

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»

*На правах рукописи*

Семёнов Олег Владимирович

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ПОВЕРХНОСТИ  
МАТЕРИАЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ В  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель

Кандидат химических наук, Постников Павел Сергеевич

**Томск – 2021**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1. Методы и подходы к получению металл-органических каркасов на различных поверхностях.....	10
1.1.1. Формирование тонких пленок MOFs методами <i>ex situ</i> .....	10
1.1.2. Методы синтеза MOFs на поверхности материала ( <i>in situ</i> подходы) .....	18
1.2. Физико-химические основы сорбционных процессов с использованием MOFs...28	
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА PET@UIO-66 И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ. ....	34
2.1. Разработка метода синтеза металлорганического каркаса UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата .....	35
2.2. Изучение сорбционных свойств PET@UiO-66 на примере имидаклоприда .....	45
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ФОТОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ PET@UIO-66 И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА .....	57
3.1. Разработка метода синтеза гибридных фотоактивных катализаторов на основе PET@UiO-66 и наночастиц серебра .....	58
3.1.1. Исследование фотокаталитической активности .....	62
3.1.2. Исследование структуры PET@UiO-66-Ag25.....	69
3.2. Исследование процессов разложения параоксона .....	71
3.2.1. Кинетические закономерности. ....	71
3.2.2. Механизмы синергетического разложения с использованием PET@UiO-66-Ag25 .....	76
ГЛАВА 4. ИММОБИЛИЗАЦИЯ MOFS НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА .....	84
4.1. Разработка метода синтеза иерархической гомохиральной плазмон-активной системы на основе мезопористой пленки золота и Al <sub>2</sub> ZnCl.....	85
4.2. Селективное определение энантиомеров псевдоэфедрина(PE) .....	95
ГЛАВА 5. МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	133
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	136

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы** В XXI веке металл-органические каркасы (MOFs) приобрели особую популярность благодаря их уникальным свойствам. Они не только сочетают в себе полезные функции неорганических и органических блоков, но и отличаются большим структурным разнообразием, возможностью тонкой регулировки химических свойств, регулируемой пористостью, высокой площадью поверхности (от 1000 до 10000 м<sup>2</sup>/g), механической прочностью и термической стабильностью (зачастую превышающей 200°C). Такой широкий спектр свойств делает возможным их применение в различных областях науки и промышленности - хранение газа, катализ, обеззараживание сточных вод, доставка лекарств и других.

Однако гранулометрический состав и высокая добавленная стоимость металл-органических каркасов затрудняет их применение во всех вышеперечисленных областях. Кроме того, несмотря на высокую каталитическую и сорбционную активность MOFs, она остается все же недостаточной для ряда применений. Функциональные свойства “простых” металл-органических не удовлетворяют запросам промышленности, а специфические лиганды и методы синтеза, а также дополнительное оборудование для применения микро- и нанодисперсных порошков, и их удаления после использования увеличивают ценообразование в разы.

Именно поэтому исследования в области создания новых материалов на основе MOFs имеют огромный потенциал с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения. Важнейшими вопросами в данной области остаются минимизация стоимости таких материалов, равно как и влияние структуры на физико-химические свойства MOFs – сорбционные или каталитические.

В связи с этим **актуальной задачей** является **разработка методов получения** новых композитных материалов на основе тонких пленок

металл-органических каркасов на поверхности носителей, а также **изучение фундаментальных закономерностей сорбционных и каталитических взаимодействий** с их участием для целевых применений.

**Целью** диссертационного исследования является разработка методов и подходов к получению функциональных материалов на основе тонких пленок металл-органических каркасов на поверхности инертных или функциональных носителей, позволяющих управлять химическими, физическими и технологическими свойствами материалов, и дальнейшего изучения физико-химических основ процессов сорбции, катализа и сенсорики при применении материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Разработать метод получения металл-органических каркасов на поверхности полиэтилентерефталата и мезопористого золота.

2) Исследовать физико-химические свойства и структуру получаемых композитов с использованием современных методов анализа и исследования поверхностей.

3) Изучить основные закономерности взаимодействия полученных материалов с модельными соединениями (на примере имидаклоприда для сорбции, псевдоэфедрина для сенсорики и этилпараоксона для разложения).

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90212 Аспиранты, РФФИ 20-73-00151 и Мегагранта (постановление правительства 220) 220П\_075-15-2021-585

### **Научная новизна.**

1. Разработаны фундаментальные основы получения композитных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата,

позволяющие синтезировать металл-органические каркасы непосредственно на поверхности полимера.

2. Показано, что адсорбция экотоксикантов в порах композитного материала протекает согласно модели Фрейндлиха и включает в себя диффузию молекул адсорбата как между кристаллитами металл-органического каркаса, так и внутри них.

3. Предложен механизм синергетического усиления каталитической активности Льюисовских кислотных центров в структуре UiO-66 за счет внедрения плазмонных элементов в структуру композитного катализатора и установлено влияние комбинации факторов на эффективность процесса.

4. Показано, что комбинация гомохиральных металл-органических каркасов и мезопористой плазмон-активной подложки позволяет проводить энантиоселективную адсорбцию молекул псевдоэфедрина в присутствии биомолекул в сложных биологических матрицах для высокочувствительного детектирования методом поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии.

### **Практическая значимость**

1. Предложен простой и удобный метод получения нового поколения сорбентов для экотоксикантов (на примере имидаклоприда) на основе вторичного ПЭТ с иммобилизованным на поверхности слоем UiO-66, обладающих высокой сорбционной емкостью и низким гидравлическим сопротивлением при работе в реакторах колонного типа.

2. Разработан метод фотокаталитического разложения этилпараоксона в водных растворах с использованием гибридной каталитической системы на основе ковалентно-иммобилизованного UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата с внедренными плазмон-активными наночастицами серебра.

3. Разработан метод энантиоселективного детектирования псевдоэфедрина в сложных биологических матрицах с использованием иерархически пористого плазмон-активного сенсора на основе гомохирального металл-органического каркаса и плазмон-активной мезопористой пленки золота, с фемтомолярным пределом детектирования.

По результатам работы сформулированы **положения**, выносимые на защиту:

1. Синтез композитных материалов на основе полиэтилентерефталата с ковалентно-иммобилизованной тонкой плёнкой металл-органического каркаса  $UiO-66(Zr)$  и сорбционные свойства композита

2. Синтез новой каталитической системы на основе полиэтилентерефталата с тонкой плёнкой металл-органического каркаса  $UiO-66(Zr)$  и наночастицами серебра и каталитическая активность материала в реакциях плазмон-инициируемого гидролиза этилпараоксона.

3. Метод получения композита с иерархической пористостью на основе хирального металл-органического каркаса  $AlaZnCl$ , иммобилизованного на мезопористом золоте и применение материала для селективной сорбции и обнаружения энантиомеров псевдоэфедрина.

**Достоверность результатов исследований** подтверждается использованием современных методов физико-химического анализа, спектроскопии и микроскопии для исследования структуры материалов, входящих в «золотой» стандарт комплексного исследования в области наук о материалах и химии поверхностей.

#### **Апробация результатов работы**

Отдельные части работы докладывались и обсуждались на 5 специализированных конференциях, симпозиумах и семинарах всероссийского и международного уровней.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 9 материалов докладов на конференциях различного уровня.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 169 наименования. Работа изложена на 157 страницах, содержит 64 рисунка и 20 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Постникову П.С., а также соруководителям к.х.н. Гусельниковой О.А. и д.х.н. Юсубову М.С. за помощь и внимание к работе. Свиридовой Е.В. за постоянную всестороннюю поддержку во всех вопросах. Также автор выражает огромную благодарность всему остальному коллективу ИШХБМТ за дружественную обстановку и поддержку.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металл-органические каркасы являются одними из самых многообещающих претендентов на промышленное применение благодаря высокой удельной поверхности, высокой пористости, способности выступать в роли катализаторов и сорбентов [1–4]. Однако, несмотря на целый ряд преимуществ, MOFs имеют существенные недостатки – на сегодняшний день их применение ограничивается преимущественно малыми масштабами [5,6]. В первую очередь, это связано с гранулометрическим составом катализаторов – мелкие порошки MOFs имеют ряд недостатков для работы в классических промышленных установках связанных с агломерацией порошков в процессе реакции, что приводит к забивке колонных реакторов и фильтров, и, как следствие, повышению необходимого давления для дальнейшего проведения процесса [5–9]. Именно поэтому крайне важной задачей на сегодняшний день является разработка новых подходов к дизайну композитных материалов на основе MOFs для создания новых каталитических и адсорбционных систем для различного применения, а также исследование основных физико-химических закономерностей взаимодействия данных материалов с веществом.

Одним из потенциальных решений данной проблемы является иммобилизация MOFs на различного рода носителях. Дизайн таких сорбционных и каталитических систем, равно как и выборе метода получения, связан, в первую очередь, с методами интеграции MOFs и носителя [6,10]. Тем не менее, полученные композитные структуры часто обладают свойствами, превосходящими таковые для отдельных материалов и существенными преимуществами для дальнейшего внедрения в химико-технологические процессы [6,11].



Существует несколько принципиальных подходов к получению композитов на основе MOFs - нанесение предварительно синтезированных кристаллов MOFs на поверхности, отливка мембран и волокон с использованием полимеров в качестве матрицы, формирование кристаллов MOFs на поверхности, получение 2-D плёнок MOFs [6,12,13]. Однако наиболее эффективным способом является введение MOFs в виде тонких плёнок на твердые подложки/носителя [13–15].

Поверхностный дизайн таких композитов является сложной физико-химической задачей, требующей учета факторов взаимодействия на границе раздела фаз, предварительного изменения химического состава носителя (модификации) и разработки методов и подходов для получения конечного материала, обладающего желаемыми свойствами [10,16].

Именно поэтому целью настоящего литературного обзора является анализ современных методов иммобилизации металл-органических каркасов на различные поверхности, и оценка влияния данных процессов на физико-химические параметры сорбционных взаимодействий с органическими молекулами для практического применения в катализе, сорбции и сенсорике.

## 1.1. Методы и подходы к получению металл-органических каркасов на различных поверхностях

Для иммобилизации MOFs на поверхности носителей было разработано большое количество методов, которые условно можно разделить на методы *in situ*, когда образование металл-органических каркасов происходит непосредственно на носителе, и *ex situ* - нанесение уже предварительно синтезированных металл-органических каркасов на поверхность [17] (рисунок 1.1). Данные методы имеют свои преимущества и недостатки, о которых будет рассказано ниже.

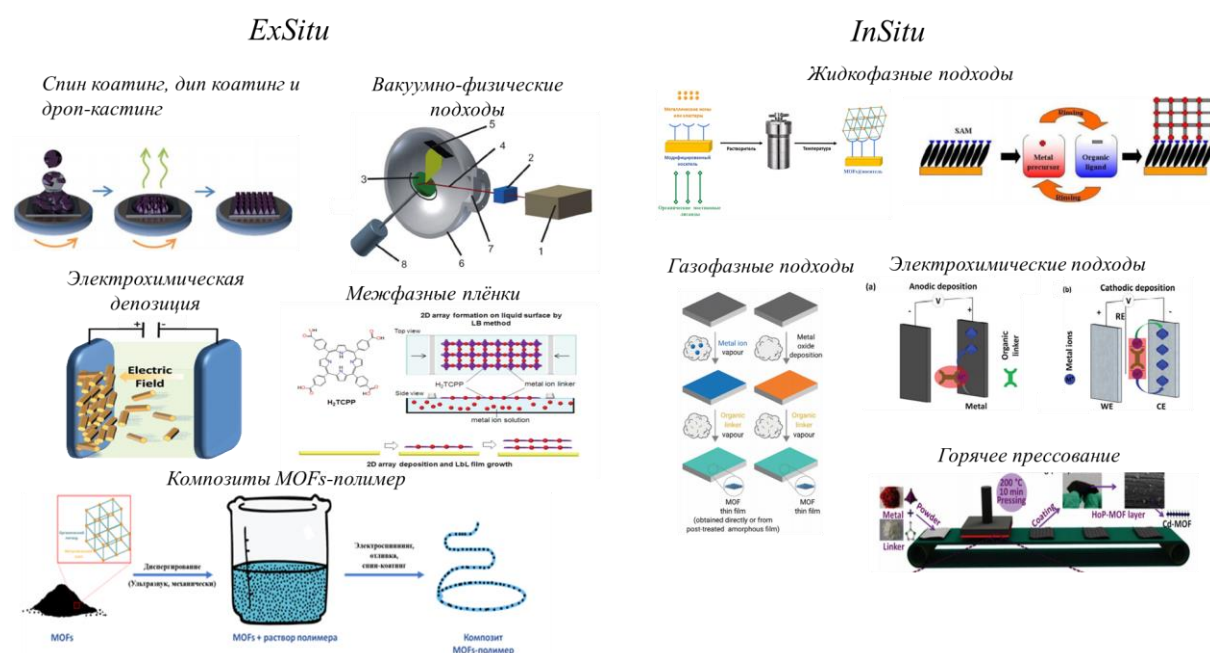


Рисунок 1.1 - Основные методы получения металл-органических каркасов на различных поверхностях (SurMOFs)

### 1.1.1. Формирование тонких пленок MOFs методами *ex situ*

Нанесение металл-органических каркасов на подложки методами *ex situ* подразумевает использование кристаллов MOFs, чаще всего полученных традиционным сольвотермальным методом (рисунок 1.2) [18]. Полученные частицы металл-органических каркасов диспергируют и наносят на подложку, как правило, без предварительной её

функционализации [17]. Существует несколько подходов к формированию тонких пленок металл-органических каркасов из порошков MOFs, полученных сольвотермально.



Рисунок 1.2 - Схема получения металл-органических каркасов сольвотермальным способом

### *Нанесение суспензии MOFs на поверхность с последующим испарением*

Одним из классических методов получения плёнок является нанесение кристаллов MOFs в суспензии легко летучего растворителя (рисунок 1.3.). При этом могут быть использованы как методы капельного нанесения на неподвижную подложку (так называемый дроп-кастинг), или вращающуюся (спин-коатинг), а также обычным погружением в суспензию с последующим извлечением (дип-коатинг). Спин-коатинг является закономерным развитием методов дроп-кастинга, где центробежные силы способствуют формированию более тонкого и равномерного слоя с лучшим распределением кристаллов MOFs по подложке [19]. Кроме того, спин-коатинг – позволяет использовать и полимерные связующие для получения мембран, содержащих MOFs [20].

Например, метод спин-коатинга успешно использовался для получения пленки  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{-MOF}$  толщиной 8 мкм на стекле, покрытом оксидом индия-олова [21]. Метод дип-коатинга, в свою очередь, был

успешно применен С. Sanchez и соавторами для нанесения MIL-101 на кремний, [22], причем толщина пленки определялась концентрацией суспензии и количеством погружений.



Рисунок 1.3 - Схема получения металл-органических каркасов спин-коатингом [22] © Royal Chemical Society, 2018

Данные методы являются одними из самых простых и доступных, не требуют специализированного аппаратного оформления или высококвалифицированного персонала. Однако, особенности испарения жидкости с плоских подложек приводит к образованию так называемого coffee ring, где концентрация кристаллов в центре пятна существенно ниже, чем на краях высохшей капли. И, если спин-коатинг позволяет предотвратить образование таких структур, то критическое влияние гранулометрического состава исходных порошков MOFs на равномерность нанесения не может нивелировано в рамках данных подходов [23].

Данные недостатки вылились в исследования в направлении получения гомогенных кристаллитов MOFs. Так, например, Q. Lu и соавторами были получены 2D наноллисты Cu-TCPP с последующим нанесением суспензии на субстраты из оксида олова, легированного фтором [24]. В данном случае равномерность распределения определяется, в первую очередь, формой кристаллов. Наноллисты могут быть получены

эксфолиацией MOFs под действием ультразвука, химических реагентов или механических воздействий [25–27].

### ***Межфазный синтез 2D пленок с последующим осаждением***

Интересной альтернативой нанесению пленок MOFs методами осаждения из суспензий является синтез протяженных пленок на границе раздела фаз. Межфазный метод заключается в образовании кристаллических 2D структур на границе раздела фаз жидкость/жидкость или жидкость/воздух [12]. Данный метод может быть использован для выращивания металл-органических каркасов и на поверхностях. Так, например, Chen и соавторы успешно применили данный подход для синтеза пленок металл-органических каркасов  $\text{Ag}_3\text{VHT}_2$  и  $\text{Au}_3\text{VHT}_2$  на границе раздела в системе ацетонитрил-этилацетат/вода [12]. Существуют также примеры получения пленок MOFs на границе раздела вода/воздух [28]. Полученные пленки могут быть нанесены на носители [29,30]. Логичным продолжением данной группы подходов является один из наиболее известных способов формирования мономолекулярных пленок – метод Ленгмюра-Блоджетт (рисунок 1.4)[31].

К сожалению, данные методы получения MOFs имеют очевидные недостатки. Тонкие пленки MOFs разрушаются при минимальных воздействиях, что делает процесс сложно масштабируемым и пригодным лишь для лабораторных применений[12]. Формирование пленок с использованием методов Ленгмюра-Блоджетт, в целом, позволяет избежать существенной деградации пленки, однако, не способствует повышению адгезии [32].

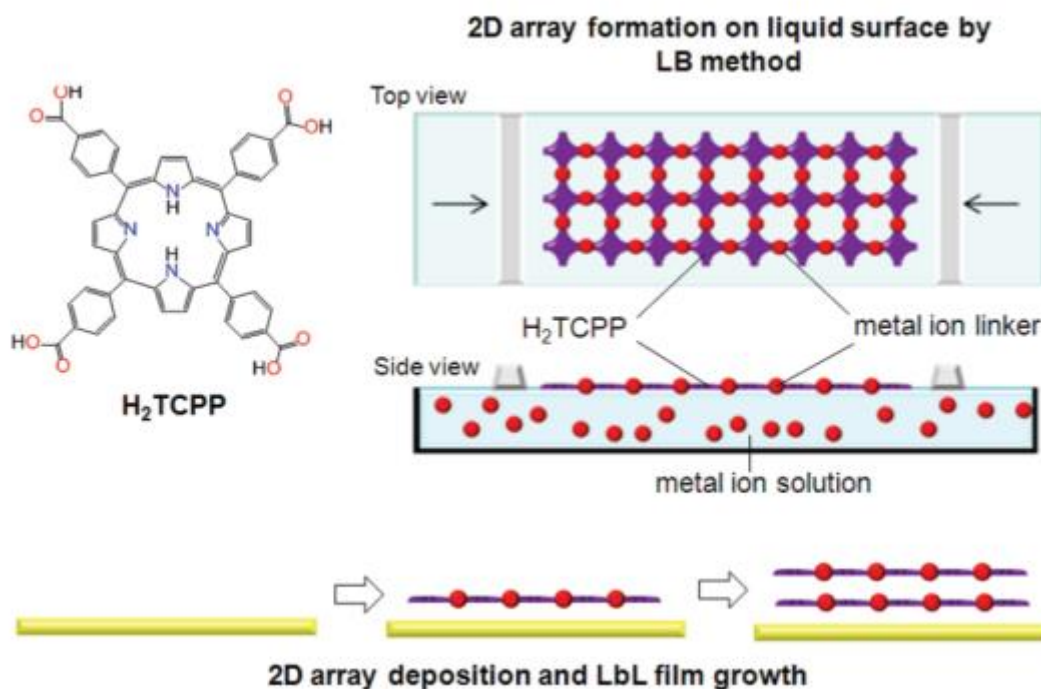


Рисунок 1.4 - Схематическая иллюстрация получения пленок металл-органического каркаса NAFS-2 с помощью Лэнгмюр-Блоджетта метода [33] © American Chemical Society, 2011

### ***Вакуумно-физические подходы***

К числу *ex situ* методов относятся и различные методы физического высоковакуумного напыления, заключающиеся в испарении MOFs с последующим осаждением на поверхности.

