялась с использованием одного микрофлюидного чипа и двух шприцевых автоматических насосов. Получение капельного синтеза было достигнуто благодаря использованию контролируемого давления в системе и в качестве промежуточной субстанции – инертного газа (Аргон). В ходе оптимизации методики были выбраны следующие параметры: давление 3.15 бар, 20 метров реактора, 120 градус, поток Аргона 5мл/мин, скорость выдавливания реактивов – 5 мкл/сек. Была выбрана ПТФЭ-трубка с большим диаметром (1,6 мм), что позволило исключить ее забивание из-за образования кристаллитов на ее стенках

(Рисунок 47). Все выбранные параметры позволили сократить время реакции до 15 минут вместо 24 ч, приведенных в литературе для классической методики синтеза [25]. Данные рентгеновской порошковой дифракции подтвердили структуру полученного образца (Рисунок 48).

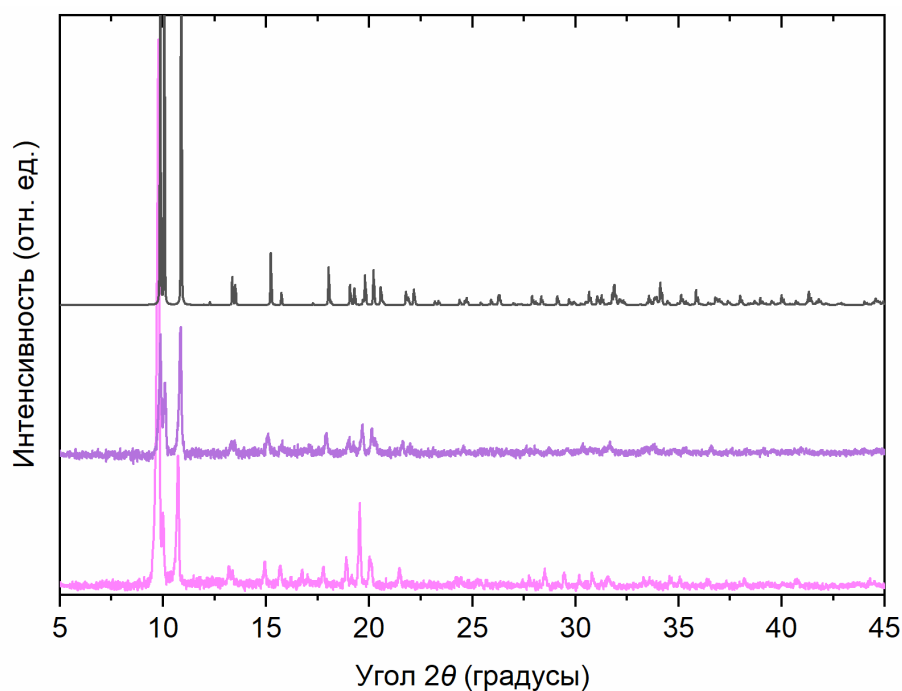


Рисунок 48 – Дифракционные картины для МОК Со-ФА, полученного классическим методом (розовая линия), в микрофлюидной капельной установке (фиолетовая линия) и теоретические данные (черная линия)

Далее по результатам *in situ* DRIFTS эксперимента было установлено, что при комнатной температуре, выбор которой обусловлен дальнейшим применением материала, процесс адсорбции этилена на металлических центрах Со-ФА соответствует физисорбции, что подтверждается частичной десорбцией этилена при продувке инертным газом в течение 20 минут и полной десорбции дальнейшем вакуумировании в течение последующих 3 минут (Рисунок 49).

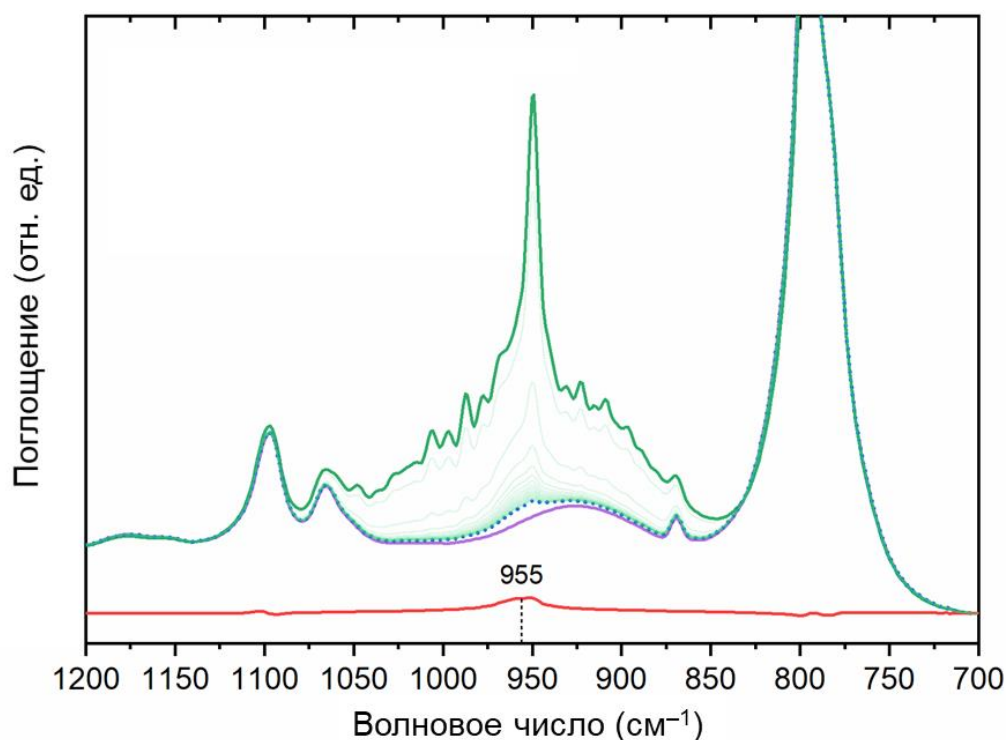


Рисунок 49 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции этилена со структуры МОК Со-ФА (от зеленого к синему) и в дегидратированном состоянии (фиолетовая линия) при комнатной температуре. Красным цветом обозначен разностный спектр до адсорбции и после десорбции этилена

Однако в *in situ* эксперименте по адсорбции 1-МЦП наблюдаются пики на 929 см^{-1} и 1024 см^{-1} , относящиеся к «wagging» и «stretching» колебаниям молекулы 1-МЦП, адсорбированной в структуре МОК Со-ФА, соответственно. Первое колебание сдвинуто в область более высоких частот по сравнению с аналогичным колебанием газообразного 1-МЦП (919 см^{-1}) и второе сдвинуто в область более низких – (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 вклад от разностного пика (Рисунок 50). Что позволяет утверждать об адсорбции 1-МЦП в пористо структуре МОК Со-ФА.

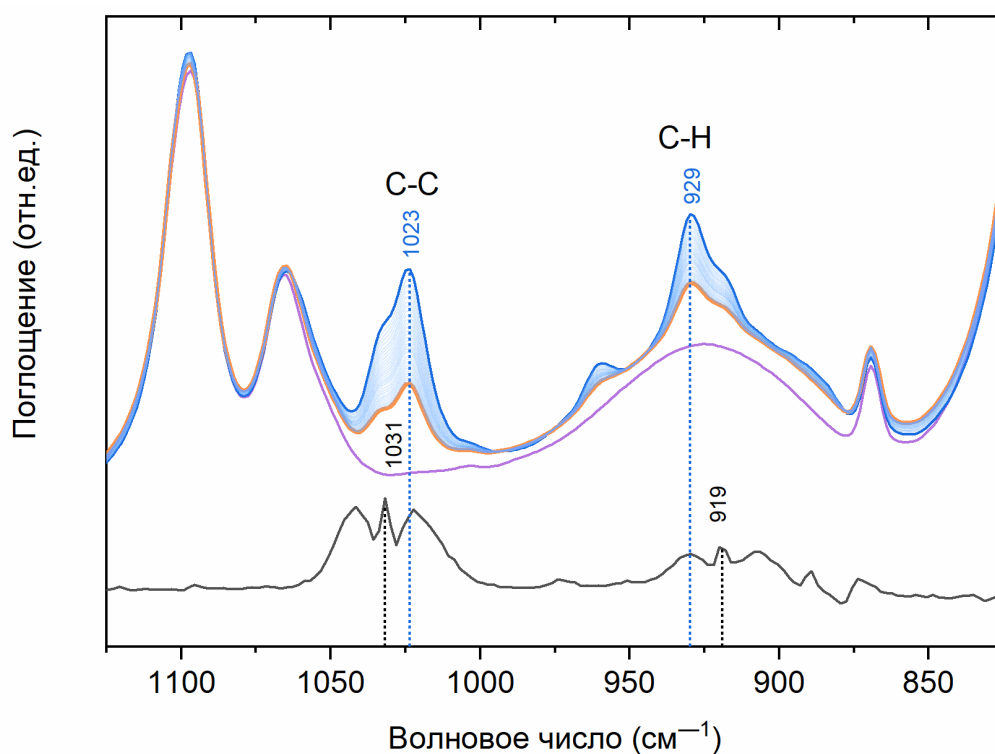


Рисунок 50 – Экспериментальные спектры DRIFTS при десорбции 1-МЦП со структуры МОК Со-ФА (от голубого к оранжевому) и в дегидратированном состоянии (фиолетовая линия) при комнатной температуре. Черный цвет соответствует газовой фазе 1-МЦП

Следующим подтверждением утверждения являются эксперименты по циклическому применению данного МОК при адсорбции/десорбции молекул 1-МЦП. По данным масс-спектропии было установлено, что процесс десорбции запускается при температуре порядка 55 градусов. 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 Со-ФА (Рисунок 51).

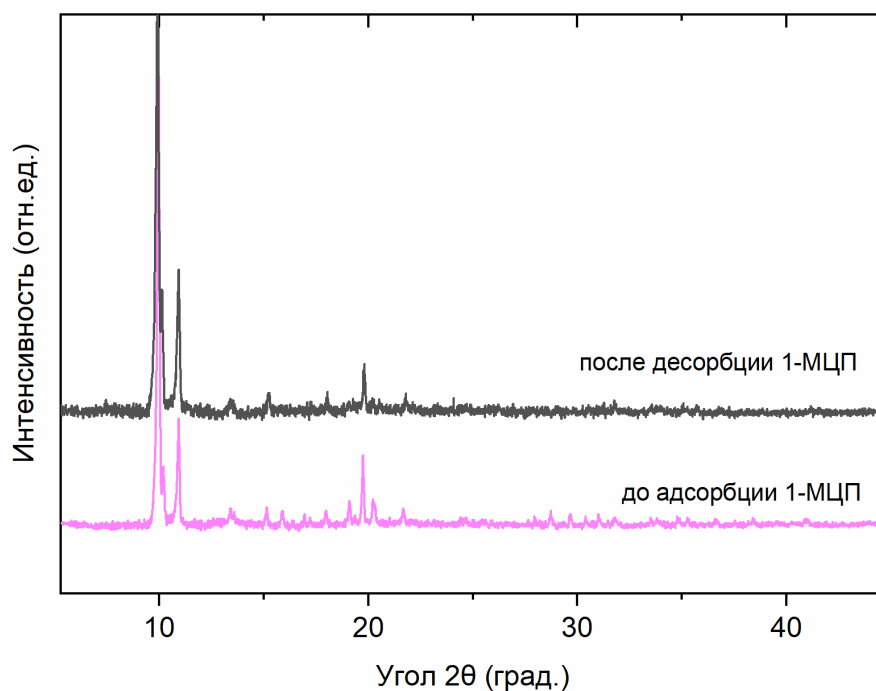


Рисунок 51 – Дифракционная картина синтезированного МОК Со-ФА до адсорбции молекулами 1-МЦП (розовая линия) и после реактивации образца (черная линия)

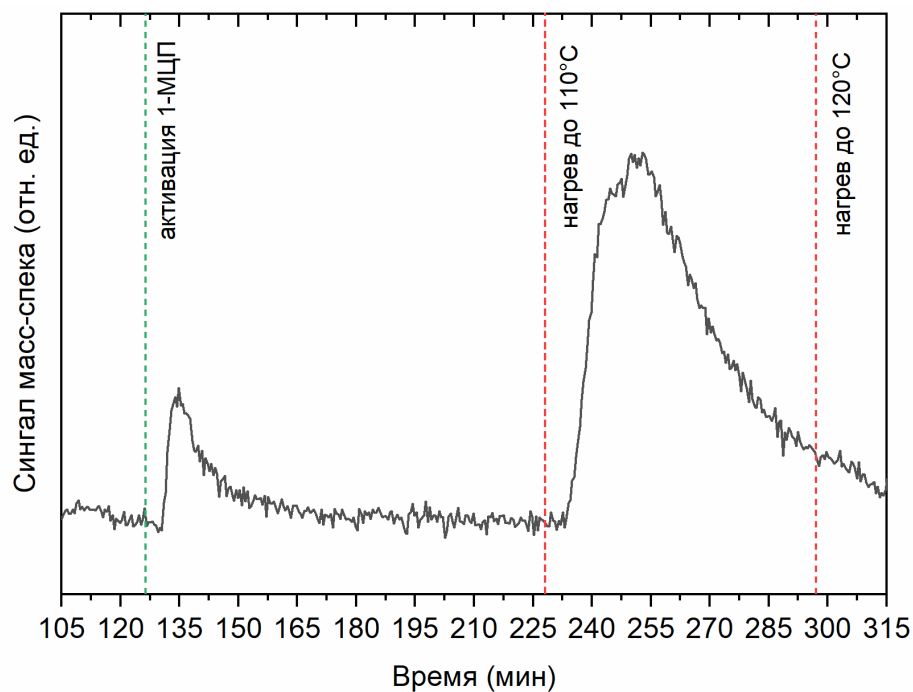


Рисунок 52 – Данные адсорбции/десорбции, полученные с помощью масс-спектрологии

По данным масс-спектропии было установлено, что образец выдерживает 5 циклов по поглощению и испусканию молекул 1-МЦП, без значимых потерь в показателях сорбционной емкости гостевых молекул (Рисунок 52).

Далее проходило тестирование трех различных полученных пористых соединений, а именно МОК $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, Cu-CPO-27 и Co-FA, дозированных молекулами 1-МЦП, на плодах банана. Эксперимент проводился в лабораторных условиях в течение 17 дней (Рисунок 53). 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-CPO-27 аналогично была покрыта темными пятнами, но при этом мякоть плодов сохраняла плотную консистенцию. Для плодов, находящиеся в контейнере с МОК Co-FA наблюдалось практическое полное отсутствие пигментации на коже с сохранением ее цвета, а также сохранение плотной консистенции самого плода. При этом для бананов во всех контейнерах в области основания плода по истечении 10-12 дней наблюдений, наблюдалось формирование плесени, что может быть обусловлено влажной средой, ввиду малого количества МОК, недостаточного для эффективной сорбции паров воды, и достаточно высоких значений показателя относительной влажности в помещении, оставались по прежнему желтыми и доступными к потреблению, если бы не плесень, как и на всех тестируемых продуктах.