Основной метод является испарение MOFs использованием тепловой или лазерной энергии в высоком вакууме. Вместе с тем использование высоких температур для испарения MOFs крайне неблагоприятно в связи с деградацией структуры каркаса, поэтому, зачастую, применение лазеров является предпочтительным. Так, например, в работах Fisher и др. в 2014 и 2017 годах было реализовано применение фемтосекундного импульсного лазера для нанесения  $\text{EuIM}_3$  и ZIF-8,

(рисунок 1.5) [34,35]. Для предотвращения деградации MOFs при абляции в качестве мишеней использовали композиты с полимерами.

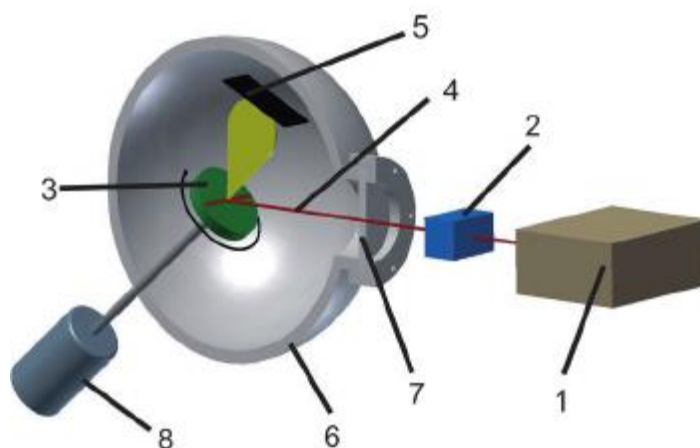


Рисунок 1.5 - Иллюстрация установки сканирующего фемто-секундного лазера (1: лазер, 2: сканер, 3: мишень, 4: лазерный луч, 5: подложка, 6: вакуумная камера, 7: оптическое окно, 8: двигатель) [35] © John Wiley & Sons, 2014

Техники физического вакуумного нанесения зачастую приводят к частичной деградации 3D топологии металл-органических каркасов, что приводит к образованию пленок MOFs с низкой пористостью [36]

### *Электрофоретическое осаждение*

Недостатки методов осаждения стали основной причиной поиска новых подходов к иммобилизации кристаллов MOFs на поверхностях. Например, для проводящих подложек был разработан метод электрофоретического осаждения. В данном методе электрическое поле прикладывается к суспензии заряженных частиц в неполярном растворителе, что позволяет перенести нано и микрочастицы на проводящую подложку, служащую электродом (рисунок 1.6.). Электрофоретическое осаждение хорошо зарекомендовало себя для получения тонких пленок, особенно при использовании наноразмерных кристаллов MOFs. Классическим примером являются процедуры нанесения

нанолистов металл-органического каркаса  $\text{Ni}_3(\text{HAB})_2$  на никелевый электрод для применения в качестве суперконденсатора [37]. Данный метод был применен и Feng для получения гибридных пленок  $\text{Ln}@\text{UiO}-66$  на стекле с покрытием из оксида олова, легированного фтором [38].

Тем не менее, существенным недостатком метода является необходимость использования проводящих подложек, заряженных частиц MOFs и добавления агентов для изменения заряда и сохранения структуры MOFs, что значительно ограничивает его применимость [39].

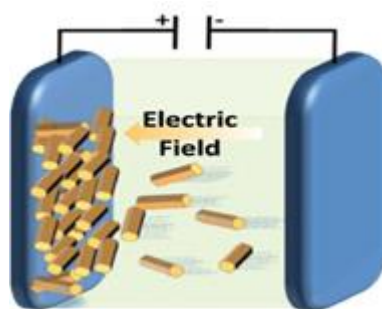


Рисунок 1.6 - Схема получения металл-органических каркасов электрофоретическим подходом [40] © Nature publishing group, 2016.

### ***Получение композитов MOFs-полимер***

В качестве отдельной категории методов формирования межфазной границы между кристаллами MOFs и полимерными материалами можно рассматривать методы диспергирования порошков MOFs в полимерных матрицах. Данные методы чаще всего востребованы для получения мембран для разделения газов [41,42]. В общем, метод заключается в диспергировании предварительно синтезированных кристаллов MOFs в растворе полимера с образованием стабильных суспензий [43]. Полученная суспензия используется для создания готового материала методами спин-коатинга, отливки или электроспиннинга (рисунок 1.7).

Данные подходы довольно легко масштабируются, что, безусловно, делает их привлекательными с точки зрения дальнейшего применения. Тем не менее, они ограничены лишь мембранными технологиями разделения и



практически не могут применены для сорбционных и каталитических технологий.



Рисунок 1.7 - Схема получения композитов MOFs-полимер

Так, например в работе Lun Shu и коллег была получена мембрана на основе MOFs BUT-203 и полиэтиленimina, которая, в дальнейшем, использовалась для удаления метиленового синего из водных растворов [44]. Amedi и Aghajani применяли данный метод для получения композитов на основе ZIF-8 диспергированного в полиэфирном блок-сополимере для разделения газов  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  [45].

Несмотря на простоту методов *ex situ* одной из самых главных проблем является контроль морфологии поверхности и распределения кристаллов MOFs [17]. Традиционно, сольвотермальные методы получения MOFs приводят к образованию полидисперсных частиц, что приводит к высокой шероховатости функционализированных поверхностей и неравномерности в распределении слоев. Однородные пленки в таком случае могут быть получены лишь в особых условиях при использовании монодисперсных суспензий MOFs и особых, подчас весьма трудозатратных, процедур нанесения [14].

### 1.1.2. Методы синтеза MOFs на поверхности материала (*in situ* подходы)

Существующие недостатки методов иммобилизации MOFs могут быть преодолены при изменении способа их формирования – использования методов роста кристаллов «снизу вверх» на поверхности носителя [17,18]. Стоит отметить, что рост тонких пленок MOFs методами *in situ* можно проводить как на предварительно модифицированных органическими функциональными группами поверхностях, так и на «чистых» поверхностях, не содержащих линкеров для роста пленок [46,47].

Для получения 3D структуры MOFs на «чистой», не модифицированной, поверхности, необходимо использование физических методов нанесения прекурсоров металлов и органических лигандов. Для этих целей зачастую используются газо-вакуумные (вакуумно-химические и вакуумно-физические) и электрохимические методы:

#### *Электрохимические методы формирования MOFs*

Наличие зарядов на прекурсорах металл-органических каркасов позволяет получать тонкие пленки металл-органических каркасов на поверхности под действием электрохимического тока в растворе прекурсоров MOFs. Различием электрохимических подходов *ex situ* от *in situ* является то, что в методе *in situ* зарядом должны обладать прекурсоры MOFs, а не сами металл-органические каркасы [48,49]. В связи с этой причиной существует 2 вида электрохимических подходов *in situ* (рисунок 1.8). Первый вид – анодное осаждение, где в качестве анода используется металл или оксид металла, а органический лиганд мигрирует к заряженному металлу. Вторым методом является катодное осаждение, в котором органические лиганды депротонируются в катодном пространстве и служат основой для роста кристаллов на поверхности.

Так S.Worrall и соавторы применили метод анодного осаждения для большого ряда имидазолатных каркасов: ZIF-4, -7, -8, -14 и -67 на цинковых

и кобальтовых электродах [50]. Полученные композиты применялись в качестве суперконденсаторов.

Zhang с сотрудниками, напротив, использовали методы катодного осаждения для иммобилизации пленки FeBTC на поверхности стеклоуглеродного электрода для использования в электрокаталитическом восстановлении углерода и в качестве адсорбентов для диэтил и дибутилфталата[50].

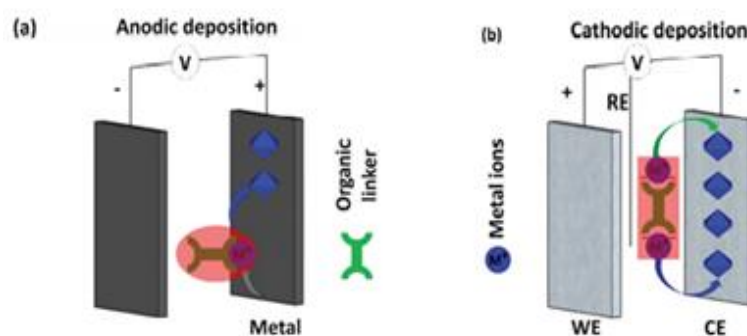


Рисунок 1.8 - Схема (a) анодного [51] © Nature, 2016 (b) катодного осаждения для получения плёнки MOFs [52] © Royal Chemical Society, 2014

Несмотря на возможность получения плёнки металл-органических каркасов с регулируемой толщиной, данные методы малоприменимы для активных металлов (или органических лигандов), способных окисляться при наложении потенциала [13].

### ***Газофазные (вакуумные) химические подходы к формированию тонких пленок MOFs***

Преимуществом вакуумных методов является возможность покрытия пленками MOFs сложных поверхностей, например на изогнутых или внутренних поверхностях труб [53].

### Вакуумно-химические подходы

Существует два основных метода вакуумно-химического осаждения тонких пленок MOFs на поверхности: химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и Атомное послойное осаждение (ALD) [16].

#### Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

В данном подходе на поверхности материала осаждается тонкая пленка оксида металла, после чего органический лиганд подается в реактор в газовой фазе (рисунок 1.9а). Так, например, Sungmin Han и соавторами была получена тонкая пленка металл-органического каркаса HKUST-1 на оксиде кремния.

Данный метод был модернизирован Huang и коллегами: прекурсор металла располагался непосредственно рядом с подложкой и нагревался до температур, близких к плавлению. Перенос кластеров металла осуществлялся с использованием паров воды (рисунок 1.9б) [54].

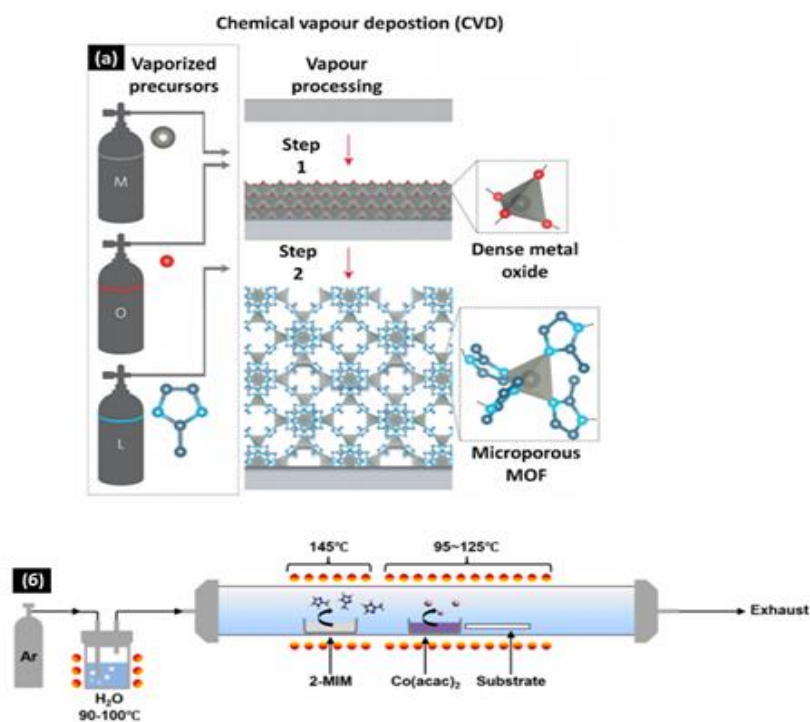


Рисунок 1.9 - (а) Схема химического осаждения из паровой фазы [36]® Nature publishing group, 2016 (б) Схема химического осаждения из паровой фазы с паровым потоком воды [54] ®American Chemical Society, 2020

Плюсами данного подхода являются возможная масштабируемость и в некоторых случаях реакции могут протекать без применения высокого вакуума, минусами является конечно же низкая степень контроля толщины [10].

#### *Атомное послойное осаждение (ALD)*

Атомное послойное осаждение является закономерным развитием методов CVD. Принципиальное отличие метода состоит в самоограничивающемся послойном формировании металл-органического каркаса, что позволяет контролировать толщину плёнки [10]. Первым наносится монослой летучего прекурсора, после которого камера продувается инертным газом и в реактор подается второй прекурсор (рисунок 1.10). Последовательное повторение процедур позволяет формировать тонкие пленки MOFs с высокой степенью равномерности и гомогенности [10].

К недостаткам газофазных подходов можно отнести высокую стоимость аппаратного оформления, необходимость использования летучих лигандов, и низкую степень масштабируемости процессов [54]. Тем не менее, высокая степень чистоты получаемых MOFs, равномерность их нанесения, а также отсутствие органических растворителей делают данную группу методов незаменимой для микроэлектроники [55,56].

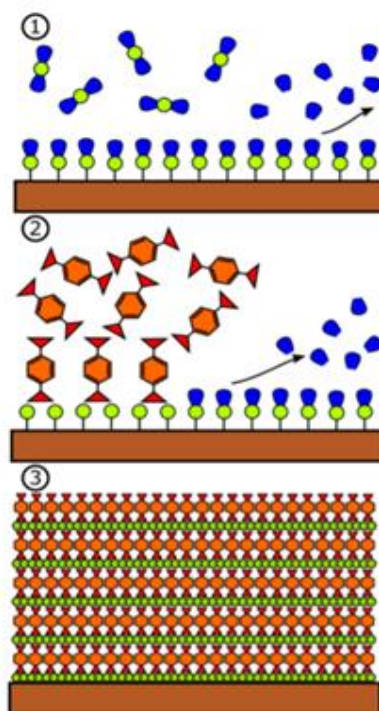


Рисунок 1.10 - Схема атомного послойного осаждения [57] ©  
American Chemical Society, 2016.

В принципе, поверхности без предварительной модификации органическими молекулами могут служить ядром для зарождения металл-органического каркаса в случае, если подложка сама является источником ионов металла. В данном случае требуется значительное количество энергии для формирования MOF, как это было продемонстрировано в методе анодного осаждения, химического осаждения из паровой фазы показано в следующем методе

### ***Метод горячего прессования***

Относительно новым методом формирования тонких пленок MOFs является горячее прессование порошков органических лигандов и прекурсоров металла на различных подложках (рисунок 1.11). Зачастую, данный метод может быть применен для синтеза пленок MOFs на поверхности оксидов металлов в качестве подложек. Синтез MOFs проходит без растворителя при высоких давлениях и температурах.

Так, например в работе Kun Zhang и соавторов был разработан метод получения ряда MOFs (MiL53(Al), ZIF-8, UiO-66 и MFM-300) на различных текстильных материалах (хлопок, арамид и полиэстер) [58]. В данном случае прекурсоры измельчались, смешивались и наносились на поверхность тканевой подложки, после чего MOFs образовывались из компонентов в процессе горячего прессования.

Достоинством данного метода, является отсутствие растворителя, что является определяющим фактором для некоторых областей применений [58]. Недостатками же является невысокая гомогенность полученных металл-органических каркасов, а также высокие требования к стабильности подложек и самих металл-органических каркасов при высоких давлениях и температурах [13].

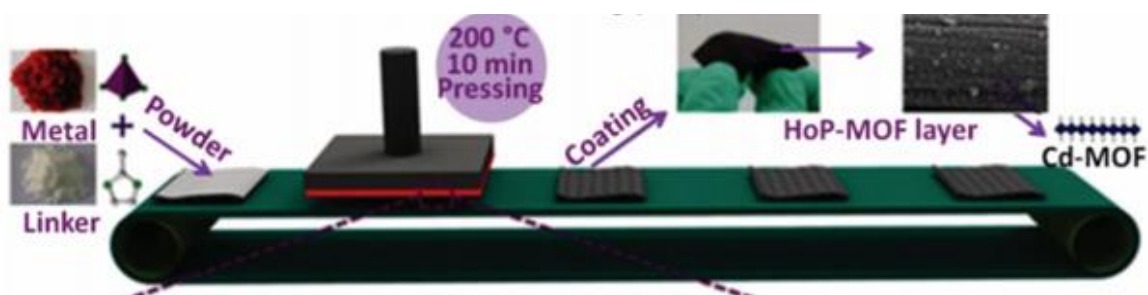


Рисунок 1.11 - Схема получения металл-органических каркасов горячим прессованием © John Wiley & Sons, 2016 [59].

Методы формирования MOFs на немодифицированных поверхностях отличаются большим разнообразием, однако, при этом, адгезия кристаллитов MOFs и подложки является низкой, что отрицательно сказывается на стабильности композита. Более того, в последнее время появились сообщения о том, что выращивание кристаллов MOFs на модифицированных поверхностях способствует электронному транспорту между подложкой и пленкой каркаса [60].

Предварительная модификация подложки проводится для повышения адгезии MOFs за счет формирования единой структуры, связанной

координационными связями. Для этого на поверхность вводятся органические молекулы, служащие зародышами для роста кристаллов MOFs. К таковым можно отнести лигандные группировки, например, –COOH; –OH; –NH<sub>2</sub>, которые, в дальнейшем, выступают в роли первого слоя для формирования 3D структуры MOFs (рисунок 1.12). Модифицирование подложки функциональными группами в основном применяется для связывания подложки с MOFs при использовании жидкофазных методов, по причине возможного смывания полученного координационного полимера на поверхности, поэтому далее будут рассмотрены жидкофазные методы роста тонких пленок MOFs *in situ* с предварительной модификацией.

Существует ряд стратегий для функционализации подложек, и выбора метода создания активных центров очень сильно зависит от типа материала. Все методы в рамках данного обзора осветить невозможно, поэтому мы сконцентрировались на второй стадии процесса - формирования самих пленок MOFs.

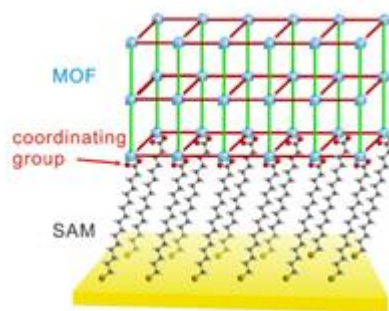


Рисунок 1.12 - Схема функционализации подложки и последующего роста металл-органических каркасов © Elsevier, 2016 [14].

### ***Жидкофазные методы***

Жидкофазные подходы для роста *in situ* поверхностных металл-органических каркасов являются самыми распространенными ввиду своей простоты и удобства [8]. К жидкофазным методам можно отнести рост



пленок в процессе сольвотермального синтеза MOFs, за счет выдерживания в маточных растворах MOFs [61]. Рассмотрим данные методы более подробно:

*Нанесение тонких пленок MOFs в процессе сольвотермального синтеза MOFs.*

Данный метод является одним из самых простым в качестве реализации жидкофазных подходов. Стратегия состоит в погружении соответствующего носителя в раствор прекурсоров MOFs и последующим сольвотермальным синтезом. Однако, данная методика имеет серьезной недостаток в виде слабого контроля свойств получаемых пленок: их толщины, ориентации кристаллитов и др. Значительное улучшение качества осаждаемой пленки может быть достигнуто как указывалось выше путем функционализации поверхности. Тем не менее, основная проблема здесь заключается в том, что наиболее часто используемые многие модифицирующие агенты не являются стабильными в условиях сольвотермального синтеза [14].



Рисунок 1.13 - Схема роста SURMOFs в процессе сольвотермального синтеза

### *Выдерживание в маточных растворах MOFs*

Нестабильность многих модифицирующих агентов в условиях сольвотермального синтеза, привела к разработке альтернативного метода: кристаллизации из маточных растворов при комнатной температуре. Маточные растворы представляют собой жидкие фазы сольвотермального синтеза MOFs после осаждения большей части продукта и фильтрации. Тем не менее, эти растворы все еще содержат достаточно исходных материалов, чтобы медленно генерировать MOFs. Погружая в данный раствор модифицированную подложку (чаще всего вертикально), можно добиться роста металл-органических каркасов на поверхности. Иногда толщину слоя в некоторых случаях можно контролировать длительностью нахождения подложки в растворе [60]. Несомненным достоинством данного метода является “мягкость” – отсутствие высоких температур, а также простота.