Рисунок 53 – Лабораторные тесты различных МОК, дозированных 1-МЦП, на плодах банана. а) начало эксперимента -1 день, б) завершение эксперимента – 17 день

Заключение

В первой части диссертационной работы было проведено теоретическое исследование структуры МОК семейства $M_3(btc)_2$ с различными металлическими центрами $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ на предмет адсорбции и десорбции молекул этилена, 1-метилциклопропена и воды для ее потенциального применения в технологиях «активной упаковки», используемой в пищевой промышленности для продления сроков хранения сельскохозяйственной продукции, а также этилен-зависимых цветов. Так, результаты геометрической оптимизации и расчеты энергии связи гостевых молекул с открытыми металлическими центрами, проведенные на основе теории функционала плотности в кластерном подходе, продемонстрировали тенденцию: для всех исследуемых структур с различными металлическими центрами их энергии связи с гостевыми молекулами возрастают в порядке $M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn$. При этом для всего ряда МОК энергия связи с молекулами воды оказалась выше, чем для молекул воды, что подтверждается расчетами НОМО-орбиталей, в которых взаимодействие металлических центров происходит с p -подобной орбиталью, центрированной на атоме кислорода. Данный факт накладывает ограничение на применение семейства МОК $M_3(btc)_2$ при транспортировке и хранении овощей и фруктов в условиях повышенной влажности, за исключением структуры с цинковыми центрами. Для $Zn_3(btc)_2$ взаимодействие с гостевыми молекулами происходит благодаря нескольким d -орбиталям и гибридными орбиталями этилена, что объясняет как более короткие расстояния до углеродных атомов, так и более высокую энергию связывания. Все остальные материалы способны к высвобождению C_2H_4 при комнатной температуре даже без присутствия конкурирующих гостевых молекул. Наиболее перспективными материалами для практического применения по пролонгированному высвобождению молекул 1-МЦП при комнатной температуре оказались структуры с железными и хромовыми открытыми центрами, $Fe_3(btc)_2$ и $Cr_3(btc)_2$.

Четвертая глава исследования посвящена исследованию строения адсорбционных центров этилена и 1-метилциклопропена в пористом металлорганическом каркасе HKUST-1, а также их локального электронного окружения в процессе взаимодействия с материалом. При адсорбции этилена на медных центрах МОК HKUST-1 наблюдается сохранение степени окисления меди Cu^{2+} . Впервые были получены спектроскопические доказательства трёхмерной структуры связывания этих углеводородов с открытыми медными центрами МОК. Полученные результаты подтверждены хорошим согласованием между экспериментальными ИК-спектрами и теоретически рассчитанными колебательными спектрами. Установлено, что при адсорбции на открытых металлических центрах HKUST-1 молекулы этилена и 1-метилциклопропена формируют ковалентную π -связь с $d(z^2)$ -орбиталью ионов меди. Дополнительно, с использованием DRIFTS-спектроскопии с временным разрешением в сочетании с методом MCR (Multivariate Curve Resolution) была определена энергия хемосорбции этилена, составляющая 0.28 эВ. Предложенная в работе методология может быть применена для изучения механизмов адсорбции и десорбции этилена и 1-МЦП в других пористых материалах, особенно в металлорганических каркасах с открытыми металлическими центрами. Это открывает возможности для поиска наиболее эффективных адсорбентов, которые могут найти практическое применение в технологиях сохранения свежести овощей и фруктов.

В заключительной части работы были изучены МОК структуры Cu-CPO-27 и Co-FA ($\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$) для практического применения в технологиях продления свежести сельскохозяйственной продукции. Для каждого материала была разработана и оптимизирована методика синтеза с учётом возможности масштабирования и применения в промышленности. Традиционная сольвотермальная методика позволила получить Cu-CPO-27 с высоким выходом (~53%) при 105 °C в течение 7 часов, микроволновый синтез

– с выходом (~48%) при 80°C в течение 2 часов, микрофлюидный капельный метод сократил время реакции до 1,2 минуты, выход составил 11%. Последняя методика также была применена для масштабирования синтеза МОК Со-ФА.

In situ DRIFTS данные показали наличие открытых металлических центров у Cu-CPO-27, подтверждённое селективной хемосорбцией монооксида углерода (CO) как пробной молекулы. Однако, этилен не образует прочных связей с медными центрами — его адсорбция носит обратимый физико-сорбционный характер и полностью устраняется десорбцией под инертным газом. В случае Со-ФА установлено, что 1-МЦП взаимодействует с пористой структурой материала, о чём свидетельствуют сдвиги колебательных мод на ИК-спектрах при напуске газа. Данные *in situ* DRIFTS и масс-спектрометрия указывают на возможность слабой хемосорбции 1-МЦП, сохраняющейся даже после десорбции. Более того, материал демонстрирует высокую циклическую стабильность: способность к связыванию 1-МЦП остаётся практически неизменной после пяти циклов адсорбции–десорбции с термическим восстановлением между циклами.

Проведённый эксперимент с использованием всех трёх исследуемых материалов в рамках диссертационной работы Cu₃(BTC)₂, Cu-CPO-27 и Со-ФА, дозированных молекулами 1-МЦП в условиях лабораторного хранения бананов показал следующие результаты. Контрольная группа без МОК быстро утратила товарный вид. Cu₃(BTC)₂ и Cu-CPO-27 частично замедлили созревание: кожура покрылась пятнами, но плод оставался твердым. Со-ФА показал наилучшие результаты: плоды сохранили цвет кожуры, минимальную пигментацию и плотную текстуру мякоти. Это позволяет рассматривать данный материал как наиболее эффективный кандидат для практического применения в технологии продления сроков хранения сельскохозяйственной продукции.

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. – T. 15, № 3. – С. 279-292.
2. Watkins C. B. The use of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on fruits and vegetables / Watkins C. B. // *Biotechnology Advances*. – 2006. – T. 24, № 4. – С. 389-409.
3. Binder B., Rodríguez F., Esch J., Hall A., Schaller G., Bleecker A. 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. – T. 283.
4. Magid R. M., Clarke T. C., Duncan C. D. Efficient and convenient synthesis of 1-methylcyclopropene / Magid R. M., Clarke T. C., Duncan C. D. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – T. 36, № 9. – С. 1320-1321.
5. Schott-Verdugo S., Müller L., Classen E., Gohlke H., Groth G. Structural Model of the ETR1 Ethylene Receptor Transmembrane Sensor Domain / Schott-Verdugo S., Müller L., Classen E., Gohlke H., Groth G. // *Scientific Reports*. – 2019. – T. 9.
6. Fisher F., Applequist D. E. Synthesis of 1-Methylcyclopropene / Fisher F., Applequist D. E. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – T. 30, № 6. – С. 2089-2090.
7. Chopra S., Dhumal S., Abeli P., Beaudry R., Almenar E. 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. – T. 130. – С. 48-55.
8. Butova V., Soldatov M., Guda A., Lomachenko K., Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis, and characterization / Butova V., Soldatov M., Guda A., Lomachenko K., Lamberti C. // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – T. 85. – С. 280-307.
9. Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials / Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J. // *Nature*. – 2003. – T. 423, № 6941. – С. 705-714.
10. Introduction to Metal–Organic Frameworks // *Chemical Reviews*. – 2012. – T. 112, № 2. – С. 673-674.
11. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications / Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – T. 16, № 7. – С. 626-636.
12. HEADING TO MARKET WITH MOFS // *Chemical & Engineering News Archive*. – 2008. – T. 86, № 34. – С. 13-16.
13. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage / Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O. M. // *Science*. – 2002. – T. 295, № 5554. – С. 469-472.

14. Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C. T., Li J., Zhou H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks / Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C. T., Li J., Zhou H.-C. // *Materials Today*. – 2018. – T. 21, № 2. – C. 108-121.
15. Pascanu V., González Miera G., Inge A. K., Martín-Matute B. Metal–organic frameworks as catalysts for organic synthesis: a critical perspective / Pascanu V., González Miera G., Inge A. K., Martín-Matute B. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – T. 141, № 18. – C. 7223-7234.
16. Lohe M. R., Gedrich K., Freudenberg T., Kockrick E., Dellmann T., Kaskel S. Heating and separation using nanomagnet-functionalized metal–organic frameworks / Lohe M. R., Gedrich K., Freudenberg T., Kockrick E., Dellmann T., Kaskel S. // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 11. – C. 3075-3077.
17. Avci G., Velioglu S., Keskin S. In silico design of metal organic frameworks with enhanced CO₂ separation performances: Role of metal sites / Avci G., Velioglu S., Keskin S. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123, № 46. – C. 28255-28265.
18. Liao Y., Zhang L., Weston M. H., Morris W., Hupp J. T., Farha O. K. 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. – T. 53, № 67. – C. 9376-9379.
19. Wang Q. M., Shen D., Bülow M., Lau M., Fitch F., Lemcoff N., Semanscin J. 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.
20. You W., Liu Y., Howe J. D., Sholl D. S. Competitive binding of ethylene, water, and carbon monoxide in metal–organic framework materials with open Cu sites / You W., Liu Y., Howe J. D., Sholl D. S. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – T. 122, № 16. – C. 8960-8966.
21. Chuah C. Y., Samarasinghe S. A. S. C., Li W., Goh K., Bae T.-H. 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.
22. Kulkarni A., Sholl D. Screening of Copper Open Metal Site MOFs for Olefin/Paraffin Separations Using DFT Derived Force Fields / Kulkarni A., Sholl D. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120.
23. Gu C., Liu J., Hu J., Wu D. Highly Selective Separations of C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/C₂H₆ in Metal-Organic Frameworks via Pore Environment Design / Gu C., Liu J., Hu J., Wu D. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – T. 2019.
24. Afonso R., Toda J., Gomes J., Fischer M., Campbell C., Jorge M. A computational study of the interaction of C₂ hydrocarbons with CuBTC / Afonso R., Toda J., Gomes J., Fischer M., Campbell C., Jorge M. // *Computational Materials Science*. – 2020. – T. 173. – C. 109438.

25. Wang H., Yao K., Zhang Z., Jagiello J., Gong Q., Han Y., Li J. The first example of commensurate adsorption of atomic gas in a MOF and effective separation of xenon from other noble gases / Wang H., Yao K., Zhang Z., Jagiello J., Gong Q., Han Y., Li J. // *Chemical Science*. – 2014. – T. 5, № 2. – С. 620-624.
26. Abeles F. B., Morgan P. W., Saltveit M. E. CHAPTER 2 - Ethylene Analysis and Properties of the Gas // *Ethylene in Plant Biology (Second Edition)* / Abeles F. B. и др. – New York: Academic Press, 1992. – С. 14-25.
27. Grichko V., Glick B. Amelioration of flooding stress by ACC deaminase-containing plant growth-promoting bacteria / Grichko V., Glick B. // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2001. – T. 39. – С. 11-17.
28. FJ M. Acetylene treatment as a method of increasing the formation of fruitful female flowers in cucumber / FJ M. // *Dokl Vsesojuz Akad sel'skokhoz. Nauk im I V Lenina*. – 1958. – T. 21. – С. 20–23.
29. Sedgwick W. T., Schneider F. THE RELATION OF ILLUMINATING GAS TO PUBLIC HEALTH / Sedgwick W. T., Schneider F. // *J Am Public Health Assoc*. – 1911. – T. 1, № 5. – С. 385-90.
30. Memoranda of the Effects of Carburetted Hydrogen Gas on a Collection of Exotic Plants. / Fahnestock G. W.: Merrihew & Thompson, printers, 1858.
31. Bakshi A., Shemansky J., Chang C., Binder B. History of Research on the Plant Hormone Ethylene / Bakshi A., Shemansky J., Chang C., Binder B. // *Journal of Plant Growth Regulation*. – 2015. – T. 34. – С. 1-19.
32. Neljubow D. Uber die horizontale Nutation der Stengel von Pisum Sativum und einiger anderen Planzen / Neljubow D. // *Bot. Centralbl. Beih.* – 1901. – T. 10. – С. 128-139.
33. Gane R. Production of Ethylene by Some Ripening Fruits / Gane R. // *Nature*. – 1934. – T. 134, № 3400. – С. 1008-1008.
34. Adams D. O., Yang S. F. Ethylene biosynthesis: Identification of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid as an intermediate in the conversion of methionine to ethylene / Adams D. O., Yang S. F. // *Proc Natl Acad Sci U S A*. – 1979. – T. 76, № 1. – С. 170-4.
35. Burg S. P., Burg E. A. Molecular requirements for the biological activity of ethylene / Burg S. P., Burg E. A. // *Plant Physiol*. – 1967. – T. 42, № 1. – С. 144-52.
36. Sisler E. C. Ethylene activity of some p-acceptor compounds / Sisler E. C. // *Tob Sci*. – 1977. – T. 21. – С. 43-45.
37. Thompson J. S., Harlow R. L., Whitney J. F. Copper(I)-olefin complexes. Support for the proposed role of copper in the ethylene effect in plants / Thompson J. S., Harlow R. L., Whitney J. F. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – T. 105, № 11. – С. 3522-3527.
38. Thompson J. S., Whitney J. F. Copper(I) complexes with unsaturated small molecules. Preparation and structural characterization of copper(I)-di-2-pyridylamine complexes with olefins, acetylene, and carbon monoxide / Thompson J. S., Whitney J. F. // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – T. 23, № 18. – С. 2813-2819.

39. Thompson J. S., Swiatek R. M. Copper(I) complexes with unsaturated small molecules. Synthesis and properties of monoolefin and carbonyl complexes / Thompson J. S., Swiatek R. M. // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – T. 24, № 1. – C. 110-113.
40. Fa Yang S. Biosynthesis and Action of Ethylene / Fa Yang S. // *HortScience*. – 1985. – T. 20, № 1. – C. 41-45.
41. Dellapenna D., Giovannoni J. J. Regulation of gene expression in ripening tomatoes // *Developmental Regulation of Plant Gene Expression* / Grierson D. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. – C. 182-216.
42. Rodríguez F. I., Esch J. J., Hall A. E., Binder B. M., Schaller G. E., Bleecker A. B. A copper cofactor for the ethylene receptor ETR1 from Arabidopsis / Rodríguez F. I., Esch J. J., Hall A. E., Binder B. M., Schaller G. E., Bleecker A. B. // *Science*. – 1999. – T. 283, № 5404. – C. 996-8.
43. Marrero A., Kader A. Optimal temperature and modified atmosphere for keeping quality of fresh-cut pineapples / Marrero A., Kader A. // *Postharvest Biology and Technology - POSTHARVEST BIOL TECHNOL*. – 2006. – T. 39. – C. 163-168.
44. Terry L., Ilkenhans T., Poulston S., Rowsell L., Smith A. Development of new Palladium-promoted ethylene scavenger / Terry L., Ilkenhans T., Poulston S., Rowsell L., Smith A. // *Postharvest Biology and Technology*. – 2007. – T. 45. – C. 214-220.
45. Zhou H.-C. J., Kitagawa S. Metal–Organic Frameworks (MOFs) / Zhou H.-C. J., Kitagawa S. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5415-5418.
46. Deria P., Mondloch J. E., Karagiari O., Bury W., Hupp J. T., Farha O. K. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement / Deria P., Mondloch J. E., Karagiari O., Bury W., Hupp J. T., Farha O. K. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5896-5912.
47. Evans J. D., Sumbly C. J., Doonan C. J. Post-synthetic metalation of metal–organic frameworks / Evans J. D., Sumbly C. J., Doonan C. J. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5933-5951.
48. Han Y., Li J.-R., Xie Y., Guo G. Substitution reactions in metal–organic frameworks and metal–organic polyhedra / Han Y., Li J.-R., Xie Y., Guo G. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5952-5981.
49. Schneemann A., Bon V., Schwedler I., Senkovska I., Kaskel S., Fischer R. A. Flexible metal–organic frameworks / Schneemann A., Bon V., Schwedler I., Senkovska I., Kaskel S., Fischer R. A. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 6062-6096.
50. Lin Z.-J., Lü J., Hong M., Cao R. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications / Lin Z.-J., Lü J., Hong M., Cao R. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5867-5895.
51. He Y., Li B., O'Keeffe M., Chen B. Multifunctional metal–organic frameworks constructed from meta-benzenedicarboxylate units / He Y., Li B., O'Keeffe M., Chen B. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5618-5656.