Рисунок 1.14 - Схема роста SURMOFs в процессе выдерживания в маточных растворах

### *Послойное осаждение*

Методика послойного осаждения (LbL) является закономерным улучшением вымачивания в маточном растворе и является одной из наиболее часто используемых синтетических стратегий для синтеза металл-органических каркасов на поверхности [62]. В процессе послойного осаждения модифицированная подложка поочередно погружается в

растворы, содержащие отдельные прекурсоры, а не их смесь в отличие от сольвотермального подхода. Между нанесением металлических ионов или кластеров и органических лигандов поверхность промывается для предотвращения отдельного синтеза порошка MOFs. Среди достоинства методов послойного осаждения – это возможность, как и в методе ALD регулировать толщину плёнки MOFs количеством циклов, а также уменьшение перцентилиа взаимного проникновения металл-органических каркасов - рост второго и каркаса в порах первого, тем самым уменьшая размер доступных пор, являющимся ключевым фактором при сорбционных или каталитических процессах [14].

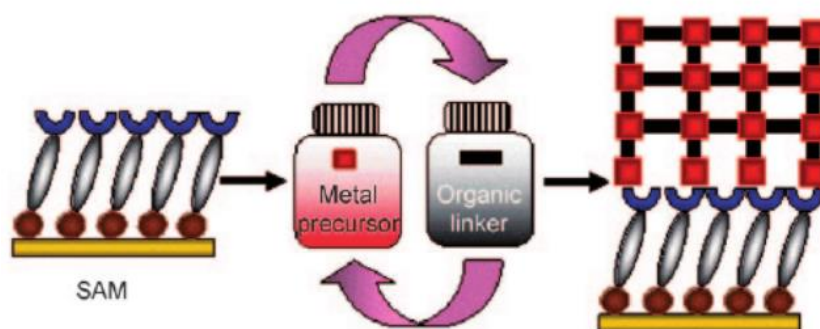


Рисунок 1.15 - Схема методики послойного осаждения [63] © John Wiley & Sons, 2009

## 1.2. Физико-химические основы сорбционных процессов с использованием MOFs

Благодаря таким уникальным свойствам металл-органических каркасов, как контролируемая пористость, высокая удельная поверхность и вариативный размер пор, металлоорганические каркасы широко исследуются в качестве перспективных материалов для различных процессов селективной жидкостной и газофазной адсорбции, таких как селективная адсорбция, твердофазная экстракция, очистка веществ и высокоэффективная жидкостная хроматография [64].

Эффективность адсорбционных процессов определяется, в первую очередь, адсорбционной способностью адсорбентов (большая пористость, геометрия пор), селективностью по отношению к конкретным соединениям и возможностью регенерации адсорбента [65,66]. Кроме того, наличие активных адсорбционных центров, таких как различные функциональные группы (кислотные или основные), ионы металлов, оксиды, соли металлов, повышает эффективность пористых адсорбентов в процессах селективной адсорбции. Наличие управляемых поверхностных свойств каркасов, а также возможность синтеза структур с различными активными функциональными центрами (металлические ионы, координационно ненасыщенные участки (CUS) и функционализированными линкерами) открывают множество дополнительных возможностей для взаимодействия между адсорбатами и материалами MOFs.

Среди различных взаимодействий в металл-органических каркасах важную роль в процессе адсорбции играют:  $\pi$ - $\pi$ -контакты, водородные связи и координация с катионами металлов. Кроме того, гидрофильные и гидрофобные свойства сорбента также играют роль при контакте с MOFs. Следует отметить, что в некоторых случаях сильные взаимодействия между молекулами-гостями и каркасом могут вызывать структурные изменения или трансформацию каркаса, что, следовательно, влияет на селективность

процесса. Эти свойства, определяющиеся конформационной гибкостью структуры, являются отличительными для MOFs по сравнению с другими сорбентами. Также для металл-органических каркасов существует возможность повторного использования, после регенерации химическими способами, зачастую простой промывкой растворителем.

Данная глава посвящена современным теориям о взаимодействии молекул адсорбата с активными сайтами в структуре MOFs и призвана пролить свет на основные закономерности подобных взаимодействий.

### *Электростатические взаимодействия*

Электростатические взаимодействия являются наиболее часто наблюдаемым явлением при адсорбции, особенно в случае токсичных веществ (пестицидов, металлических ионов и др.) [67]. Для осуществления адсорбции на твёрдом сорбенте по электростатическому механизму необходимо присутствие на нём поверхностного заряда (рисунок 1.16), который, в свою очередь, обусловлен наличием определенных функциональных групп, способных к процессам протонирования или депротонирования. Такие заряженные частицы могут легко вступать во взаимодействие с противоположно заряженными адсорбатами [68].



Рисунок 1.16 - Электростатического взаимодействия MOFs с сорбатом

### ***Водородные связи***

Водородные связи, несмотря на их низкую прочность, способны существенно влиять на процессы сорбции в случае MOFs [69]. Так, например, адсорбция нитрофенола металлорганическим каркасом MIL-101-NH<sub>2</sub> может объясняться взаимодействием электронно-избыточным кислородом нитрогруппы с аминогруппой MOF.

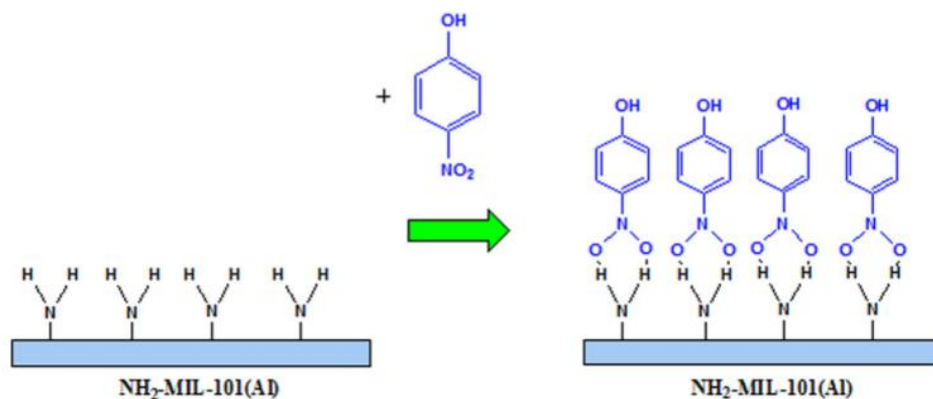


Рисунок 1.17 - Возможный механизм адсорбции паранитрофенола на NH<sub>2</sub>-MIL-101-Al путем водородной связи [70] © American Chemical Society, 2014

### ***Кисотно–щелочные взаимодействия***

Теория кислотно-основных взаимодействий Льюиса, основанная на донорах и акцепторах электронных пар, также применяется для объяснения процесса адсорбции металл-органическими каркасами (рисунок 1.18). Так например Vikrant K. и соавторами было экспериментально и теоретически показано, что преобладающим механизмом для MOFs 199 при сорбции летучих органических соединений является Льюисовские кислотные центры [71].

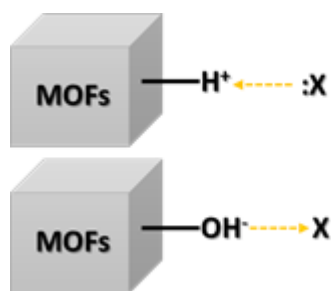


Рисунок 1.18 - Схема кислотно-основного взаимодействия MOFs с сорбатом

### ***Влияние металла***

Разные металлы могут совершенно по-разному реагировать с адсорбентами. Один металл может быть селективен по отношению к определенному адсорбенту, например в связи с возникновением дополнительных координационных связей, а с другим адсорбентом показывать совершенно незначительную сорбцию (рисунок 1.19).

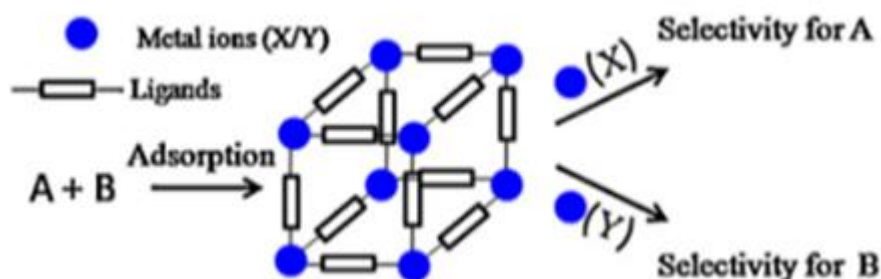


Рисунок 1.19 - Схема влияния металла на селективность сорбции[72]

® Elsevier, 2015

### ***π-π взаимодействия***

π-π взаимодействия относятся, так же, как и водородные связи, к нековалентным взаимодействиям, однако в данном случае процесс адсорбции основан на взаимодействии ароматических колец. Так например сорбция метилена-голубого металл-органическим каркасом может объясняться образованием таких контактов[73]

### ***“Дыхание” упаковки металл-органического каркаса***

Так как металл-органические каркасы являются высокопористыми кристаллическими материалами, то одной из их уникальных характеристик является способность изменять размер пор без изменения структурных свойств (рисунок 1.20). Как следствие этого, может наблюдаться селективная по размеру сорбата адсорбция [74].

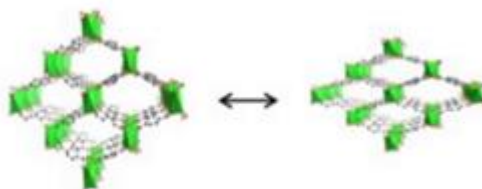


Рисунок 1.20 - Схема изменения пор MOFs [74] © Elsevier, 2012.

### ***Гидрофобные взаимодействия***

Гидрофобными, как правило, являются неполярные, малорастворимые в воде молекулы и обычно имеют длинные углеродные цепи. Гидрофобные взаимодействия часто наблюдаются при адсорбции органических веществ из водных сред (рисунок 1.21). Так Например, гидрофобный фторированный UiO-66 использовался для адсорбции органических растворителей из воды, а также для разделения воды и масла [75].

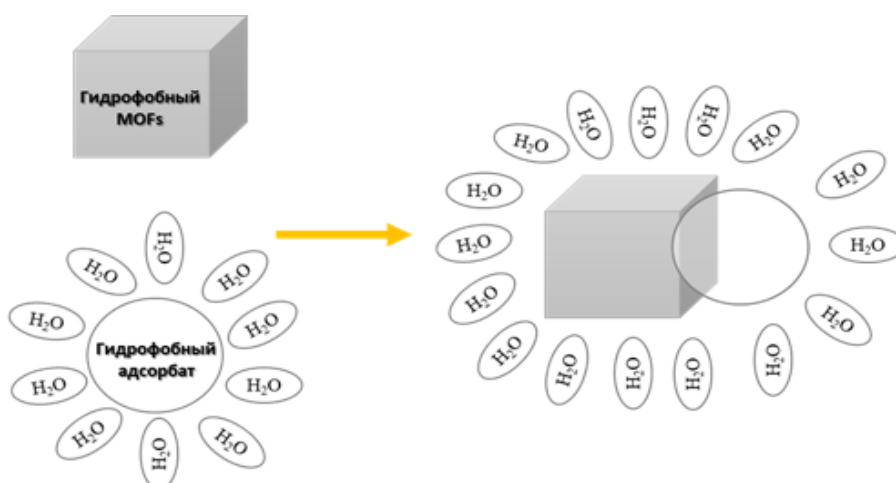


Рисунок 1.21 - Схема гидрофобного взаимодействия MOFs с сорбентом



В некоторых случаях при использовании MOF в форме поликристаллических порошков адсорбционные свойства самих порошков значительно уступают свойствам MOFs на поверхности. Такая разница в характере сорбции может быть объяснена образованием более ориентированных структур каркасов на поверхности материала, которая предотвращает перекрывание кристаллов, что в свою очередь обеспечивает более лёгкий доступ сорбата в поры. Кроме того, эффект может быть усилен за счет свойств самой подложки, которая сама по себе будет сорбировать нужный адсорбат. Таким образом, для материалов типа SURMOFs сорбционные свойства могут существенно усиливаться.

Кроме того, MOFs обычно выделяются в виде мелких частиц (50–100 нм), склонных образовывать мелкие водные суспензии, которые либо перемещаются по колоннам в реакторах, либо приводят к их засорению. В связи с этим композитные материалы имеют лучшую технологическую перспективу в связи с возможностью их использования в проточных установках.

Отдельные аспекты практического применения MOFs в качестве сорбционных материалов и катализаторов опубликованы нами в виде обзоров:

O.V.Semyonov Progress on Catalyst Development for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO<sub>2</sub> and Methanol / Chaemchuen S., Semyonov O. V., Dingemans J., Xu W., Zhuiykov S., Khan A., Verpoort F. // Chemistry Africa 2019.Vol.2. № 4. P. 533–549.

O. Semenov Prospects of hybrid materials composed of MOFs and hydride-forming metal nanoparticles for light-duty vehicle hydrogen storage / Kudiiarov V., Lyu1 J., Semenov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. // Applied Materials Today. 2021, Vol.25. P. 101208

## ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА PЕТ@UiO-66 И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ.

Как уже отмечалось в литературном обзоре, современное применение материалов на основе MOFs существенно осложнено их ценой и низкими технологическими характеристиками. Именно поэтому наши исследования были сконцентрированы на поиске релевантных подходов к получению MOFs на носителях с использованием вторичного сырья в качестве источника органических лигандов [76]. Принимая во внимание распространенность MOFs на основе терефталевой кислоты, мы обратили внимание на вторичный полиэтилентерефталат, представляющий собой типичный полиэфир. Терефталевая кислота может быть извлечена простым кислотным гидролизом, а гидролизованная поверхность PЕТ может служить основой для роста MOFs в виду наличия карбоксильных групп [77].

Не менее важной задачей являлся выбор металла для роста MOFs. К сожалению, не все MOFs на основе терефталевой кислоты обладают высокой стабильностью в водных растворах, что существенно ограничивает их применение для сорбции экотоксикантов из природных вод. По этой причине мы остановились на цирконии, который в сочетании с терефталевой кислотой позволяет получать кристаллический и стабильный MOFs UiO-66. Более того, применяемый для синтеза  $ZrCl_4$  является дешевым и доступным сырьем, производимым в промышленных масштабах.

Данные соображения позволили нам определиться с главным направлением исследований по получению композитных материалов на основе PЕТ@UiO-66.

## 2.1. Разработка метода синтеза металлоорганического каркаса UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата

Отправной точкой наших исследований являлась разработка методов поверхностного гидролиза PET для создания активных центров для роста UiO-66 (рисунок 2.1). В качестве объекта наших исследований выступали пластинки PET размером  $\sim 0,5 \times 0,5$  см, толщиной 0,15 мм, представляющие собой наиболее удобный субстрат для анализа структуры, свойств и изучения фундаментальных закономерностей сорбции.

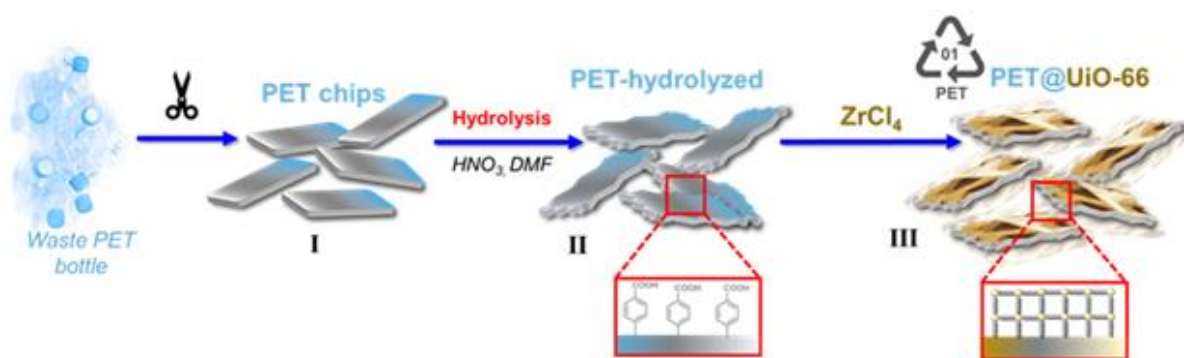


Рисунок 2.1 - Схема получения композитного материала PET@UiO-66

Гидролиз проводился в азотной кислоте, которая, согласно опубликованным данным, наиболее часто применяется для деполимеризации PET. Мы варьировали время гидролиза в диапазоне от 1 до 7 ч, причем в качестве основных дескрипторов процесса выступали механические свойства материала, содержание свободных карбоксильных групп на поверхности (по интенсивность пика O–H при  $2536 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах) и концентрацию Zr, определенную методом оптической-эмиссионной спектроскопии (ICP-OES) после процесса формирования кристаллов UiO-66 на поверхности. Результаты данных исследований представлены на графике (рисунок 2.2). После 1-3 ч гидролиза PET мы не наблюдали по ИК-спектрам появления свободных групп -COOH, однако, при использовании данного материала удалось получить UiO-66 на

поверхности в виде отдельных кристаллитов. 6 ч обработки  $\text{HNO}_3$  приводили к появлению ярко выраженных полос колебаний связей свободных  $-\text{COOH}$ -групп и значительному росту концентрации Zr после синтеза композита  $\text{PET@UiO-66}$ . Дальнейшее увеличение времени гидролиза не приводило к росту концентрации Zr, в то время как пластинки PET становились хрупкими, а их геометрический размер существенно уменьшался (рисунок 2.3). Поэтому 6 ч гидролиза в азотной кислоте признано оптимальным для применяемых пластинок PET.

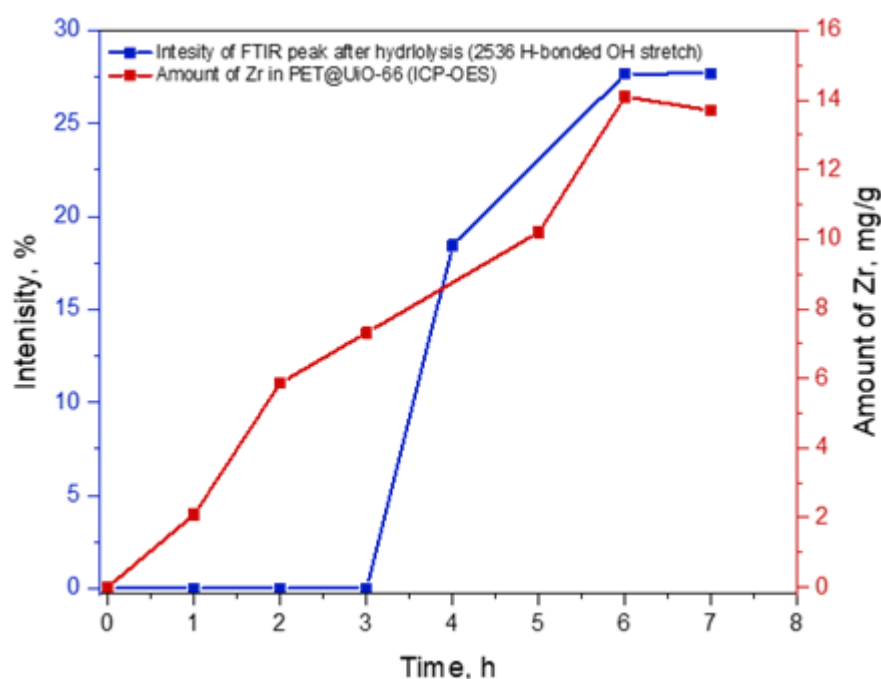


Рисунок 2.2 - Оптимизация времени гидролиза PET

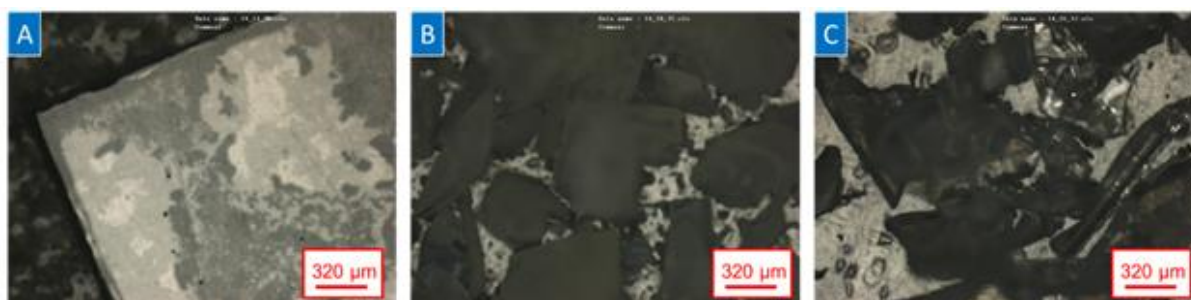


Рисунок 2.3 - Микроскопические изображения в конфокальном режиме: (A) исходного PET, (B) PET после 6 часов гидролиза, (C) PET после 7 часов гидролиза

### Исследование структуры PET@UiO-66

Ключевой задачей исследований являлось доказательство химической структуры композита и морфологии поверхности полученных материалов. Для решения данных задач нами применялся комплекс спектроскопических и микроскопических методов: инфракрасная спектроскопия (FTIR), порошковая рентгеновская дифрактометрия (XRD), атомно-силовая микроскопия (AFM), сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионным анализом (SEM-EDX), термогравиметрия (TG) в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (DSK) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS).