52. Guillerm V., Kim D., Eubank J. F., Luebke R., Liu X., Adil K., Lah M. S., Eddaoudi M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal–organic frameworks / Guillerm V., Kim D., Eubank J. F., Luebke R., Liu X., Adil K., Lah M. S., Eddaoudi M. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 6141-6172.
53. Bradshaw D., El-Hankari S., Lupica-Spagnolo L. Supramolecular templating of hierarchically porous metal–organic frameworks / Bradshaw D., El-Hankari S., Lupica-Spagnolo L. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5431-5443.
54. Furukawa S., Reboul J., Diring S., Sumida K., Kitagawa S. Structuring of metal–organic frameworks at the mesoscopic/macrosopic scale / Furukawa S., Reboul J., Diring S., Sumida K., Kitagawa S. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5700-5734.
55. Colón Y. J., Snurr R. Q. High-throughput computational screening of metal–organic frameworks / Colón Y. J., Snurr R. Q. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5735-5749.
56. Hu Z., Deibert B. J., Li J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection / Hu Z., Deibert B. J., Li J. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5815-5840.
57. Falcaro P., Ricco R., Doherty C. M., Liang K., Hill A. J., Styles M. J. MOF positioning technology and device fabrication / Falcaro P., Ricco R., Doherty C. M., Liang K., Hill A. J., Styles M. J. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5513-5560.
58. Zhang T., Lin W. Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis / Zhang T., Lin W. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5982-5993.
59. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis / Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 6011-6061.
60. Dhakshinamoorthy A., Garcia H. Metal–organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles / Dhakshinamoorthy A., Garcia H. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5750-5765.
61. Ramaswamy P., Wong N. E., Shimizu G. K. H. MOFs as proton conductors – challenges and opportunities / Ramaswamy P., Wong N. E., Shimizu G. K. H. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5913-5932.
62. Van de Voorde B., Bueken B., Denayer J., De Vos D. Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase / Van de Voorde B., Bueken B., Denayer J., De Vos D. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5766-5788.
63. Canivet J., Fateeva A., Guo Y., Coasne B., Farrusseng D. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications / Canivet J., Fateeva A., Guo Y., Coasne B., Farrusseng D. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5594-5617.

64. Barea E., Montoro C., Navarro J. A. R. Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours / Barea E., Montoro C., Navarro J. A. R. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5419-5430.
65. He Y., Zhou W., Qian G., Chen B. Methane storage in metal–organic frameworks / He Y., Zhou W., Qian G., Chen B. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 16. – C. 5657-5678.
66. Wang P., Xie L., Joseph E., Li J., Su X., Zhou H. Metal-Organic Frameworks for Food Safety / Wang P., Xie L., Joseph E., Li J., Su X., Zhou H. // *Chemical reviews*. – 2019.10.1021/acs.chemrev.9b00257.
67. Magri A., Petriccione M., Gutiérrez T. Metal-organic frameworks for food applications: A review / Magri A., Petriccione M., Gutiérrez T. // *Food chemistry*. – 2021. – T. 354. – C. 129533.
68. Sultana A., Kathuria A., Gaikwad K. Metal–organic frameworks for active food packaging. A review / Sultana A., Kathuria A., Gaikwad K. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2022. – T. 20. – C. 1479-1495.
69. Xu Y., Wang H., Li X., Zeng X., Du Z., Cao J., Jiang W. Metal-organic framework for the extraction and detection of pesticides from food commodities / Xu Y., Wang H., Li X., Zeng X., Du Z., Cao J., Jiang W. // *Comprehensive reviews in food science and food safety*. – 2020. – T. 20 1. – C. 1009-1035.
70. Yang W., Liu S., Ren H., Huang Y., Zheng S., Li S., Ling Z., Fan W., Tian Y., Pan L., Zheng Y. Metal–organic frameworks (MOFs)-based materials in food packaging: a review / Yang W., Liu S., Ren H., Huang Y., Zheng S., Li S., Ling Z., Fan W., Tian Y., Pan L., Zheng Y. // *Journal of Materials Science*. – 2024.10.1007/s10853-024-10291-6.
71. Pan M., Li H., Yang J., Wang Y., Wang Y., Han X.-L., Wang S. Review: Synthesis of metal organic framework-based composites for application as immunosensors in food safety / Pan M., Li H., Yang J., Wang Y., Wang Y., Han X.-L., Wang S. // *Analytica chimica acta*. – 2023. – T. 1266. – C. 341331.
72. Xu Y., Rashwan A., Osman A., El-Monaem E. A., Elgarahy A., Eltaweil A., Omar M., Li Y., Mehanni A., Chen W., Rooney D. Synthesis and potential applications of cyclodextrin-based metal–organic frameworks: a review / Xu Y., Rashwan A., Osman A., El-Monaem E. A., Elgarahy A., Eltaweil A., Omar M., Li Y., Mehanni A., Chen W., Rooney D. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2022. – T. 21. – C. 447-477.
73. Zhao R., Zhu B., Xu Y., Yu S., Wang W., Liu D., Hu J.-N. Cyclodextrin-based metal-organic framework materials: Classifications, synthesis strategies and applications in variegated delivery systems / Zhao R., Zhu B., Xu Y., Yu S., Wang W., Liu D., Hu J.-N. // *Carbohydrate polymers*. – 2023. – T. 319. – C. 121198.
74. Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P., Orpen A. G., Williams I. D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA)₂ (H₂O)₃]_n / Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P., Orpen A. G., Williams I. D. // *Science*. – 1999. – T. 283, № 5405. – C. 1148-1150.