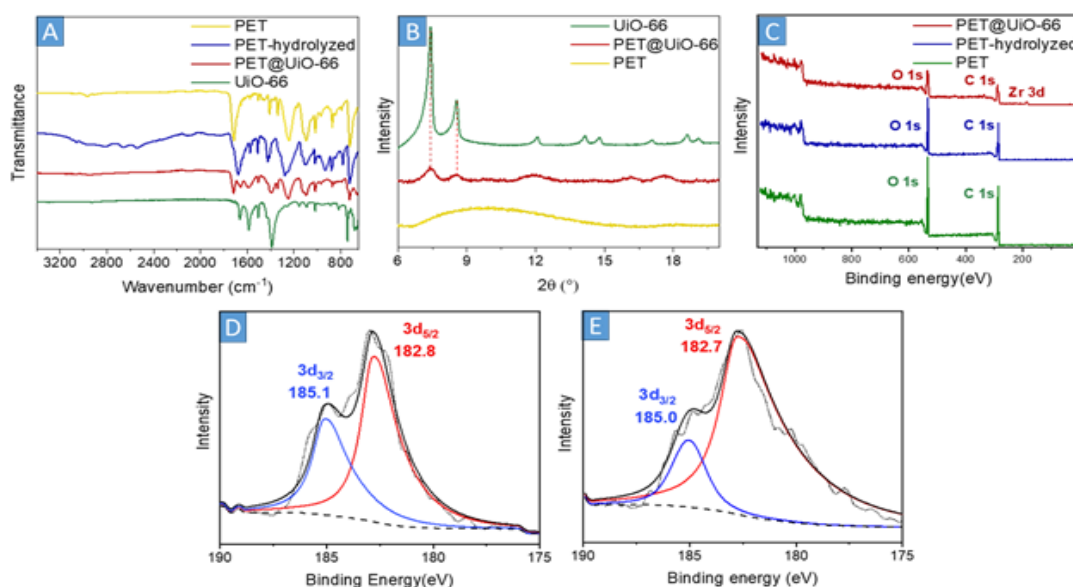


Рисунок 2.4- (А) ИК-спектры материалов (PET, PET-Н, PET@UiO-66, UiO-66); (В) Рентгеновские дифрактограммы (PET, PET@UiO-66, UiO-66); (С) Спектры XPS (PET, PET-Н, PET@UiO-66, UiO-66); (D) Спектры XPS высокого разрешения Zr3d UiO-66; (E) Спектры XPS высокого разрешения Zr3d PET@UiO-66

ИК-спектры PET, PET-Hydrolyzed, PET@UiO-66 и порошка UiO-66 представлены на рисунке 2.4А. ИК-спектр исходного PET содержит

характеристические пики для данного полимера в области 1713, 1407, 1241, 1096, 870, 724  $\text{см}^{-1}$  [78,79] (соотнесение пиков приведено в табл. 2.1). После гидролиза наблюдается смещение пиков карбонильных групп (1713  $\text{см}^{-1}$  и 1241  $\text{см}^{-1}$ ) в область более низких значений частот (1676 и 1277  $\text{см}^{-1}$ ), что, в сочетании с появлением пиков в области 3200–2400  $\text{см}^{-1}$ , а также 930  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствует о появлении свободных –COOH групп в процессе гидролиза [80].

Рост кристаллов UiO-66 на поверхности PET-Hydrolyzed приводит к заметному смещению положения полосы колебаний связей C=O с 1676 до 1653  $\text{см}^{-1}$ , что объясняется координацией карбоксильных групп с ионами металлов [81] (табл. 2.1). Полосы поглощения C–O при 1277  $\text{см}^{-1}$  и 930  $\text{см}^{-1}$ , а также полоса колебаний связей гидроксильных групп 3200–2400  $\text{см}^{-1}$  исчезали после синтеза. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о успешности превращений на поверхности.

Таблица 2.1- Соотнесение пиков ИК-спектроскопии

<b>РЕТ</b>	
Положение пика, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение
1713	C=O валентные в эфирах
1241	C=O валентные в эфирах
<b>РЕТ-Н</b>	
Позиция пика, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение
1676	C=O валентные (сдвиг к терефталевой кислоте)
1279	C=O валентные(сдвиг к терефталевой кислоте)
3200-2400	O-H валентные
<b>РЕТ@UiO-66</b>	
Позиция пика, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение
1715	C=O валентные в эфирах
1653	C-O координированный
1590	COO <sup>-</sup> антисимметричные валентные
<b>UiO-66</b>	
Позиция пика, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение
1663	C-O координированный
1586	COO <sup>-</sup> антисимметричные валентные

Образование кристаллической фазы UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата фиксировалось методами рентгеновской порошковой дифракции (рисунок 2.4В). На дифрактограммах PET@UiO-66 обнаруживалось два дополнительных широких пика при 7,3 и 8,5° (по сравнению с исходным PET) (рисунок 2.4В), которые связаны с дифракцией на кристаллах UiO-66 в соответствии с ранее опубликованными результатами [82,83]. Наличие данных рефлексов (даже относительно широких) в области малых углов предполагает образование кристаллических слоистых структур [84]. Уширение данных пиков связано с образованием поликристаллических пленок UiO-66, что, в общем и целом, является положительным фактором для дальнейшего применения полученных материалов в качестве сорбентов в виду развитой поверхности.

Косвенным доказательством формирования пористой пленки UiO-66 является значительное увеличение удельной поверхности и наличие ярко выраженной пористой структуры (рисунок 2.5). Исходный PET обладает низкой площадью поверхности (4,5 м<sup>2</sup>/г), (таблица 2.2). Площадь поверхности PET после гидролиза выросла до 15,8 м<sup>2</sup>/г, что свидетельствует о частичном разложении PET с образованием развитой шероховатой поверхности. Рост пористой плёнки UiO-66 привел к удвоению площади поверхности по сравнению с гидролизированным PET (27,9 м<sup>2</sup>/г). Аналогичные закономерности были обнаружены и в размере пор: гидролизированный PET-Н имел средний размер пор около 1,1 и 2,3 нм, в то время как образование UiO-66 увеличивает количество пор, а также их удельный объем (1,2, 1,5 и 2,4 нм), что является определяющим фактором для дальнейшей сорбции молекул-контaminантов [85].



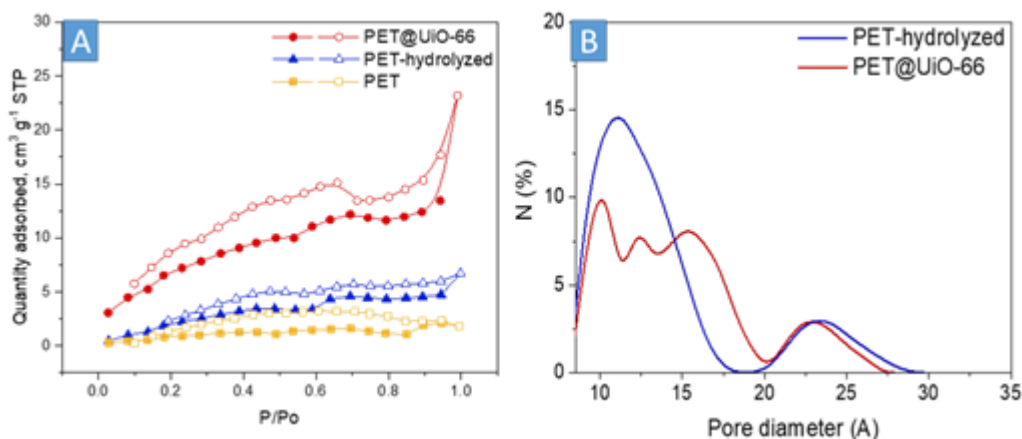


Рисунок 2.5 - (А) Изотермы адсорбции–десорбции азота: PET, PET-Н и PET@UiO-66; (В) Распределение пор по размерам PET-Н и PET@UiO-66

Таблица 2.2- Сводные данные БЭТ анализа

Адсорбент	Площадь поверхности ВЕТ, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Объём пор (ВН) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
PET	4.5	0.0030
PET-hydrolyzed	15.8	0.0094
UiO-66@PET	27.9	0.0262
UiO-66	527.1	0.0940

Химический состав поверхности PET@UiO-66 исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 2.4С-Е, 2.5). После гидролиза PET мы наблюдали увеличение интенсивности компонента C = O (289 эВ, Рисунок 2.5) в области C1s, что подтверждает образование COOH-групп (за счет удаления этиленгликоля). Рост UiO-66 приводит к появлению пиков в области Zr3d (рисунок 2.4D, E), интенсивность которых согласуется с данными TGA и ICP-OES (около 7,5% Zr на поверхности, таблица 2.3). Деконволюция пиков Zr3d позволила выявить два компонента при 185,0 (Zr 3d3/2) и 182,7 (Zr 3d5/2), что является характерным для UiO-66 (3d3/2 - 185,1 эВ, 3d5/2 - 182,8 эВ) [86].

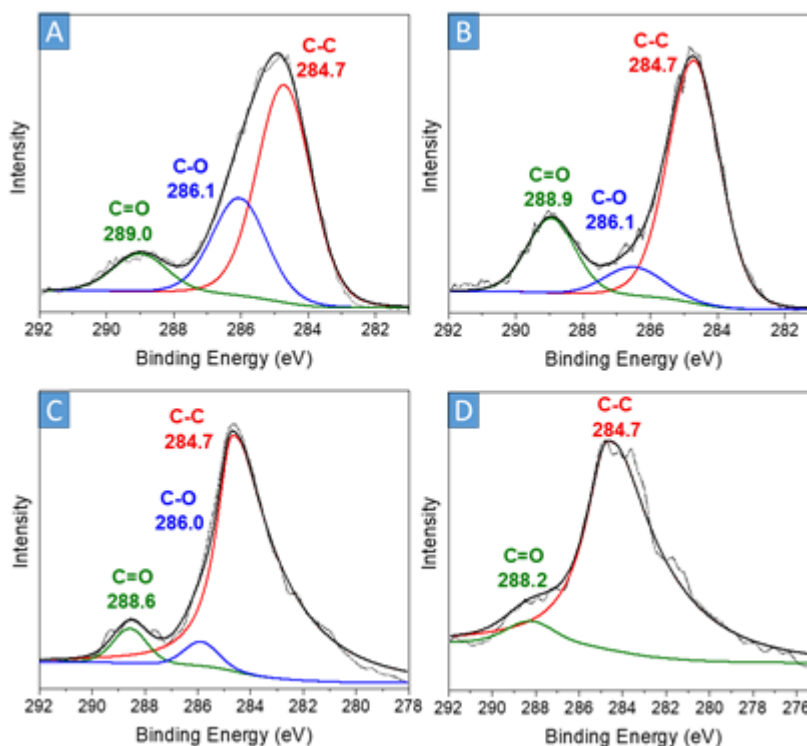


Рисунок 2.5- XPS спектр области C 1s (A) PET (B) PET после гидролиза (C) UiO-66 и (D) PET@UiO-66

Таблица 2.3. Элементный состав на поверхности материалов (по результатам XPS анализа)

Образец	Атомный состав, %		
	C	O	Zr
PET	74.7	25.3	-
PET-H	72.2	27.8	-
UiO-66	64.3	26.6	9.1
PET@UiO-66	62.6	29.9	7.5

Количество UiO-66 определялась двумя независимыми методами - термогравиметрией и атомно-эмиссионной спектроскопией, причем в качестве маркерного элемента выступал Zr. Согласно TG, содержание UiO-

66 в PET@UiO-66 составляет 4,5 мас. % (Рисунок 2.6, таблица 2.4), что соответствует количеству  $ZrO_2$  после термического разложения в атмосфере воздуха (14 мг Zr на г PET@UiO-66 (4,3%) (таблица 2.2).

Таблица 2.4- Данные TG/DSK и АЭС

Метод	Выходные данные, mg/g	Zr в PET@UiO-66, %	UiO-66 в PET@UiO-66, %
TG/DSK	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	1.48	4.51
	0.54		
ICP-OES	<b>Zr в PET@UiO-66</b>	1.41	4.30
	14.1		

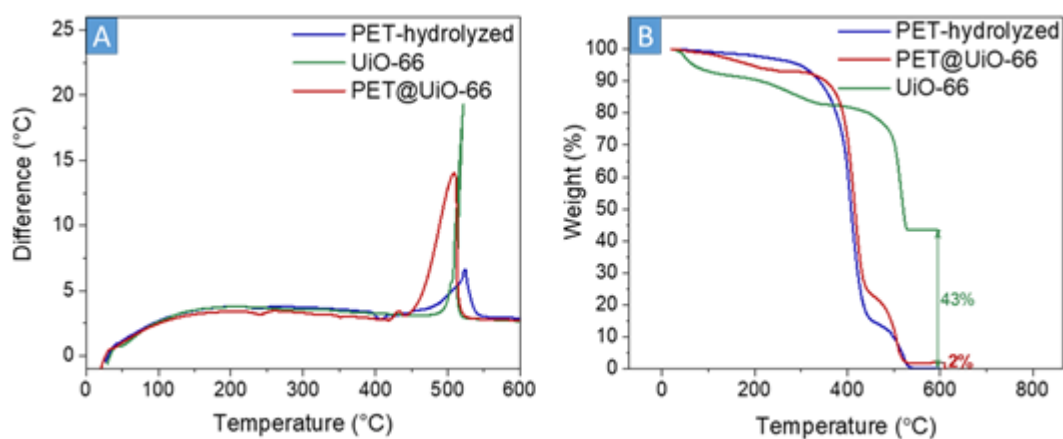


Рисунок 2.6- Кривые DSK (A) и TG (B) PET после гидролиза, PET@UiO-66 и UiO-66

Гидролизированный PET полностью разлагался при температуре 540°C без образования неорганического остатка (менее 0,1%). Кривые термического разложения PET@UiO-66 имеют сходный характер с кривыми порошков PET и UiO-66. Мы наблюдали незначительное

повышение термостабильности PET@UiO-66  $\sim 8$  °C (400-450°C) по сравнению с гидролизированным PET. Термическое разложение материала PET@UiO-66 привело к образованию неорганического остатка ( $ZrO_2$ ), который был использован для расчета содержания MOF в материале.

Морфология и распределение UiO-66 по поверхности оценивались методом SEM-EDX (рисунок 2.7). Поверхность PET представляла собой характерную для данного типа полимеров гладкую структуру без каких-либо существенных дефектов и особенностей. После гидролиза поверхность PET становилась более шероховатой с видимыми слоями и полостями (рисунок 2.7Б). После поверхностного роста UiO-66 морфология поверхности резко меняется, и исходная структура покрывается кристаллитами UiO-66 (рисунок 2.7С). Слой MOF представлен агрегированными наночастицами многогранной формы размером  $\sim 100$ - $300$  нм, что согласуется с ранее опубликованными результатами [87]. Данные EDX демонстрируют однородное распределение Zr с относительно высокой концентрацией (прибл. 24%).

Морфология поверхности на наноразмерном уровне исследовалась методами АСМ (рисунок 2.7Е-Г). Исходный PET представлен гладкой поверхностью с коническими выступами и умеренной шероховатостью ( $R_q=3,4$  нм). После гидролиза размер конических выступов увеличился с соответствующим увеличением шероховатости  $R_q$  до  $7,8$  нм. Формирование слоя UiO-66 привело к значительным морфологическим изменениям, согласующимся с изображениями SEM и данными по удельной поверхности. Морфологические особенности становятся ярко выраженными, что соответствует изменениям свойств материала.

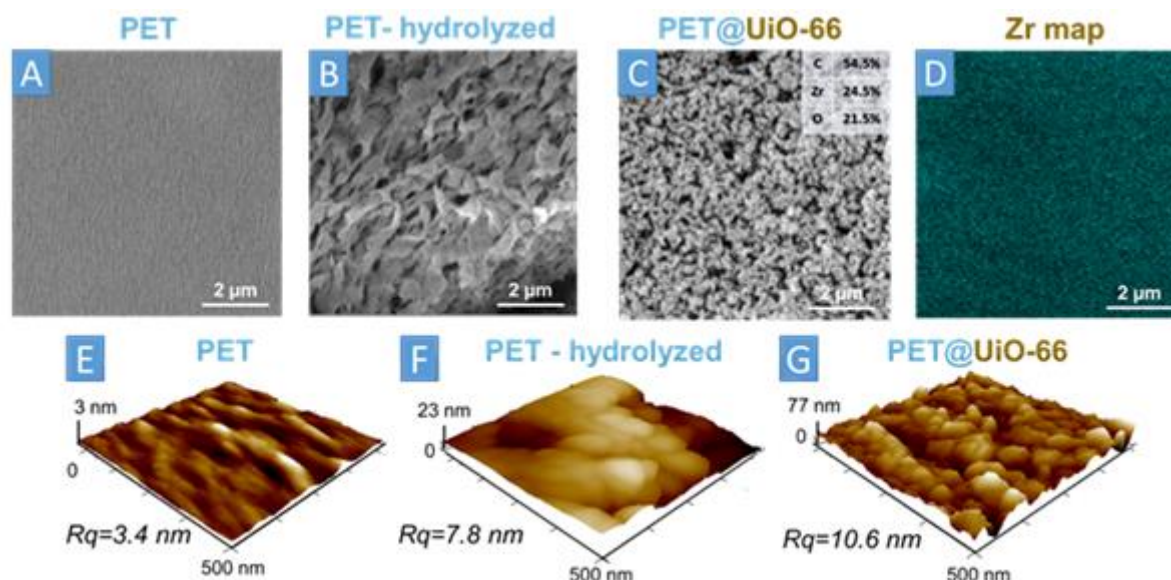


Рисунок 2.7 - Сканирующая электронная микроскопия (SEM): (А) PET; (Б) PET-Н; (В) PET@UiO-66; (Г) Карта распределения Zr по данным SEM-EDX PET@UiO-66; AFM изображения: (Е) PET; (Е) PET-Н; (Г) PET@UiO-66

Результаты экспериментальных исследований подтверждают образование слоя UiO-66 на поверхности пластинок PET. Полученный материал характеризуется относительно высокой площадью удельной поверхности, наличием пор, характерных для UiO-66, а также наличием большого количества потенциальных центров для адсорбции важнейших экотоксикантов, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для дальнейшего применения.

## 2.2. Изучение сорбционных свойств PET@UiO-66 на примере имидаклоприда

В качестве модельного экотоксиканта для изучения сорбционных свойств мы использовали распространенный инсектицид - имидаклоприд. Имидаклоприд является одним из наиболее широко используемых инсектицидов, обладающих, однако, ярко выраженным токсическим

действием в отношении желудочно-кишечного тракта, кардиореспираторной и нервной систем [88].

Для исследования эффективности адсорбции имидаклоприда на PET@UiO-66, мы провели эксперименты по изучению термодинамики и кинетики адсорбции. Количество имидаклоприда, адсорбированного PET@UiO-66, увеличивалось с ростом начальной концентрации (рисунок 2.8А). Адсорбционное равновесие не достигалось даже при концентрациях, соответствующих пределу растворимости имидаклоприда (2000 мкмоль/л), что свидетельствует о высокой адсорбционной емкости PET@UiO-66. Кинетические кривые адсорбции имидаклоприда при концентрациях 20 и 200 мкм/л на PET@UiO-66 показаны на рисунке 2.8В. Резкое снижение концентрации имидаклоприда наблюдалось в первые 5 мин, затем следовал более медленный процесс достижения равновесия в течение 60 мин от начального времени контакта. Полученный материал продемонстрировал чрезвычайно высокую скорость адсорбции имидаклоприда, особенно по сравнению с традиционными полимерными материалами [89].

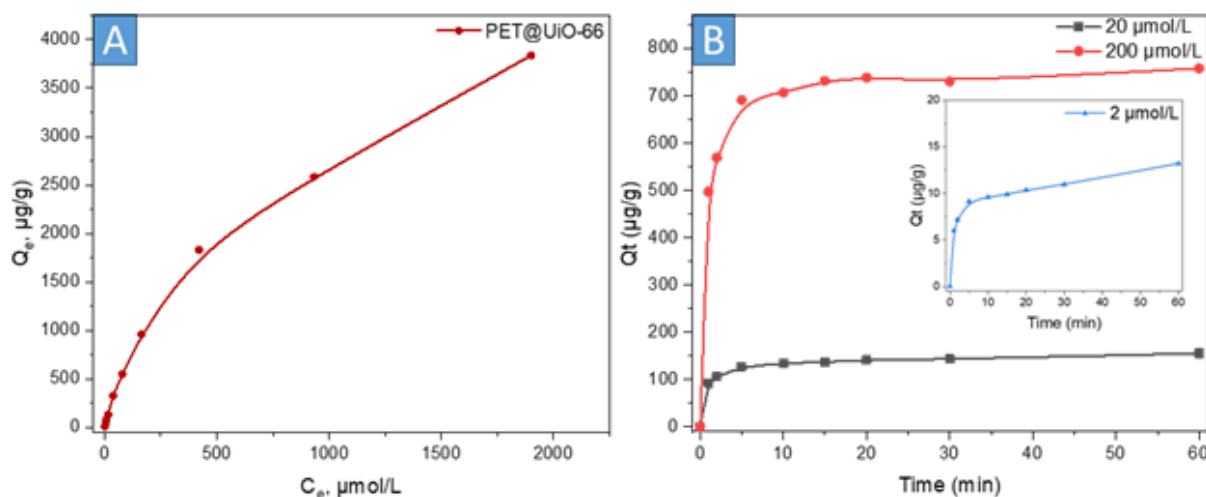


Рисунок 2.8- (А). Влияние начальной концентрации на адсорбцию имидаклоприда и (В) влияние времени контакта на адсорбцию различных концентраций имидаклоприда PET@UiO-66

Механизм адсорбции выявлялся по характеру изотерм с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина (рисунок 2.9). Ленгмюровская адсорбция подразумевает, что процесс происходит мономолекулярно на однородной поверхности, где после заполнения всех активных центров можно рассчитать адсорбционную емкость [90]. Поверхность PET@UiO-66 не является однородной, как видно из данных SEM и AFM (Рисунок 27), и ожидается, что модель Фрейндлиха будет более подходящей, поскольку предполагается, что монослойная и многослойная адсорбция могут происходить одновременно [91]. В модели изотермы Темкина считается, что энергия адсорбции и покрытие поверхности линейно уменьшаются из-за взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Согласно рисунку 2.9 и таблице 5, используя коэффициенты корреляции ( $R^2$ ) в качестве определяющего фактора, изотерма Фрейндлиха хорошо соответствовала экспериментальным данным с более высокими коэффициентами корреляции ( $R^2 > 0,989$ ), чем изотермы Ленгмюра и Темкина. Соответствие модели Фрейндлиха объясняется гетерогенным распределением участков адсорбции, представленных пористым MOFs по поверхности материала, а также многослойной природой UiO-66.

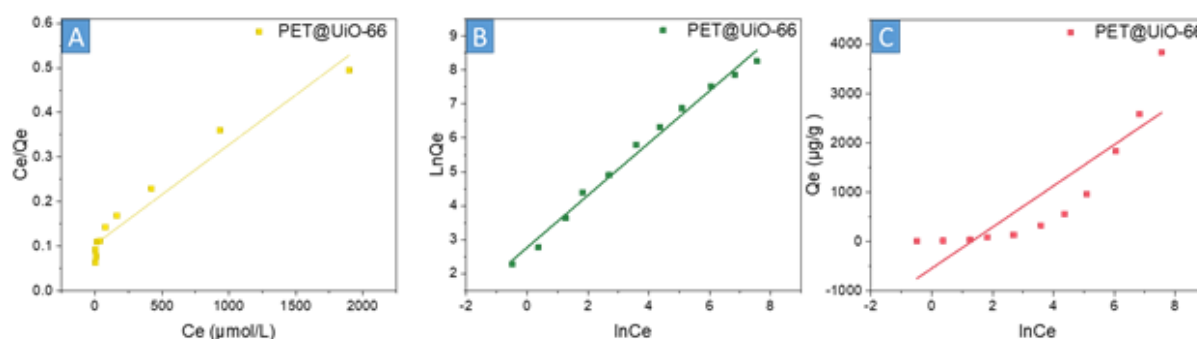


Рисунок 2.9- Аппроксимация экспериментальных данных с использованием: (а) изотермы Ленгмюра, (б) изотермы Фрейндлиха, (в) изотермы Темкина

Таблица 2.5 - Параметры уравнений изотермы адсорбций Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина

Адсорбент	Параметры изотермы Ленгмюра			Параметры изотермы Фрейндлиха			Параметры изотермы Темкина		
	$K_L$ , $L \cdot g^{-1}$	$Q_{max}$ , $\mu g \cdot g^{-1}$	$R^2$	$K_F$ , $mg \cdot g^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$K_T$ , $L \cdot g^{-1}$	$RT/b$	$R^2$
<b>PET@UiO-66</b>	0.0021	4472.88	0.953	15.991	0.768	0.989	0.271	417.94	0.745

Для определения механизма и оценки эффективности адсорбции использовались модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка для аппроксимации экспериментальных кинетических данных (Рисунок 2.10, таблица 2.6). Сравнение коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) для двух моделей показало, что адсорбция имидаклоприда на PET@UiO-66 описывается моделью псевдо-второго порядка ( $R^2 > 0,997$ ), которая подтверждает химический характер адсорбции. Такие результаты объясняются нековалентными взаимодействиями между PET@UiO-66 и имидаклопридом, и хемосорбция является основной лимитирующей стадией процесса адсорбции. Кроме того,  $Q_e$ , предсказанное по модели псевдо-второго порядка, хорошо согласуется с экспериментальной адсорбционной емкостью. Чтобы получить более глубокое представление о кинетике адсорбции, для выяснения механизма адсорбции была использована модель диффузии внутри частиц.



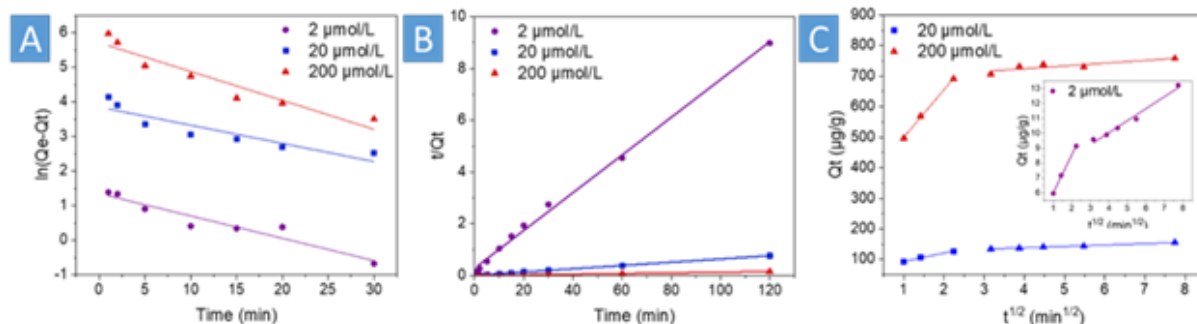


Рисунок 2.10- Линейные модели кинетики адсорбции: (А) кинетика псевдо-первого порядка; (В) кинетика псевдо-второго порядка; (С) Кинетика диффузии внутри частиц

Таблица 2.6- Кинетические параметры моделей адсорбции имидаклоприда

Концентрация, $2\mu\text{mol/L}$	$Q_e(\text{Exp}),$ $\mu\text{g/g}$	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
		$k_1,$ $\text{min}^{-1}$	$Q_e$ (Cal), $\mu\text{g/g}$	$R^2$	$k_2 \cdot 10^3,$ $\text{g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$Q_e$ (Cal), $\mu\text{g/g}$	$R^2$
$2\mu\text{mol/L}$	13.21	0.064	3.85	0.90	18.50	13.72	0.998
$20\mu\text{mol/L}$	156.87	0.053	47.18	0.83	3.71	158.73	0.999
$200\mu\text{mol/L}$	758.84	0.083	317.31	0.91	1.86	763.35	0.999

Таблица 2.7- Константы кинетической модели диффузии внутри частиц имидаклоприда на  $\text{PET@UiO-66}$

Концентрация, $\mu\text{mol/L}$	$C_1$	$C_2$	$k_{d1},$ $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$k_{d2},$ $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$R_1^2$	$R_2^2$
2	3.49	6.83	2.54	0.80	0.99	0.98
20	66.22	120.19	27.46	4.50	0.99	0.98
200	155.73	688.13	344.51	9.04	0.99	0.76

Графики диффузионной модели разделены на два линейных сегмента, которые свидетельствуют о протекании различных процессов адсорбции. Первый процесс представляет собой перенос имидаклоприда из раствора на поверхность  $\text{PET@UiO-66}$ . Вторым процессом адсорбции согласуется с диффузией молекул от поверхности  $\text{PET@UiO-66}$  в открытые полости или подслои (Рисунок 2.10, таблица 2.7). Наклон второй линейной части представляет собой параметр скорости диффузии  $k_{di}$  внутри кристаллитов, причем перегиб данной линии определяется толщиной пограничного слоя (табл. 2.7). Основываясь на предыдущих работах по механизмам адсорбции [92,93], эти результаты показывают, что пограничный слой и диффузия внутри частиц могут совместно оказывать влияние на адсорбцию имидаклоприда.

Механизм диффузии может включать молекулярный транспорт внутри пористого  $\text{UiO-66}$ . Механизм адсорбции неоникотиноидов следует рассматривать из центров адсорбции MOF. На пленке MOFs адсорбция происходит предположительно за счет (i)  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с бензольным кольцом в MOFs и пиридиновым кольцом, (ii) делокализованных  $\pi$ -связей в инсектицидах (из-за присутствия азотсодержащих групп) [94].

Для практического применения определяющим вопросом является вторичное использование материала [95]. Мы изучили регенерацию  $\text{PET@UiO-66}$  с помощью простой промывки ацетоном в течение 20 и последующей активации при нагревании ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 1 ч. После 5 циклов адсорбции/десорбции адсорбционная емкость  $\text{PET@UiO-66}$  практически не уменьшалась (в рамках экспериментальной погрешности) при рабочей концентрации имидаклоприда  $50\text{ мкмоль/л}$  (рисунок 2.11). Высокая эффективность сорбции после нескольких циклов использования доказывает высокую стабильность  $\text{PET@UiO-66}$  и возможность регенерации сорбента. Более того, экспериментальные данные (XRD, SEM

и ICP-OES (рисунок 2.11В, С, Е)) подтверждают сохранение структуры материала даже после длительной работы с ним. Стабильность PET@UiO-66 имеет важное значение из-за возможного высвобождения частиц микропластика PET (МП) в обеззараженную воду при деградации полимерной матрицы [96]. Появление МП в воде стали экологическим кризисом во всем мире [97,98]. Для подтверждения безопасности обеззараженной воды мы проанализировали маточный раствор методом динамического рассеяния света, который не выявил наличия каких-либо частиц в диапазоне размеров 0-2000 мкм, что подтверждает стабильность PET@UiO-66 в условиях адсорбции.

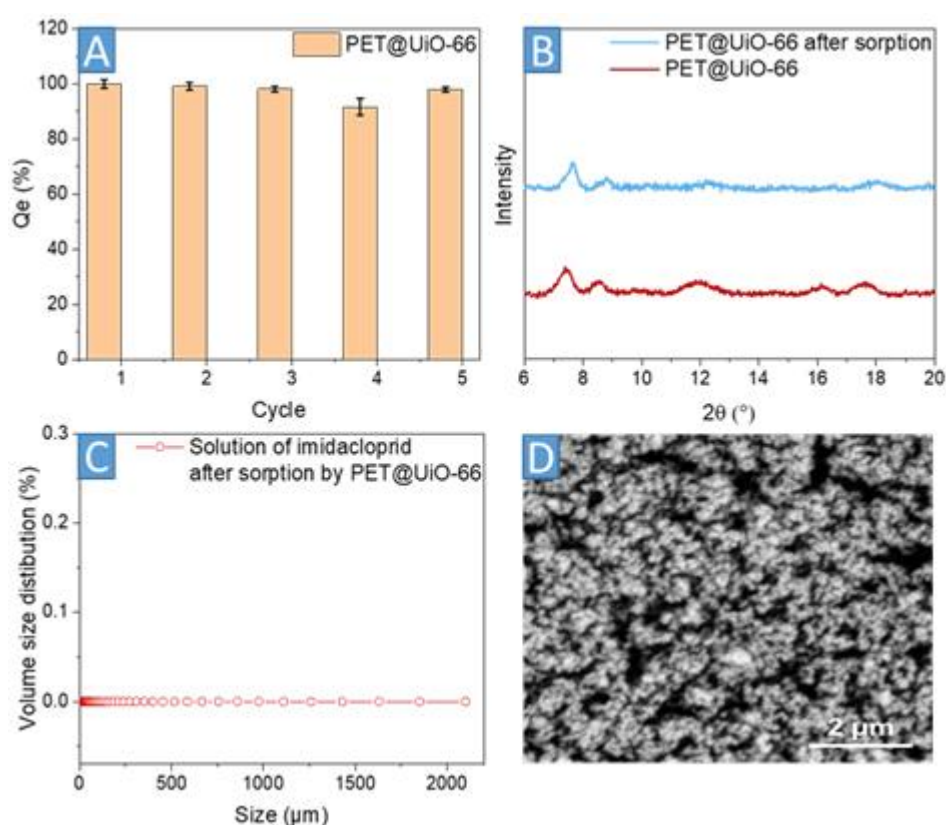


Рисунок 2.11- (А) Эффективность адсорбции в зависимости от количества циклов использования; (В) рентгенограммы PET@UiO-66 и PET@UiO-66 после сорбции; (С) DLS анализ маточного раствора после 5 циклов адсорбции (D) СЭМ-изображение UiO-66 после сорбции.

Несмотря на значительный потенциал MOFs в качестве адсорбентов для разделения экотоксикантов [99,100], практическое применение данных материалов ограничивается высоким гидравлическим сопротивлением дисперсной фазы [5,7]. Кроме того, порошки часто приводят к забивке фильтрующих элементов, что подразумевает необходимость создания эффективной разницы давлений [9,101]. Предыдущие исследования показали, что получение ультратонкой пленки на основе нанослоя MOFs (NS) является эффективной стратегией для максимизации проницаемости сорбентов. Синтез MOFs NSs в очень тонких слоях способствует снижению гидравлического сопротивления, но ограничивает механическую стабильность и делает невозможной дальнейшую переработку из-за очень низкого модуля упругости MOF NSs [102,103]. Альтернативный метод гетероэпитаксиального роста экспериментально сложен и требует специальных условий синтеза.

В качестве дешевой и простой альтернативы можно рассматривать полученный материал: нанесение UiO-66 на PET должно снижать гидравлическое сопротивление материала при сохранении адсорбционной способности. Чтобы доказать нашу гипотезу, мы провели серию экспериментов с колонкой диаметром 3,4 мм, заполненной PET@UiO-66 и порошком UiO-66 (рисунок 2.12).

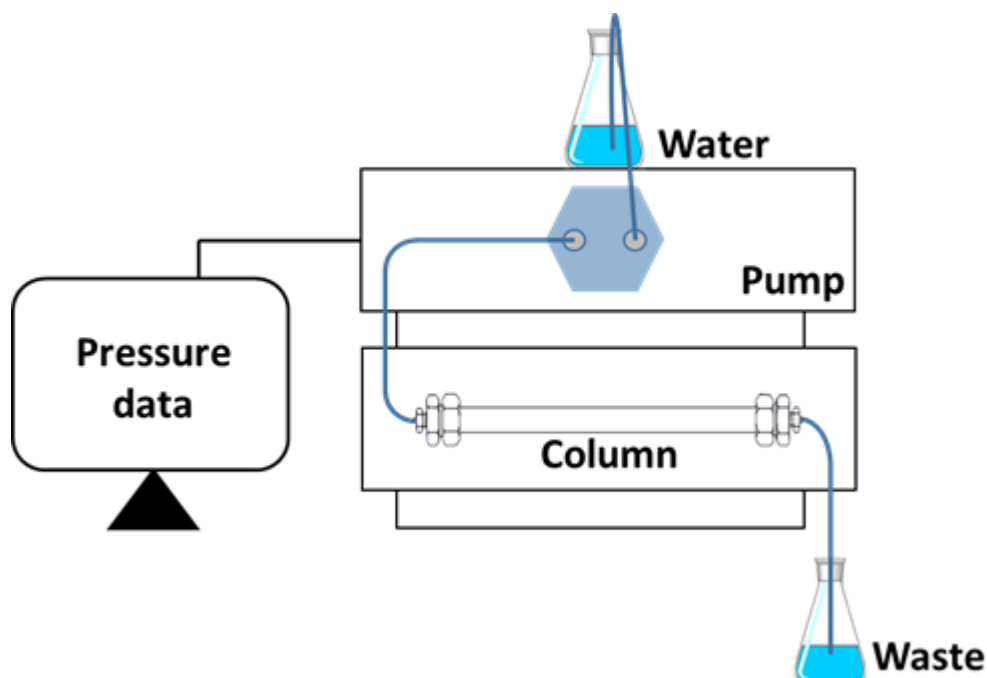


Рисунок 2.12- Схема измерения проницаемости UiO-66 и PET@UiO-

66

Как и ожидалось для UiO-66, при потоке 0,1 мл/мин наблюдалось значение давления примерно в два раза выше, чем для PET@UiO-66 при потоке 1 мл/мин. (Таблица 2.8). Имеющиеся данные позволили рассчитать проницаемость по уравнению Дарси–Вайсбаха [104]. Действительно, PET@UiO-66 имеет в 100 раз более высокую проницаемость, чем порошок UiO-66, что открывает новый путь в технологическом применении данного материала в процессах промышленного обеззараживания воды.