75. Morales E. M. C., Méndez-Rojas M. A., Torres-Martínez L. M., Garay-Rodríguez L. F., López I., Uflyand I. E., Kharisov B. I. Ultrafast synthesis of HKUST-1 nanoparticles by solvothermal method: Properties and possible applications / Morales E. M. C., Méndez-Rojas M. A., Torres-Martínez L. M., Garay-Rodríguez L. F., López I., Uflyand I. E., Kharisov B. I. // *Polyhedron*. – 2021. – T. 210. – C. 115517.
76. Zhao T., Nie S., Luo M., Xiao P., Zou M., Chen Y. Research progress in structural regulation and applications of HKUST-1 and HKUST-1 based materials / Zhao T., Nie S., Luo M., Xiao P., Zou M., Chen Y. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – T. 974. – C. 172897.
77. Hou J., Sapnik A. F., Bennett T. D. Metal–organic framework gels and monoliths / Hou J., Sapnik A. F., Bennett T. D. // *Chemical science*. – 2020. – T. 11, № 2. – C. 310-323.
78. Wang P., Teng Y., Zhu J., Bao W., Han S., Li Y., Zhao Y., Xie H. Review on the synergistic effect between metal–organic frameworks and gas hydrates for CH₄ storage and CO₂ separation applications / Wang P., Teng Y., Zhu J., Bao W., Han S., Li Y., Zhao Y., Xie H. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – T. 167. – C. 112807.
79. Cun J.-E., Fan X., Pan Q., Gao W., Luo K., He B., Pu Y. Copper-based metal–organic frameworks for biomedical applications / Cun J.-E., Fan X., Pan Q., Gao W., Luo K., He B., Pu Y. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2022. – T. 305. – C. 102686.
80. Liang Y., Yao Y., Liu Y., Li Y., Xu C., Fu L., Lin B. Curcumin-loaded HKUST-1@ carboxymethyl starch-based composites with moisture-responsive release properties and synergistic antibacterial effect for perishable fruits / Liang Y., Yao Y., Liu Y., Li Y., Xu C., Fu L., Lin B. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – T. 214. – C. 181-191.
81. Sharma D., Rasaily S., Pradhan S., Baruah K., Tamang S., Pariyar A. HKUST-1 Metal Organic Framework as an Efficient Dual-Function Catalyst: Aziridination and One-Pot Ring-Opening Transformation for Formation of β -Aryl Sulfonamides with C-C, C-N, C-S, and C-O Bonds / Sharma D., Rasaily S., Pradhan S., Baruah K., Tamang S., Pariyar A. // *Inorg Chem*. – 2021. – T. 60, № 11. – C. 7794-7802.
82. Nian L., Wang M., Zeng Y., Jiang J., Cheng S., Cao C. Modified HKUST-1-based packaging with ethylene adsorption property for food preservation / Nian L., Wang M., Zeng Y., Jiang J., Cheng S., Cao C. // *Food Hydrocolloids*. – 2023. – T. 135. – C. 108204.
83. Sanz R., Martínez F., Orcajo G., Wojtas L., Briones D. Synthesis of a honeycomb-like Cu-based metal–organic framework and its carbon dioxide adsorption behaviour / Sanz R., Martínez F., Orcajo G., Wojtas L., Briones D. // *Dalton Transactions*. – 2013. – T. 42, № 7. – C. 2392-2398.
84. Rosnes M. H., Opitz M., Frontzek M., Lohstroh W., Embs J. P., Georgiev P. A., Dietzel P. D. C. Intriguing differences in hydrogen adsorption in CPO-27 materials induced by metal substitution / Rosnes M. H., Opitz M., Frontzek M., Lohstroh W.,

- Embs J. P., Georgiev P. A., Dietzel P. D. C. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – T. 3, № 9. – C. 4827-4839.
85. Katz M. J., Howarth A. J., Moghadam P. Z., DeCoste J. B., Snurr R. Q., Hupp J. T., Farha O. K. High volumetric uptake of ammonia using Cu-MOF-74/Cu-CPO-27 / Katz M. J., Howarth A. J., Moghadam P. Z., DeCoste J. B., Snurr R. Q., Hupp J. T., Farha O. K. // *Dalton Transactions*. – 2016. – T. 45, № 10. – C. 4150-4153.
86. Kloß M., Weinberger C., Tiemann M. Water in the micropores of CPO-27 metal-organic frameworks: A comprehensive study / Kloß M., Weinberger C., Tiemann M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – T. 381. – C. 113352.
87. Wang Z., Zhang B., Kurmoo M., Green M. A., Fujiwara H., Otsuka T., Kobayashi H. Synthesis and Characterization of a Porous Magnetic Diamond Framework, $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$, and Its N_2 Sorption Characteristic / Wang Z., Zhang B., Kurmoo M., Green M. A., Fujiwara H., Otsuka T., Kobayashi H. // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – T. 44, № 5. – C. 1230-1237.
88. Zou X., Zhang F., Thomas S., Zhu G., Valtchev V., Mintova S. $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ Microporous Metal–Organic Framework Membrane for Separation of CO_2/CH_4 Mixtures / Zou X., Zhang F., Thomas S., Zhu G., Valtchev V., Mintova S. // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – T. 17, № 43. – C. 12076-12083.
89. Li K., Olson D. H., Lee J. Y., Bi W., Wu K., Yuen T., Xu Q., Li J. Multifunctional Microporous MOFs Exhibiting Gas/Hydrocarbon Adsorption Selectivity, Separation Capability and Three-Dimensional Magnetic Ordering / Li K., Olson D. H., Lee J. Y., Bi W., Wu K., Yuen T., Xu Q., Li J. // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – T. 18, № 15. – C. 2205-2214.
90. Huang L.-L., Yu L., Li B., Li B.-b., Wang H., Li J. Adsorption and Release of 1-Methylcyclopropene by Metal–Organic Frameworks for Fruit Preservation / Huang L.-L., Yu L., Li B., Li B.-b., Wang H., Li J. // *ACS Materials Letters*. – 2022. – T. 4, № 6. – C. 1053-1057.
91. Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. / Llabres X., Gascon J., 2013.
92. Witt W. C., del Rio B. G., Dieterich J. M., Carter E. A. Orbital-free density functional theory for materials research / Witt W. C., del Rio B. G., Dieterich J. M., Carter E. A. // *Journal of Materials Research*. – 2018. – T. 33, № 7. – C. 777-795.
93. Chung Y., Camp J., Haranczyk M., Sikora B., Bury W., Krungleviciute V., Yildirim T., Farha O., Sholl D., Snurr R. Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Frameworks: A Tool To Enable High-Throughput Screening of Nanoporous Crystals / Chung Y., Camp J., Haranczyk M., Sikora B., Bury W., Krungleviciute V., Yildirim T., Farha O., Sholl D., Snurr R. // *Chemistry of Materials*. – 2014. – T. 26. – C. 6185-6192.
94. Coudert F.-X., Fuchs A. H. Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties / Coudert F.-X., Fuchs A. H. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – T. 307. – C. 211-236.
95. Kaskel S. Metal–Organic Frameworks. Design and Application. Herausgegeben von Leonard R. MacGillivray / Kaskel S. // *Angewandte Chemie*. – 2010. – T. 122.