Таблица 2.8. Параметры измерения проницаемости

Материал	$F_m, m^3/s$	$\eta, Pa \cdot s$	$r^2, m^2$	$L, m$	$\Delta p, Pa$	$K_F \cdot 10^2, darcy$
<b>PET@UiO-66</b>	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$		$17 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^5$	9.582
			$2.89 \cdot 10^{-6}$			
<b>UiO-66</b>	$1.67 \cdot 10^{-9}$			$4 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^5$	0.107

Для дальнейшей демонстрации применимости PET@UiO-66 мы провели исследований работоспособности сорбента с использованием колонного реактора с неподвижным слоем с использованием модели Юна-Нельсона (Рисунок 2.13) [105,106]. Мы использовали 2 мкмоль/л имидаклоприда, что более чем в 1,5 раза превышает максимальную наблюдаемую концентрацию в природной воде. Колонна с неподвижным слоем считается наиболее подходящей для технологического применения из-за низкой стоимости оборудования, эффективности и технологической простоты [107]. Для этой цели мы применили обычную стеклянную колонку Omnifit, загруженную сорбентом PET@UiO-66 (1,5 г). Раствор имидаклоприда прокачивался через колонку со скоростью потока 0,3 мл/мин. Сорбент продемонстрировал значительную эффективность при эффективном объеме  $V_{eff}$ , равном 99 мл. Мы установили все основные параметры для предложенной системы: время прорыва ( $t_b$ ), время истощения ( $t_e$ ), общее количество имидаклоприда, адсорбированного в колонне с неподвижным слоем ( $Q_{total}$ ), объем очищенных сточных вод ( $V_{eff}$ ) и максимальная (экспериментальная) поглощающая способность (таблица 4). Согласно полученным результатам, модель Юна-Нельсона хорошо описывает процесс адсорбции на PET@UiO-66.

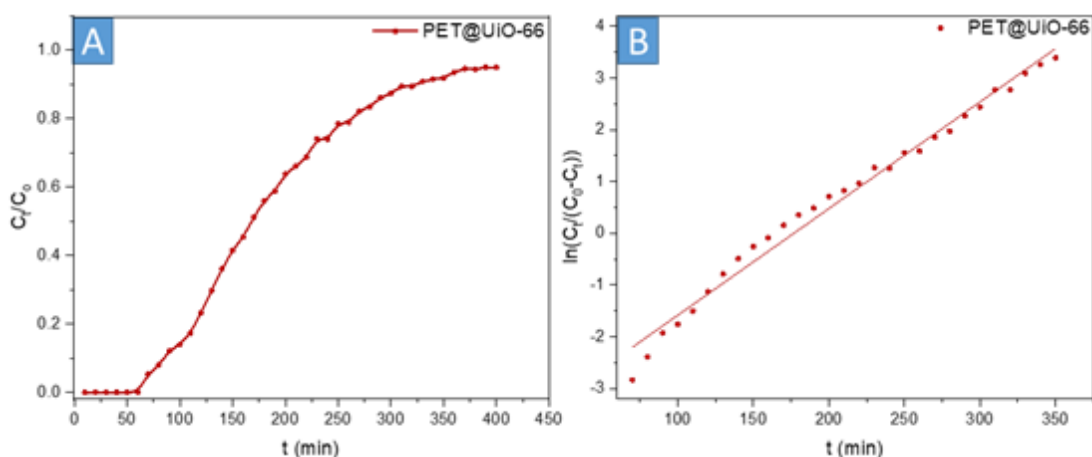


Рисунок 2.13- (А) кривая прорыва сорбции имидаклоприда; (В) модель Юна-Нельсона;

Таблица 2.9- Данные сорбции для колонки PET@UiO-66 с неподвижным слоем для сорбции имидаклоприда

Параметры процесса	$V_{\text{eff}}$ , mL	$t_b$ , min	$t_e$ , min	$Q$ , $\mu\text{g/g}$
Высота колонки = 9 cm; $C_0 = 2 \mu\text{mol/L}$ ; = 0.3 mL / min.	99	70	330	15.2

Таблица 2.10. Параметры модели Юн-Нельсона

Адсорбент	$K_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$Q$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$Q_{YN}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$
PET@UiO-66	0.01963	172.03	15.2	17.6	0.986

Результаты проведенных исследований показали высокий потенциал полученного материала PET@UiO-66 в качестве дешевого и эффективного сорбента для очистки воды. Мы считаем, что предлагаемая технология

будет способствовать дальнейшему развитию в области интеллектуальной утилизации и вторичной переработки пластиковых отходов для решения экологических проблем.



### ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ФОТОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ PEG@UiO-66 И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Разработанный метод получения PEG@UiO-66, равно как и уникальные свойства материала с точки зрения сорбционной емкости и проницаемости, позволили задуматься и о его применении в качестве гетерогенных катализаторов. UiO-66 проявляет выраженные кислотные свойства благодаря наличию Льюисовских центров на металлокластерах Zr [108]. Тем не менее, известные каталитические реакции на поверхности UiO-66 отличаются низкой эффективностью с точки зрения современных каталитических процессов [109]. Активация MOFs в процессах деградации пестицидов представляет собой важнейшую задачу для современной науки, что особенно ярко проявляется в химическом разложении экотоксикантов [110]. Современные каталитические системы должны обеспечивать высокую скорость разложения экотоксикантов при комнатной температуре с использованием возобновляемых источников энергии, например, солнечного света [111].

UiO-66 практически не поглощает свет в видимой области, что делает необходимым внедрение в структуру материала дополнительных элементов, способных конвертировать энергию излучения в энергию, необходимую для преодоления активационного барьера при деградации пестицидов. Такими элементами, например, могут быть плазмон-активные наночастицы металлов (в первую очередь золота и серебра) [112].

Таким образом, мы поставили перед собой задачу разработать удобные подходы к интеграции плазмон-активных наночастиц серебра в матрицу PEG@UiO-66 и исследовать каталитическую активность данного материала в отношении гидролиза параоксон-этила как представителя опаснейших экотоксикантов, а также оценить факторы, влияющие на активность катализаторов.

### 3.1. Разработка метода синтеза гибридных фотоактивных катализаторов на основе PET@UiO-66 и наночастиц серебра

Принципиальная схема получения материала показана на рисунке 3.1. Для нанесения AgNPs мы адаптировали ранее опубликованный метод [113,114], согласно которому 0.1 г PET@UiO-66 были предварительно смешаны с различным количеством AgNO<sub>3</sub> от 5 масс. % до 100 масс. % в CH<sub>3</sub>CN в течение 14 часов для гомогенного распределения прекурсора Ag в порах. Дальнейшее восстановление AgNO<sub>3</sub> с помощью NaBH<sub>4</sub> (1:1.7 мольное соотношение) приводило к моментальному изменению цвета реакционной массы и образованию AgNPs. Образующиеся материалы PET@UiO-66-Ag(5-100) были отделены декантацией, промыты и активированы под вакуумом в течение ночи.

Во всех полученных материалах мы обнаружили одинаковое содержание Zr 2.5±0.3 %, что показывает высокую воспроизводимость экспериментальных методов (Таблица 3.1). В то время как содержание Zr было постоянным, концентрация серебра постепенно росла до ~1 % при увеличении количества AgNO<sub>3</sub> (Таблица 3.1). Масса несгораемого остатка PET@UiO-66-Ag(5-100) после ТГА измерений (Рисунок 3.2) также соответствовала данным ИСП-МС – количество остаточного ZrO<sub>2</sub> и окисленных AgNPs постепенно увеличивалось с ростом количества загружаемого AgNO<sub>3</sub> (Таблица 3.1).

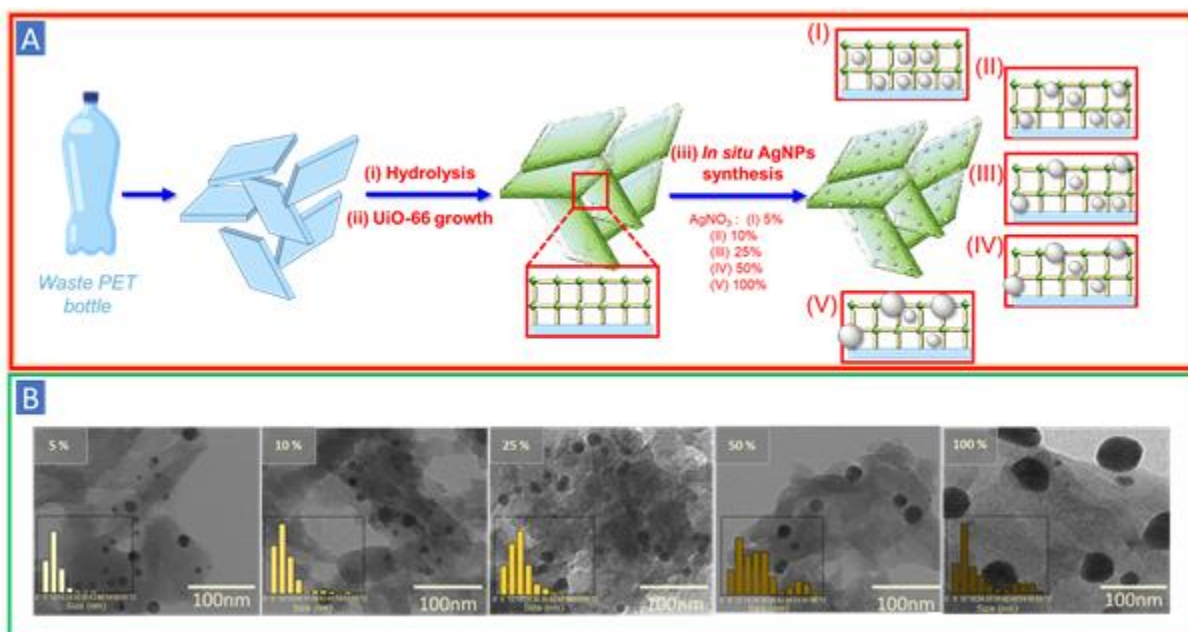


Рисунок 3.1 - (А) – Схема синтеза UiO-66-Ag(5-100): (i) гидролиз PET, (ii) рост UiO-66 на поверхности PET, (iii) *in situ* синтез AgNPs; и 5 сценариев локализации AgNPs, (В) – ПЭМ-изображения и распределение AgNPs по размерам

Таблица 3.1 – Массовые концентрации Zr и Ag согласно данным ИСП-МС и остаточные массы  $ZrO_2+Ag_xO$  после ТГ измерений

Образец	ИСП-МС, %		ТГ, %
	Zr	Ag	$ZrO_2+Ag_xO$
PET@UiO-66-Ag5	$2.19 \pm 0.37$	$0.43 \pm 0.09$	3.39
PET@UiO-66-Ag10	$2.46 \pm 0.42$	$0.37 \pm 0.07$	3.68
PET@UiO-66-Ag25	$2.69 \pm 0.44$	$0.61 \pm 0.10$	4.04
PET@UiO-66-Ag50	$2.53 \pm 0.43$	$0.73 \pm 0.15$	4.84
PET@UiO-66-Ag100	$2.84 \pm 0.48$	$0.92 \pm 0.18$	5.21

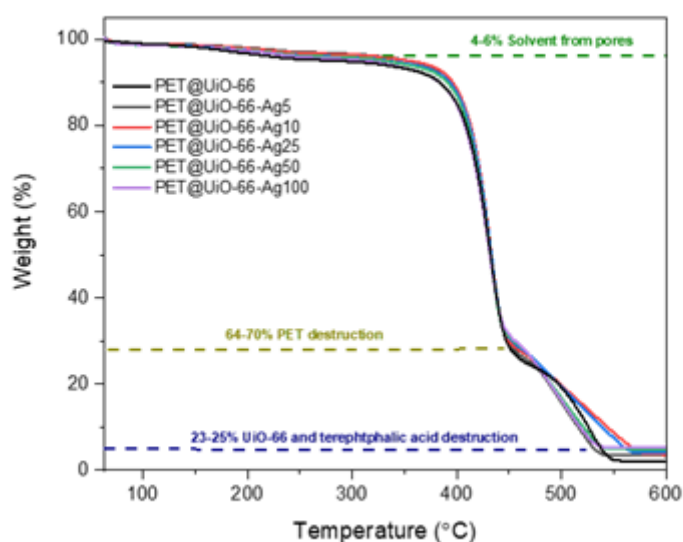


Рисунок 3.2 – Кривые ТГ для PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag(5-100)

При помощи термогравиметрического анализа была исследована термическая стабильность PET@UiO-66-Ag(5-100) в атмосфере воздуха в диапазоне температур (25–600) °C при скорости нагрева 10 °C/мин. PET@UiO-66-Ag(5-100) оказался стабилен примерно до 350 °C, после наблюдалось резкое падение массы 400 °C ( $\approx 67\%$ ), что свидетельствует о разложении PET подложки. Остаточная масса в PET@UiO-66-Ag(5-100) увеличивается с 3.4 % до 5.2%, что свидетельствует о том, что с ростом загрузки  $\text{AgNO}_3$  происходит увеличение количества осажденных AgNPs.

Для анализа распределения AgNPs по размеру были выполнены микроскопические исследования методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Как было показано в главе 2 PET@UiO-66 обладает пористой структурой с гомогенным распределением Zr по поверхности пластинок. Добавление 5 масс. % Ag с последующим восстановлением борогидридом натрия приводит к образованию AgNPs с двумя основными фракциями:  $\sim 12.5$  нм и 5 нм (Рисунок 3.1В, 3.3). Увеличение Ag до 10 масс. % приводит к появлению

фракции AgNPs большего размера  $>20$  нм. Добавление 25 мг  $\text{AgNO}_3$  приводит к образованию  $\sim 18.6$  нм AgNPs с достаточно узким распределением по размерам, равномерно иммобилизованных на всей поверхности  $\text{PET@UiO-66}$ . Дальнейшее увеличение количества  $\text{AgNO}_3$  приводит в основном, к образованию двух фракций размером  $\sim 12.8-30$  нм и 55 нм с негомогенным распределением.

Согласно отображению SEM-EDX (рис. 2А, В и S3), мы подтвердили, что Zr равномерно распределяется независимо от количества добавленного  $\text{AgNO}_3$ . Элементное картирование Ag показало более однородное распределение Ag в случае  $\text{PET@UiO-66-Ag5}$  из-за преобладания мелких AgNPs. Увеличение загрузки  $\text{AgNO}_3$  привело к увеличению числа кластеров AgNPs (рис. 3.3). Эти данные косвенно подтверждают ранее высказанную теорию о расположении Zr и Ag. Таким образом, химическое восстановление  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{PET@UiO-66}$  приводит к образованию AgNPs сферической формы, а распределение по размерам зависит от количества прекурсора: добавление большего количества прекурсора Ag приводит к появлению более крупных 55 нм фракций AgNPs, сосуществующих с меньшими AgNPs.

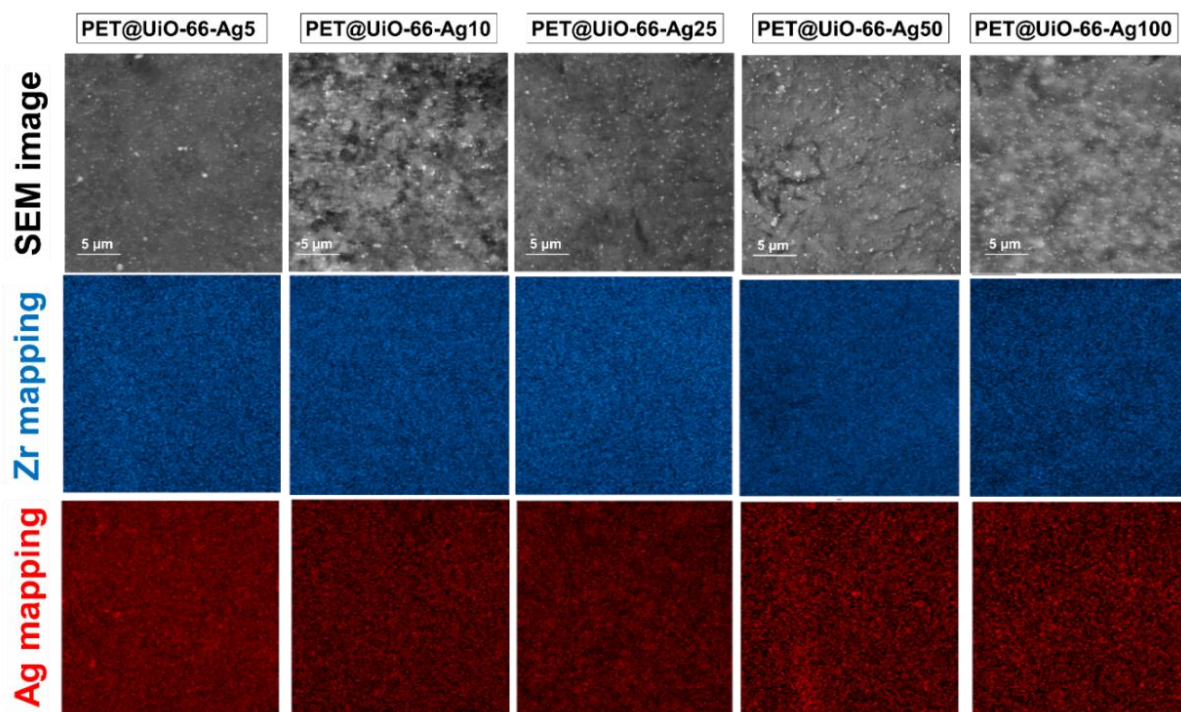


Рисунок 3.3 – Изображения  $\text{PET@UiO-66-Ag}(5-100)$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Основываясь на предыдущих работах, внедрение плазмонных наночастиц в матрицу MOFs приводит к трём возможным сценариям [115]: (a) наночастицы преимущественно локализованы на внешней поверхности кристалла MOF, при этом размер частиц превышает доступный размер пор (Рисунок 3.1A-V); (b) наночастицы могут быть распределены в объёме MOF, при этом они всё ещё по размеру превосходят размер пор (Рисунок 3.1A-III); (c) гомогенно распределенные наночастицы металла (Рисунок 3.1A-I). Согласно данным ПЭМ и СЭМ, в нашем случае увеличение количества  $\text{AgNO}_3$  от 5 масс. % до 100 масс. % приводит к гладкому переходу от сценария (c) к сценарию (b), где AgNPs расположены внутри и снаружи пор (Рисунок 3.1B, 3.3).

### 3.1.1. Исследование фотокаталитической активности

Нанесение AgNPs на  $\text{PET@UiO-66}$  приводит к существенному увеличению поглощения света в видимом регионе около 450 нм по

сравнению с чистым PET@UiO-66 (Рисунок 3.5). При увеличении количества AgNPs мы наблюдали сравнительный рост интенсивности максимума поглощения от 1.2 до 1.4 (Рисунок 3.4А). В зависимости от материала PET@UiO-66-Ag (5-100) с различным распределением по размеру AgNPs, как показано на Рисунке 2В, электрическое поле (ЭП) в окрестностях AgNPs должно усиливаться по-разному. Мы рассчитали усиление электромагнитного поля для каждого материала, используя обобщенную многочастичную теорию Ми [116]. Усиление локального поля было аппроксимировано как квадрат нормы рассеянного поля, так как вблизи поверхности наночастиц рассеянное поле намного больше входящего поля. Принимая во внимание тот факт, что интенсивность Рамановского сигнала пропорциональна мощности амплитуды поля в четвёртой степени, нами было построено распределение мощности ( $|E_{\text{NPs}} / E_{\text{ref}}|^4$ ) (Рисунке 3.4В). Данные ( $|E_{\text{NPs}} / E_{\text{ref}}|^4$ ) функции распределения определяют вероятностные диапазоны усиления электрического поля, определяемого количеством наночастиц (от 5 масс. % до 50 масс. %). Экспериментальные данные интенсивности Рамановских пиков метиленового голубого согласуются с результатами расчётов, предполагая наибольшее усиление поля в случае PET@UiO-66-Ag50,100 (Рисунок 3.5).

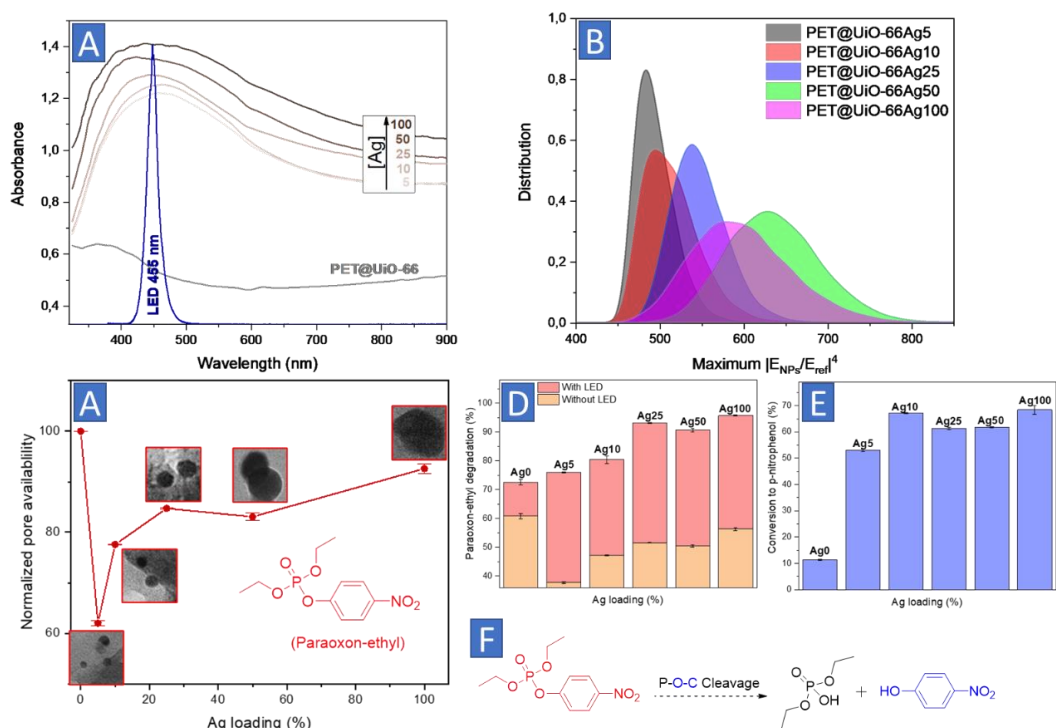


Рисунок 3.4- (A) – УФ-Вид-спектр PET@UiO-66(Ag) и спектр излучения 455 нм светодиода, (B) – Распределение ( $|E_{NPs} / E_{ref}|^4$ ) AgNPs, (C) – доступность пор в PET@UiO-66(Ag) и ПЭМ-изображения (размер 60x60 нм<sup>2</sup>), (D), (E) – конверсия этилпараоксона в реакции разложения и концентрация п-нитрофенола на PET@UiO-66(Ag), (F) – Реакция разложения этилпараоксона

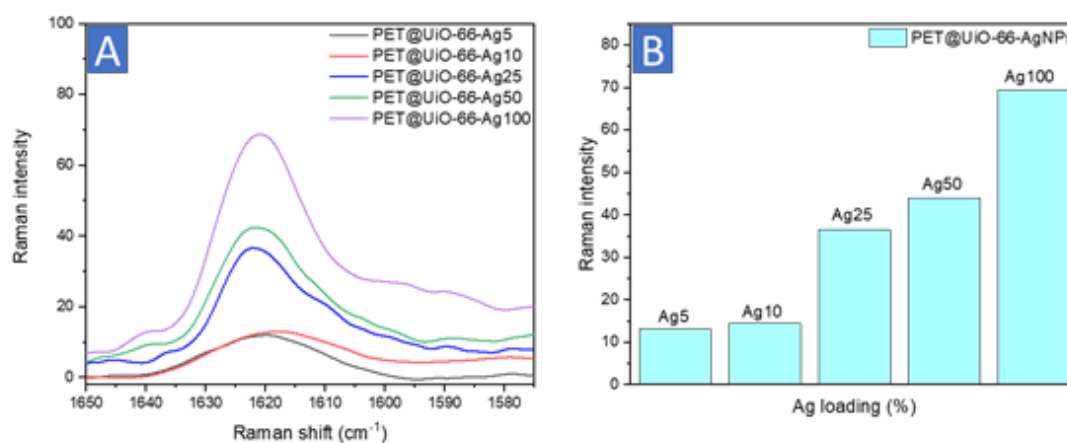


Рисунок 3.5 – (A) Рамановский пик метиленового синего на поверхности PET@UiO-66-Ag (5-100) (B) Рамановское усиление пика метиленового синего при 1623 см<sup>-1</sup> в зависимости от загрузки серебра.



Увеличение количества AgNPs и их размера обычно приводят к усилению Рамановского сигнала [117]. Мы определили Рамановскую интенсивность сигнала метиленового синего (МС), нанесённого на PET@UiO-66-Ag(5-100), с использованием комбинационного рассеяния света при 532 нм (0.1 мВт). Поскольку пики МС перекрываются с сигналом от PET@UiO-66, в качестве аналитического сигнала использовался характеристичный пика МС при  $1623\text{ см}^{-1}$  [118]. С увеличением количества AgNPs интенсивность Рамановского пика увеличивается с 13 до 69, что свидетельствует о более сильном плазмонном эффекте.

Расположение AgNPs также важно для эффективного возбуждения плазмона, причем в литературе предполагается, что сценарий (с) является более предпочтительным для химического превращения [119] из-за более равномерного усиления электромагнитного поля и эффективного возбуждения плазмона, индуцирующего химическое превращение. Однако скорость реакции в пористом материале зависит от доступности пор, выступающих в роли нанореакторов [7,120]. Доступность пор должна быть существенно снижена в случае сценариев а, b или с из-за перекрывания активных центров наночастицами серебра. Это особенно важно для плазмонного разложения этилпараоксона, который должен в первую очередь, проникнуть в поры [121], хемосорбироваться через нековалентные взаимодействия и координироваться на Льюисовском активном центре [122]. Таким образом, мы оценили возможность PET@UiO-66-AgNPs адсорбировать этилпараоксон в водной среде, где чистый PET@UiO-66 рассматривался как исходный материал со 100 % доступностью пор. Введение 5 масс. % Ag (сценарий (а) + (b)) привело к резкому ухудшению доступности пор до 62 %, что может быть объяснено большим количеством мелких (5-10) нм AgNPs, занимающих объем пор и препятствующих хемосорбции этилпараоксона (Рисунок 3.1В). Увеличение количества больших фракций AgNPs привело к восстановлению доступности пор в

воде до 85 % (Рисунок 3.4С). Следовательно, мы пришли к выводу, что для рационального синтеза гибридного материала PET@UiO-66-AgNPs мы должны рассматривать не только плазмонное усиление, размер и количество плазмонных наночастиц, но также и доступность пор MOF-NPs для дальнейшего эффективного проникновения и взаимодействия этилпараоксона.

Для нахождения баланса между доступностью пор, плазмонным усилением и минимизацией затрат, мы провели ряд экспериментов по разложению 10 мг/л раствора этилпараоксона с использованием PET@UiO-66-Ag (5-100) в качестве катализатора и 455 нм светодиода в качестве источника света (Рисунок 3.4А). Разложение этилпараоксона с использованием UiO-66 обычно происходит гидролитически через разрыв сложноэфирных связей [122] с образованием п-нитрофенола и диэтилфосфата [123]. Чтобы подтвердить это, состав продуктов был изучен методом GC-MS после дериватизации N, O-бистрифторацетамидом (рис. 3.6). Как и ожидалось, основными продуктами были 4-нитрофенол (E) и диэтилфосфат (B) со связанными продуктами гидролиза (C, D) (рис. 3.6B, E). Присутствие таких соединений обычно объясняется расщеплением O-P связи между фосфорорганической группой и ароматической частью параоксона, катализируемой MOFS с кислотными центрами Льюиса [124]. Продуктов окисления 4-нитрофенола обнаружено не было. Конверсия этилпараоксона и соответствующее увеличение концентрации п-нитрофенола определялось с использованием ВЭЖХ.

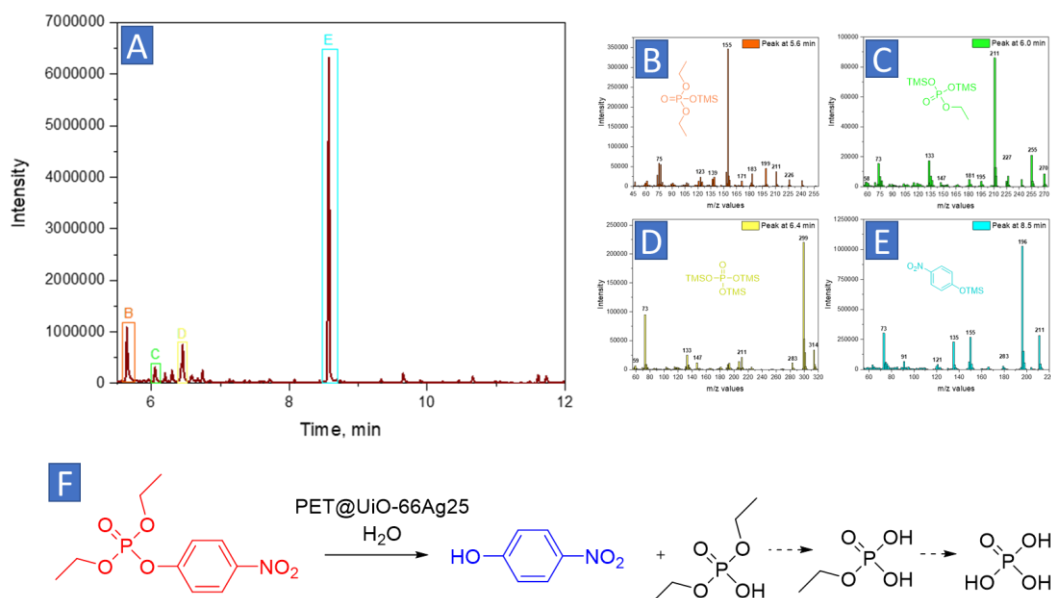


Рисунок 3.6. А – хроматограмма продуктов распада, обработанных TMS, MS спектры соединения: В- диэтилфосфат, С- этилдигидрофосфат, D- фосфорная кислота, Е- п-нитрофенол

Для оценки плазмонных эффектов, мы предварительно выполнили ряд контрольных экспериментов. В первую очередь, мы оценили эффективность разложения этилпараоксона, который имеет максимум поглощения на 275 нм (Рисунок 3.7) при дневном свете, при 275 нм и 455 нм после 1 часа хранения (дневной свет) или облучения. При дневном свете, при 275 нм и 455 нм (эффективность <5 %) разложения этилпараоксона практически не происходит. Следовательно, любое его дальнейшее разложение должно быть отнесено к каталитическим процессам, а не к фотолизу.

PET@UiO-66 без наночастиц серебра способен разлагать этилпараоксон с  $61 \text{ \%} \times \text{ч}^{-1}$  эффективностью. Облучение материалов PET@UiO-66-Ag(5-100) длиной волны 455 нм приводило к существенному повышению эффективности от  $76 \text{ \%} \times \text{час}^{-1}$  до  $95 \text{ \%} \times \text{ч}^{-1}$  с увеличением загрузки Ag до 25 %. Нанесение 5 масс. % Ag приводит к незначительному увеличению эффективности на  $3 \text{ \%} \times \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 3.4), несмотря на сильное

максимальное плазмонное усиление и поглощение при 455 нм (Рисунок 3.4D), что подтверждает гипотезу о критической роли доступности пор. Нанесение 25 масс. % Ag приводит к существенному росту активности катализатора. Дальнейшее увеличение содержания Ag с 50 масс. % до 100 масс. % не привело к заметному повышению скорости процесса. Результаты кинетических исследований в очередной раз доказывают критическое влияние доступности пор в процессе фотокаталитического разложения параоксона (Рисунок 3.4C). Расположение AgNPs как внутри, так и снаружи пор позволяет достичь высокой синергетической активности катализатора. Таким образом, мы предполагаем, что загрузка 25 масс. % Ag является оптимальной для данного процесса и позволяет ускорить разложение более чем в 3 раза.

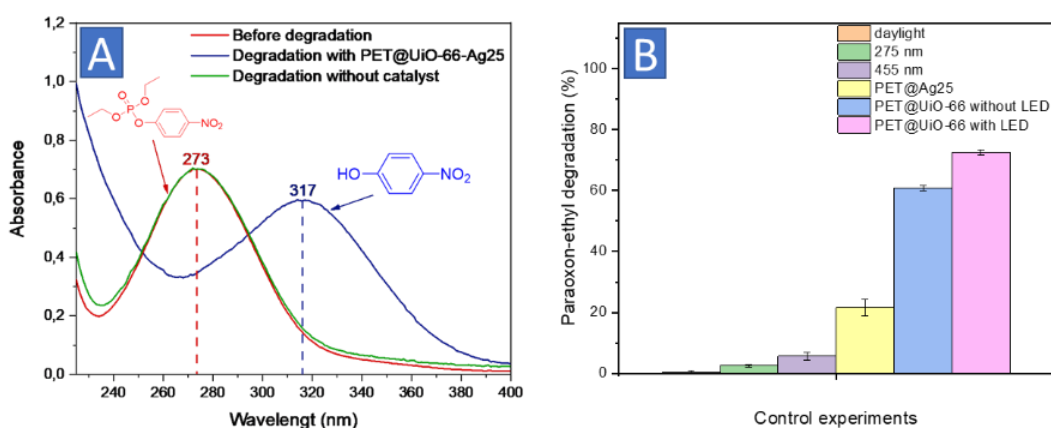


Рисунок 3.7 – (А) УФ-спектр раствора этилпараоксона до и после фоторазложения в присутствии и без добавок PET@UiO-66-Ag25 (В) контрольные эксперименты разложения раствора этилпараоксона под действием дневного света, 275 нм светодиода, 455 нм светодиода, PET@Ag25 при облучении 455 светодиодом, в присутствии PET@UiO-66 без облучения и при облучении 455 нм светодиодом.

### 3.1.2. Исследование структуры PET@UiO-66-Ag25

PET@UiO-66-Ag25 был выбран в качестве оптимального материала для плазмонного разложения этилпараоксона вследствие максимальной скорости разложения в сочетании с минимальным необходимым содержанием AgNPs (Рисунок 3.4, 3.8). Именно поэтому дальнейшие структурные исследования проводились именно на этом материале. Во-первых, рентгенодифракционный анализ выявил наличие типичных пиков, связанных с UiO-66, при  $7.3^\circ$  и  $8.5^\circ$  аналогично PET@UiO-66 [125]. Дальнейшее нанесение AgNPs привело к появлению нового сигнала Ag(111) при  $38.1^\circ$ , что подтверждает образование AgNPs (Рисунок 3.8B, вставка) [126]. ИК-спектры PET@UiO-66-Ag25 содержат характерные сигналы как для PET при  $1718\text{ см}^{-1}$ , так и для UiO-66 –  $1594\text{ см}^{-1}$  и  $1386\text{ см}^{-1}$ , представляющие собой асимметричные и симметричные колебания связи COO-Zr [123] (Рисунок 3.8C, 3.2A). Кроме того, также появляются типичные пики для AgNPs, полученных химическим восстановлением, при  $\approx 1500\text{ см}^{-1}$  и  $1650\text{ см}^{-1}$  [127]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет выявить появление 3.1 % Zr после наращивания UiO-66 (Таблица 3.2), где дублет Zr 3d соотносится с аналогичным сигналом для чистого UiO-66 (Zr  $3d_{5/2}$  182.6 эВ, Zr  $3d_{3/2}$  184.8 эВ). После нанесения AgNPs наблюдается появление 1.33% Ag (Рисунок 3.8D, Таблица 3.2), причем детальный анализ спектров показывает отсутствие оксидной фазы (Рисунок 3.8E) [128].

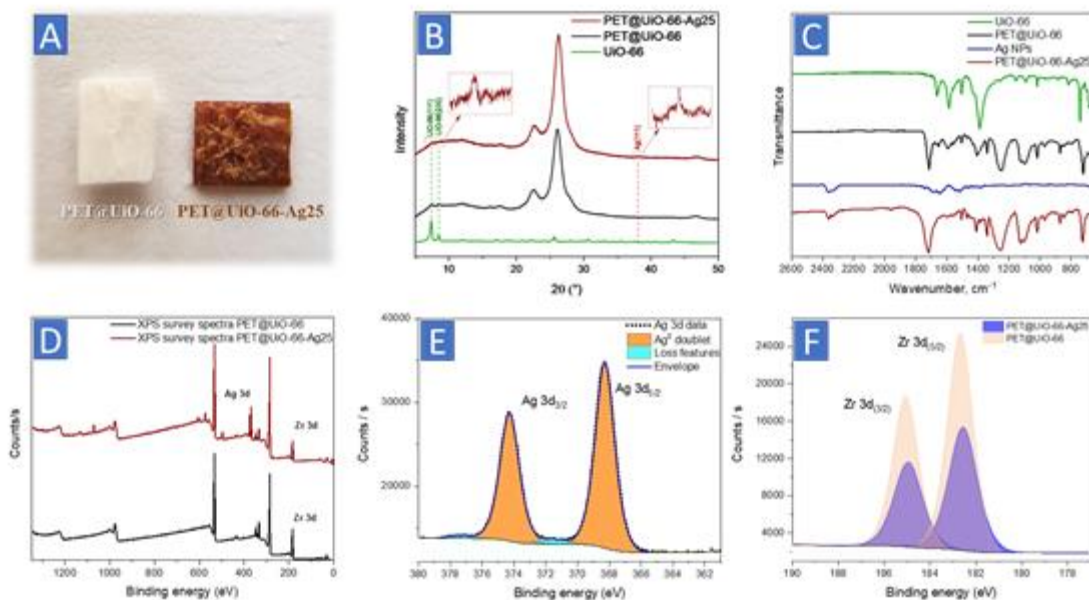


Рисунок 3.7 – Структура и химический состав AgNPs, UiO-66, PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25: (A) – фотографии PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25; (B) – рентгенодифрактограммы; (C) – ИК-спектры; (D) – Обзорный РФЭС спектр PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25 (E) – РФЭС-спектр региона Ag 3d для PET@UiO-66-Ag25 (F) – РФЭС-спектр региона Zr 3d для PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25

Таблица 3.2 – Концентрации элементов на поверхности (метод РФЭС)

Образец	Атомный состав, %			
	C	O	Zr	Ag
<b>PET</b>	74.7	25.3	-	-
<b>PET-H</b>	72.2	27.8	-	-
<b>PET@UiO-66</b>	68.5	28.4	3.1	-
<b>PET@UiO-66-Ag25</b>	67.7	29.4	1.6	1.3
<b>UiO-66</b>	64.3	26.6	9.1	-

## 3.2. Исследование процессов разложения параоксона

### 3.2.1. Кинетические закономерности.

Мы исследовали кинетические закономерности синергетического разложения этилпараоксона с использованием  $\text{PET@UiO-66-Ag25}$  кв зависимости от времени освещения (от 0 минут до 180 минут) с использованием 455 нм светодиода (Рисунок 3.9А, В). Освещение этилпараоксона без каких-либо материалов на основе PET приводит к разложению  $\sim 5\% \times \text{ч}^{-1}$ , что сравнимо с использованием дневного света (Рисунок 3.7В). При использовании гидролизованного PET и  $\text{PET@UiO-66}$ , происходит резкое снижение концентрации этилпараоксона в первые 5 минут после их контакта, что подтверждает роль доступности пор для хемосорбции этилпараоксона.