96. Xu B. Gas adsorption and separation applications of MOF materials / Xu B. // *Applied and Computational Engineering*. – 2024. – T. 89. – C. 184-193.
97. Champness N. Coordination polymers and metal-organic frameworks: Materials by design / Champness N. // *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*. – 2017. – T. 375. – C. 20160032.
98. Moghadam P. Z., Li A., Wiggin S. B., Tao A., Maloney A. G. P., Wood P. A., Ward S. C., Fairen-Jimenez D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future / Moghadam P. Z., Li A., Wiggin S. B., Tao A., Maloney A. G. P., Wood P. A., Ward S. C., Fairen-Jimenez D. // *Chemistry of Materials*. – 2017. – T. 29, № 7. – C. 2618-2625.
99. Hellenbrandt M. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future / Hellenbrandt M. // *Crystallography Reviews*. – 2004. – T. 10. – C. 17-22.
100. Wilmer C. E., Leaf M., Lee C. Y., Farha O. K., Hauser B. G., Hupp J. T., Snurr R. Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks / Wilmer C. E., Leaf M., Lee C. Y., Farha O. K., Hauser B. G., Hupp J. T., Snurr R. Q. // *Nat Chem*. – 2011. – T. 4, № 2. – C. 83-9.
101. Sikora B., Winnegar R., Proserpio D., Snurr R. Textural properties of a large collection of computationally constructed MOFs and zeolites / Sikora B., Winnegar R., Proserpio D., Snurr R. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – T. 186. – C. 207–213.
102. Gómez-Gualdrón D. A., Colón Y. J., Zhang X., Wang T. C., Chen Y.-S., Hupp J. T., Yildirim T., Farha O. K., Zhang J., Snurr R. Q. Evaluating topologically diverse metal–organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage / Gómez-Gualdrón D. A., Colón Y. J., Zhang X., Wang T. C., Chen Y.-S., Hupp J. T., Yildirim T., Farha O. K., Zhang J., Snurr R. Q. // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – T. 9, № 10. – C. 3279-3289.
103. Boyd P. G., Chidambaram A., García-Díez E., Ireland C. P., Daff T. D., Bounds R., Gładysiak A., Schouwink P., Moosavi S. M., Maroto-Valer M. M., Reimer J. A., Navarro J. A. R., Woo T. K., Garcia S., Stylianou K. C., Smit B. Data-driven design of metal-organic frameworks for wet flue gas CO(2) capture / Boyd P. G., Chidambaram A., García-Díez E., Ireland C. P., Daff T. D., Bounds R., Gładysiak A., Schouwink P., Moosavi S. M., Maroto-Valer M. M., Reimer J. A., Navarro J. A. R., Woo T. K., Garcia S., Stylianou K. C., Smit B. // *Nature*. – 2019. – T. 576, № 7786. – C. 253-256.
104. Chung Y. G., Haldoupis E., Bucior B. J., Haranczyk M., Lee S., Zhang H., Vogiatzis K. D., Milisavljevic M., Ling S., Camp J. S., Slater B., Siepmann J. I., Sholl D. S., Snurr R. Q. Advances, Updates, and Analytics for the Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Framework Database: CoRE MOF 2019 / Chung Y. G., Haldoupis E., Bucior B. J., Haranczyk M., Lee S., Zhang H., Vogiatzis K. D., Milisavljevic M., Ling S., Camp J. S., Slater B., Siepmann J. I., Sholl D. S., Snurr R. Q. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2019. – T. 64, № 12. – C. 5985-5998.

105. Hadjiivanov K. I., Panayotov D. A., Mihaylov M. Y., Ivanova E. Z., Chakarova K. K., Andonova S. M., Drenchev N. L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules / Hadjiivanov K. I., Panayotov D. A., Mihaylov M. Y., Ivanova E. Z., Chakarova K. K., Andonova S. M., Drenchev N. L. // *Chemical Reviews*. – 2021. – T. 121, № 3. – C. 1286-1424.
106. Hunter K., Wagner J., Kalaj M., Cohen S., Xiong W., Paesani F. Simulation Meets Experiment: Unraveling the Properties of Water in Metal–Organic Frameworks through Vibrational Spectroscopy / Hunter K., Wagner J., Kalaj M., Cohen S., Xiong W., Paesani F. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – T. 125. – C. 12451-12460.
107. FitzGerald S., Hopkins J., Burkholder B., Friedman M., Rowsell J. Quantum dynamics of adsorbed normal- and para- H₂, HD, and D₂ in the microporous framework MOF-74 analyzed using infrared spectroscopy / FitzGerald S., Hopkins J., Burkholder B., Friedman M., Rowsell J. // *Physical Review B*. – 2010. – T. 81. – C. 104305.
108. Tan K. T., Chabal Y. Interaction of Small Molecules within Metal Organic Frameworks Studied by In Situ Vibrational Spectroscopy / Tan K. T., Chabal Y. // – 2016.10.5772/64906.
109. Romero-Muñiz C., Gavira-Vallejo J., Merklings P., Calero S. Impact of Small Adsorbates in the Vibrational Spectra of Mg- and Zn-MOF-74 Revealed by First-Principles Calculations / Romero-Muñiz C., Gavira-Vallejo J., Merklings P., Calero S. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2020.10.1021/acsami.0c16629.
110. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2014. – T. 229, № 5. – C. 345-352.
111. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / Ravel B., Newville M. // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2005. – T. 12, № 4. – C. 537-541.
112. Guda S. A., Guda A. A., Soldatov M. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A. V. Optimized finite difference method for the full-potential XANES simulations: Application to molecular adsorption geometries in MOFs and metal–ligand intersystem crossing transients / Guda S. A., Guda A. A., Soldatov M. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A. V. // *Journal of chemical theory and computation*. – 2015. – T. 11, № 9. – C. 4512-4521.
113. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation / Joly Y. // *Physical Review B*. – 2001. – T. 63, № 12. – C. 125120.
114. Te Velde G. t., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J., Snijders J. G., Ziegler T. Chemistry with ADF / Te Velde G. t., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J., Snijders J. G., Ziegler T. // *Journal of Computational chemistry*. – 2001. – T. 22, № 9. – C. 931-967.

115. Fan L., Ziegler T. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls / Fan L., Ziegler T. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – T. 96, № 17. – C. 6937-6941.
116. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *The Journal of chemical physics*. – 2010. – T. 132, № 15.
117. Caldeweyher E., Mewes J.-M., Ehlert S., Grimme S. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems / Caldeweyher E., Mewes J.-M., Ehlert S., Grimme S. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – T. 22, № 16. – C. 8499-8512.
118. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – T. 98, № 45. – C. 11623-11627.
119. Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L. 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. – T. 5. – C. 100831.
120. Yañez-Aulestia A., Trejos V. M., Esparza-Schulz J. M., Ibarra I. A., Sánchez-González E. Chemically Modified HKUST-1(Cu) for Gas Adsorption and Separation: Mixed-Metal and Hierarchical Porosity / Yañez-Aulestia A., Trejos V. M., Esparza-Schulz J. M., Ibarra I. A., Sánchez-González E. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – T. 16, № 47. – C. 65581-65591.
121. Chong K., Lai S.-O., Mah S., Thiam H., Chong W. C., Hoong S., Lee S., Chong W. A Review of HKUST-1 Metal-Organic Frameworks in Gas Adsorption / Chong K., Lai S.-O., Mah S., Thiam H., Chong W. C., Hoong S., Lee S., Chong W. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2023. – T. 1135. – C. 012030.
122. Deyko G., Glukhov L., Isaeva V. I., Chernyshev V., Vergun V., Archipov D., Kapustin G., Tkachenko O., Nissenbaum V., Kustov L. Modifying HKUST-1 Crystals for Selective Ethane Adsorption Using Ionic Liquids as Synthesis Media / Deyko G., Glukhov L., Isaeva V. I., Chernyshev V., Vergun V., Archipov D., Kapustin G., Tkachenko O., Nissenbaum V., Kustov L. // *Crystals*. – 2022. – T. 12. – C. 279.
123. Ketrat S., Maihom T., Wannakao S., Probst M., Nokbin S., Limtrakul J. Coordinatively unsaturated metal-organic frameworks M₃(btc)₂ (M= Cr, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) catalyzing the oxidation of CO by N₂O: Insight from DFT calculations / Ketrat S., Maihom T., Wannakao S., Probst M., Nokbin S., Limtrakul J. // *Inorganic chemistry*. – 2017. – T. 56, № 22. – C. 14005-14012.
124. Wade C. R., Dincă M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO₂ adsorption of the isostructural series of metal-organic frameworks M₃(BTC)₂ (M= Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru) / Wade C. R., Dincă M. // *Dalton Transactions*. – 2012. – T. 41, № 26. – C. 7931-7938.

125. Parkes M. V., Sava Gallis D. F., Greathouse J. A., Nenoff T. M. Effect of metal in M3 (btc) 2 and M2 (dobdc) MOFs for O₂/N₂ separations: a combined density functional theory and experimental study / Parkes M. V., Sava Gallis D. F., Greathouse J. A., Nenoff T. M. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119, № 12. – C. 6556-6567.
126. Khan A. H., Peikert K., Hoffmann F., Fröba M., Bertmer M. Nitric Oxide Adsorption in Cu₃btc₂-Type MOFs—Physisorption and Chemisorption as NONOates / Khan A. H., Peikert K., Hoffmann F., Fröba M., Bertmer M. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123, № 7. – C. 4299-4307.
127. Capsoni D., Guerra G., Puscailau C., Maraschi F., Bruni G., Monteforte F., Profumo A., Sturini M. Zinc based metal-organic frameworks as ofloxacin adsorbents in polluted waters: ZIF-8 vs. Zn₃ (BTC) 2 / Capsoni D., Guerra G., Puscailau C., Maraschi F., Bruni G., Monteforte F., Profumo A., Sturini M. // *International journal of environmental research and public health*. – 2021. – T. 18, № 4. – C. 1433.
128. Sumida K., Her J.-H., Dinca M., Murray L. J., Schloss J. M., Pierce C. J., Thompson B. A., FitzGerald S. A., Brown C. M., Long J. R. Neutron Scattering and Spectroscopic Studies of Hydrogen Adsorption in Cr₃ (BTC) 2 • A Metal–Organic Framework with Exposed Cr²⁺ Sites / Sumida K., Her J.-H., Dinca M., Murray L. J., Schloss J. M., Pierce C. J., Thompson B. A., FitzGerald S. A., Brown C. M., Long J. R. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115, № 16. – C. 8414-8421.
129. Tian F., Ru Q., Qiao C., Sun X., Jia C., Wang Y., Zhang Y. Adsorption desulfurization of model gasoline by metal–organic framework Ni₃ (BTC) 2 / Tian F., Ru Q., Qiao C., Sun X., Jia C., Wang Y., Zhang Y. // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – T. 32. – C. 8-14.
130. Pachfule P., Das R., Poddar P., Banerjee R. Structural, magnetic, and gas adsorption study of a series of partially fluorinated metal–organic frameworks (HF-MOFs) / Pachfule P., Das R., Poddar P., Banerjee R. // *Inorganic chemistry*. – 2011. – T. 50, № 9. – C. 3855-3865.
131. Zhou W., Wu H., Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal–organic frameworks with open metal sites: strong dependence of the binding strength on metal ions / Zhou W., Wu H., Yildirim T. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 46. – C. 15268-15269.
132. Zhang M., Huang X., Chen Y. DFT insights into the adsorption of NH₃-SCR related small gases in Mn-MOF-74 / Zhang M., Huang X., Chen Y. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18, № 41. – C. 28854-28863.
133. Pnevskaya A. Y., Bugaev A. L., Tereshchenko A. A., Soldatov A. V. 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. – T. 125, № 40. – C. 22295-22300.
134. 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 / Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. // *Science*. – 1999. – T. 283, № 5405. – C. 1148-1150.
135. Fonseca A., Bugaev A. L., Pnevskaya A. Y., Janssens K., Marquez C., De Vos D. 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. – T. 6, № 1. – C. 141.
136. Usoltsev O., Protsenko B., Pnevskaya A., Bulgakov A., Bugaev A. Effect of the Hydride and Carbide Phases of Palladium Nanoparticles on the Vibration Frequencies of Adsorbed Surface Molecules / Usoltsev O., Protsenko B., Pnevskaya A., Bulgakov A., Bugaev A. // *Kinetics and Catalysis*. – 2023. – T. 64. – C. 191-200.
137. Pnevskaya A., Kamyshova E., Al-Jaf B., Usoltsev O. First Principal Simulation of Palladium Nanocatalysts Surfaces / Pnevskaya A., Kamyshova E., Al-Jaf B., Usoltsev O. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – T. 15. – C. 1270-1277.
138. Guda S. A., Guda A. A., Soldatov M. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A. V., Joly Y. Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal–Ligand Intersystem Crossing Transients / Guda S. A., Guda A. A., Soldatov M. A., Lomachenko K. A., Bugaev A. L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A. V., Joly Y. // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2015. – T. 11, № 9. – C. 4512-4521.
139. Pirrung M. C., Bleecker A. B., Inoue Y., Rodríguez F. I., Sugawara N., Wada T., Zou Y., Binder B. M. Ethylene Receptor Antagonists: Strained Alkenes Are Necessary but Not Sufficient / Pirrung M. C., Bleecker A. B., Inoue Y., Rodríguez F. I., Sugawara N., Wada T., Zou Y., Binder B. M. // *Chemistry & Biology*. – 2008. – T. 15, № 4. – C. 313-321.
140. De Juan A., Tauler R. Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures. Revisiting latest trends in multivariate resolution / De Juan A., Tauler R. // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – T. 500. – C. 195-210.
141. Han S. A., Qutaish H., Lee J.-W., Park M.-S., Kim J. H. Metal-organic framework derived porous structures towards lithium rechargeable batteries / Han S. A., Qutaish H., Lee J.-W., Park M.-S., Kim J. H. // *EcoMat*. – 2023. – T. 5, № 2. – C. e12283.
142. Wang Z., Li Z., Ng M., Milner P. J. Rapid mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks using exogenous organic base / Wang Z., Li Z., Ng M., Milner P. J. // *Dalton Transactions*. – 2020. – T. 49, № 45. – C. 16238-16244.
143. Beamish-Cook J., Shankland K., Murray C. A., Vaqueiro P. Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74 / Beamish-Cook J., Shankland K., Murray C. A., Vaqueiro P. // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – T. 21, № 5. – C. 3047-3055.
144. Gao Q., Bai Q., Zheng C., Sun N., Liu J., Chen W., Hu F., Lu T. Application of Metal–Organic Framework in Diagnosis and Treatment of Diabetes / Gao Q., Bai

- Q., Zheng C., Sun N., Liu J., Chen W., Hu F., Lu T. // *Biomolecules*. – 2022. – T. 12, № 9. – C. 1240.
145. Calleja G., Sanz R., Orcajo G., Briones D., Leo P., Martínez F. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in Friedel–Crafts acylation of anisole / Calleja G., Sanz R., Orcajo G., Briones D., Leo P., Martínez F. // *Catalysis Today*. – 2014. – T. 227. – C. 130-137.
146. Dietzel P., Johnsen R., Blom R., Fjellvåg H. Structural Changes and Coordinatively Unsaturated Metal Atoms on Dehydration of Honeycomb Analogous Microporous Metal–Organic Frameworks / Dietzel P., Johnsen R., Blom R., Fjellvåg H. // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. – 2008. – T. 14. – C. 2389-97.
147. Bhattacharjee S., Choi J.-S., Yang S.-T., Choi S., Kim J., Ahn W.-s. Solvothermal Synthesis of Fe-MOF-74 and Its Catalytic Properties in Phenol Hydroxylation / Bhattacharjee S., Choi J.-S., Yang S.-T., Choi S., Kim J., Ahn W.-s. // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2010. – T. 10. – C. 135-41.
148. Queen W. L., Hudson M. R., Bloch E. D., Mason J. A., Gonzalez M. I., Lee J. S., Gygi D., Howe J. D., Lee K., Darwish T. A., James M., Peterson V. K., Teat S. J., Smit B., Neaton J. B., Long J. R., Brown C. M. Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal–organic frameworks M₂(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) / Queen W. L., Hudson M. R., Bloch E. D., Mason J. A., Gonzalez M. I., Lee J. S., Gygi D., Howe J. D., Lee K., Darwish T. A., James M., Peterson V. K., Teat S. J., Smit B., Neaton J. B., Long J. R., Brown C. M. // *Chemical Science*. – 2014. – T. 5, № 12. – C. 4569-4581.
149. Sebastian V. Toward continuous production of high-quality nanomaterials using microfluidics: nanoengineering the shape, structure and chemical composition / Sebastian V. // *Nanoscale*. – 2022. – T. 14, № 12. – C. 4411-4447.