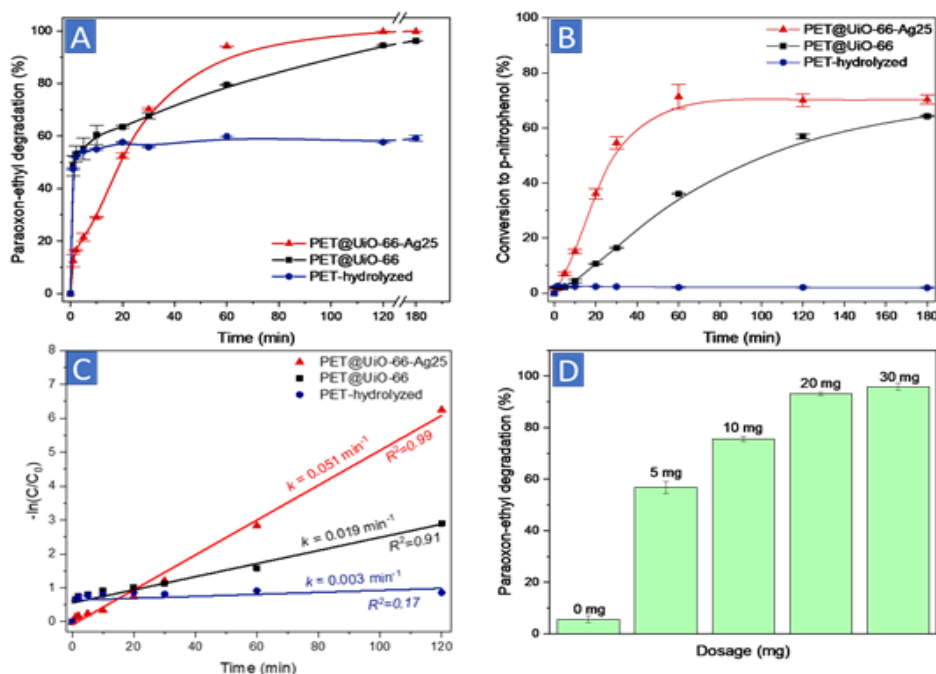


Рисунок 3.9- (А) – Влияние времени контакта на разложение этилпараоксона при использовании гидролизованных пластинок PET,  $\text{PET@UiO-66}$  и  $\text{PET@UiO-66-Ag25}$  с освещением 455 нм светодиодом; (В) – влияние времени контакта на конверсию этилпараоксона; (С) – кинетическая модель псевдопервого порядка; (D) – разложение этилпараоксона с использованием различной загрузки  $\text{PET@UiO-66-Ag25}$

В то время как гидролизированный PЕТ способен только адсорбировать этилпараоксон без какого-либо разложения из-за отсутствия активных центров (Рисунок 3.9А, В), PЕТ@UіО-66 проявляет умеренную активность. Для количественной оценки активности разложения была предложена кинетическая модель псевдопервого порядка, подходящая для обоих гетерогенных процессов: плазмонного разложения и гидролиза под действием UіО-66. Таким образом, полученные кинетические данные были обработаны согласно уравнению (3.1.):

$$\ln (C_t/C_0) = -kt, \quad (3.1)$$

где  $C_t$  (мг/л) – концентрация раствора в момент времени  $t$ ;  $C_0$  (мг/л) – начальная концентрация раствора этилпараоксона;  $t$  (мин) – время адсорбции;  $k$  – константа скорости первого порядка.

Идеальное соответствие кинетической модели псевдопервого порядка с  $R^2 = 0.99$  позволяет рассчитать константы скорости разложения как наклон графика линейной функции (Рисунок 3.9С). В то время как PЕТ@UіО-66 протекает с константой скорости  $0.019 \text{ мин}^{-1}$ , нанесение серебряных наночастиц ускоряет разложение этилпараоксона более чем в 3 раза. Таким образом, PЕТ@UіО-66-Ag25 оказался чрезвычайно эффективным для синергетического разложения этилпараоксона – всего 1 час для 93 %-ного разложения. Количество высвобожденного п-нитрофенола в раствор немного меньше, чем количество разложенного этилпараоксона вследствие его удерживания в порах UіО-66 или его дальнейшего разложения до малых молекул.

Оптимизированное количество добавленного катализатора играет ключевую роль в эффективном разложении этилпараоксона и предотвращении потерь катализатора. Поэтому мы исследовали влияние различного количества катализатора от 0 мг до 30 мг на плазмонное



разложение этилпараоксона (Рисунок 3.9D). В отсутствие PET@UiO-66-Ag25 разложения почти не наблюдалось, в то время как добавление 5 мг приводит к эффективности в  $57\% \times \text{ч}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение до 20 мг привело к почти 100 %-ному разложению этилпараоксона, в то время как увеличение количества катализатора не повлияло на скорость разложения из-за достижения равновесия. Таким образом, 20 мг PET@UiO-66-Ag25 является оптимальным количеством для эффективного разложения пестицида. Еще одним важным параметром для практического применения является стабильность в условиях превращения и возможность многократного использования. Тестирование PET@UiO-66-Ag25 в нескольких циклах промывки/разложения продемонстрировало высокую стабильность после трех циклов без потери активности разложения ( $95\% \times \text{ч}^{-1}$ ) (Рисунок 3.10A). После четвертого и пятого циклов наблюдается небольшое снижение эффективности из-за возможного частичного окисления AgNPs, обнаруженного по сдвигу пиков Ag 3d на спектрах РФЭС (Рисунок 3.10B).

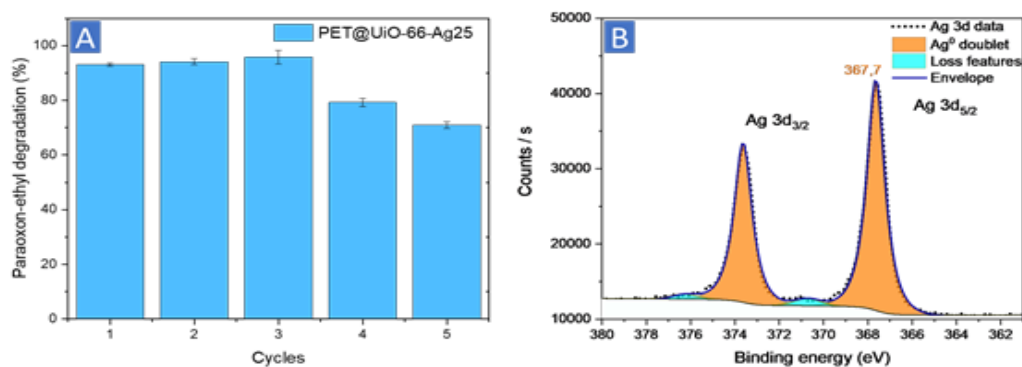


Рисунок 3.9 - (А) – Влияние количества циклов на разложение этилпараоксона (В) – РФЭС Ag 3d региона для PET@UiO-66-Ag25 после пятого цикла

Как было упомянуто выше, UiO-66 и другие Zr-содержащие MOFs способны гидролизовать этилпараоксон [122] однако, зачастую, данные катализаторы работают лишь в условиях высоких показателей pH, что делает процедуру менее экологичной [129,130] (Таблица 3.3). Кроме того, о возможности повторного использования не сообщалось. Материалы на основе  $TiO_2$  более активны, но их недостатками является малая площадь поверхности [131,132] и возможность агломерации, что затрудняет рециклизацию и повторное использование [131]. Последнее поколение полупроводниковых материалов является одним из самых многообещающих [124,133], однако, предлагаемый нами PET@UiO-66-Ag25 превосходит их с точки зрения простоты получения, скорости разложения, использования видимого света и возможности рециклизации (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Обзор гибридных материалов для разложения этилпараоксона

Материалы	Методы получения	Время, для количественного разложения	Длины волны излучения, нм	Возможность рециклинга	Источник
UiO-66, UiO-67, NU-1000, PCN-222 <sup>b</sup>	Сольвотермальные синтезы	120 мин.	-	-	[129]
PMMA/PVDF/Ti(OH) <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> @UiO-66 <sup>b</sup>	Золь-гель синтез и электроспиннинг, МН, сольвотермальный синтез	>120 мин.	-	-	[130]
Ag@TiO <sub>2</sub>	Химическое восстановление	1440 мин.	400	2 цикла	[131]
Анизотропные AgNPs на волокнах TiO <sub>2</sub>	Золь-гель синтез, электроспиннинг, термическая обработка	>120 мин.	640	-	[132]
Наностержни ZnO, легированные La	Электроспиннинг, гидротермальный синтез	150 мин.	365	-	[124]
NbOFe-нановолокно на основе поликапролактона	Электроспиннинг, гидротермальный синтез	>2000 мин.	500-800 (белый свет)	-	[134]
PET@UiO-66-Ag25	Сольвотермальный синтез из полимерных отходов, химическое восстановление	60 мин.	455	3 цикла	Данная работа

<sup>a</sup> – разложение до (95-100) %;

<sup>b</sup> – N-этилморфолин или натрий-фосфатный буфер использовался в качестве среды, pH 9-10

### 3.2.2. Механизмы синергетического разложения с использованием PET@UiO-66-Ag25

Гибридная система, основанная на PNPs и MOFs, часто объединяет уникальные преимущества отдельного материала. Синергетический эффект обычно должен демонстрировать значительно повышенную каталитическую активность [48,49]. В нашем случае наблюдаемая эффективность деградации является следствием синергетического действия PET@UiO-66 и AgNPs. PET@UiO-66-Ag-25 в темноте демонстрирует эффективность  $51\% \times \text{ч}^{-1}$  (рис. 3.4, 3.11). Для контрольных экспериментов мы приготовили PET с нанесенными AgNPs, полученными химическим восстановлением 25%  $\text{AgNO}_3$ , загруженного на гидролизованый ПЭТ (характеристика PET@Ag25 приведена на рис. 3.10). Контрольный образец PET@Ag25 продемонстрировал эффективность только  $21,6\% \times \text{ч}^{-1}$  (рис. 3.7В, рис.3.11). Сумма отдельно взятых эффектов составляет 72,6%, в то время как PET@UiO-66-Ag-25 (455 нм) может привести к почти количественной деградации, несмотря на экранирующий эффект AgNPs в порах UiO-66.

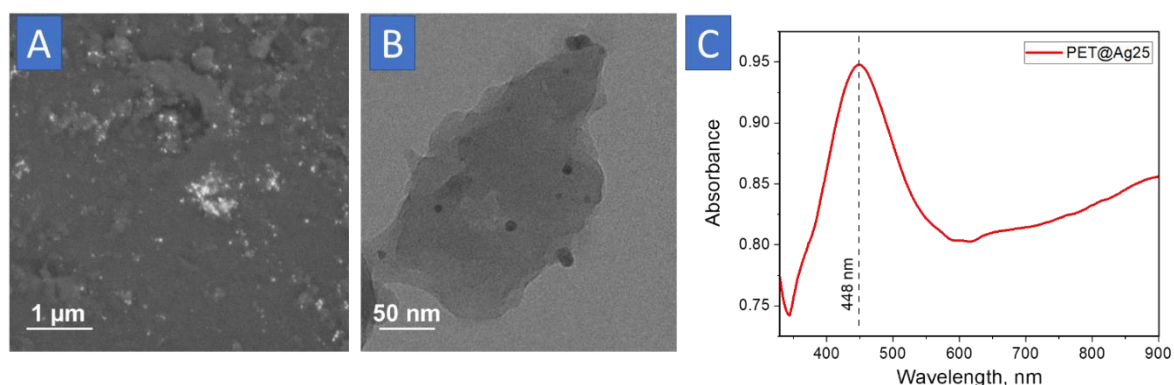


Рисунок. 3.10. Краткая характеристика PET@Ag25, используемая для контрольных экспериментов: (А) Изображение SEM, (Б) изображение TEM, (В) – УФ-спектр

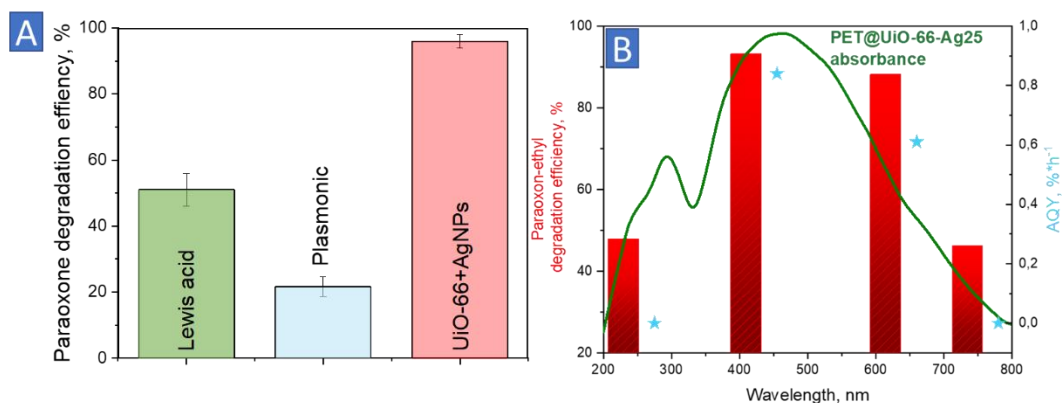


Рисунок 3.11- (А) – Эффективность разложения этилпараоксона по кислотному, плазмонному и синергетическому путям (В) – Зависимость эффективности разложения этилпараоксона от длины волны облучения

В качестве дополнительного подтверждения экранирующего эффекта были проведены эксперименты с  $\text{NH}_3$ -TPD для PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25 (рис. S12). Два основных пика десорбции наблюдаются в диапазонах 70-100, 150-250°C (таблица 3.4, рис. 3.12).

**Таблица 3.4.** Кислотные свойства PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25, рассчитанные по профилям  $\text{NH}_3$ -TPD

Образец	Температурный пик, °C	Область, %	mmol $\text{NH}_3 \times \text{g cat}^{-1}$	Общее количество, mmol $\text{NH}_3 \times \text{g cat}^{-1}$
PET@UiO-66	80.8	29.5	0.273	0.924
	182	52	0.480	
	210	18.5	0.171	
PET@UiO-66-Ag25	71.5	45	0.235	0.522
	173.1	34.7	0.181	
	206.7	20.3	0.106	

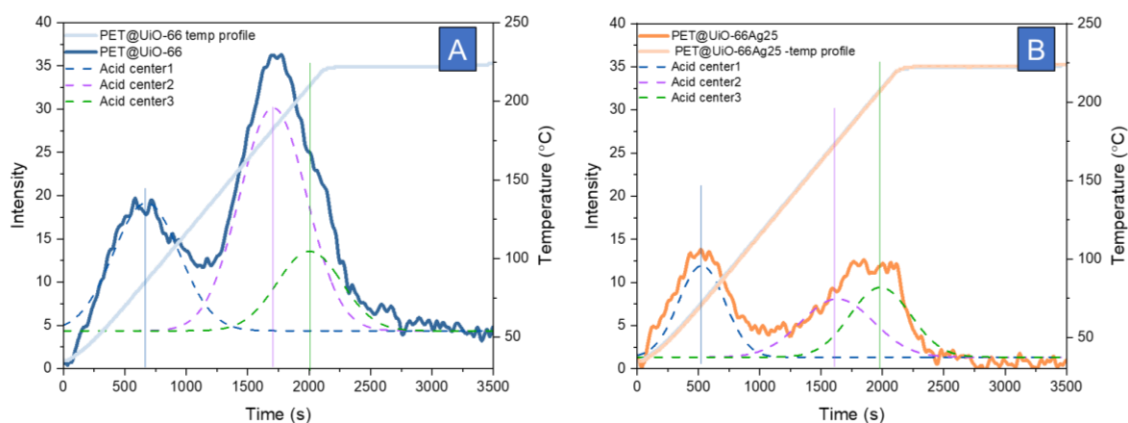


Рисунок 3.12. Профили  $\text{NH}_3$ -TPD (А)-  $\text{PET@UIO-66}$  и (Б)-  $\text{PET@UIO-66-Ag25}$

Пик при  $80,8^\circ\text{C}$  соответствовал активному участку 1 (рис. 3.12), содержал  $0,273 \text{ ммоль } \text{NH}_3 \times \text{g cat}^{-1}$  (29,5%). Известно, что пики в низкотемпературном диапазоне соответствуют слабокислотным центрам, тогда как пики десорбции выше  $100^\circ\text{C}$ , как сообщается, соответствуют сильным кислотным центрам [50,51]. Активные участки с десорбцией при высокой температуре были разложены с максимумом при  $182$  и  $210^\circ\text{C}$ , что соответствует  $0,48$  и  $0,171 \text{ ммоль } \text{NH}_3 \times \text{g cat}^{-1}$  соответственно. В случае  $\text{PET@UIO-66-Ag25}$  общее количество активных кислотных центров уменьшилось почти вдвое по сравнению с  $\text{PET@UIO-66}$  (от  $0,924$  до  $0,522 \text{ ммоль } \text{NH}_3 \times \text{g cat}^{-1}$ ). Это снижение можно объяснить блокированием кислотных центров Льюиса серебряными наночастицами.  $\text{AgNPs}$ , расположенные в или прикрепленные к стенкам пор (сценарий II-IV, рис. 3.1) предотвращают взаимодействие с молекулами  $\text{NH}_3$ . В деталях относительное количество слабокислотных центров увеличилось до 45%, в то время как количество сильных кислотных центров снизилось до 15,5%. Следовательно, следует провести дальнейшую оценку фотокаталитической активности  $\text{PET@UIO-66-Ag25}$ , принимая во внимание блокирование центров Льюиса  $\text{UIO-66 AgNPs}$  и повышение скорости деградации за счет плазмонного усиления активности  $\text{UiO-66}$ .

Как мы доказали выше, проникновение этилпараоксона в поры UiO-66 является одним из ключевых этапов (Рисунок 3.4С), где этилпараоксон координируется с Льюисовским кислотным активным центром. Затем происходит нуклеофильная атака гидроксила на фосфорорганический фрагмент с отщеплением от него уходящей группы, что приводит к разрыву сложноэфирных связей [122] (Рисунок 3.13 Pathway I). PET@UiO-66-Ag-25 без облучения света разлагает этилпараоксон на  $51\% \times \text{ч}^{-1}$ . (Рисунок 3.11А).

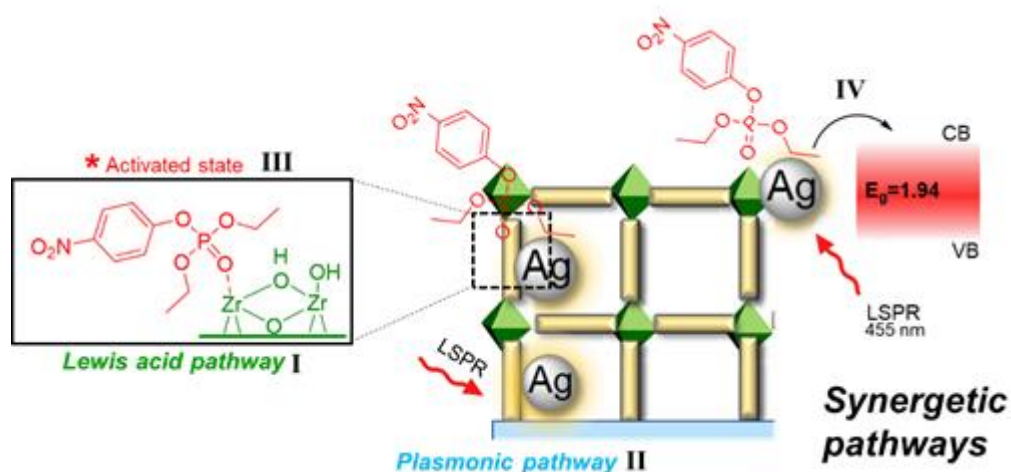


Рисунок 3.13 – Вероятный механизм синергетического разложения этилпараоксона с использованием PET@UiO-66-Ag25

AgNPs в структуре материала способны эффективно трансформировать свет в энергию, необходимую для преодоления активационного барьера реакции. Более того, благодаря высокому оптическому поглощению в видимой области реакция может проводиться уже при облучении относительно низкоэнергетическими квантами 455 нм (Рисунок 6, Pathway II). Мы протестировали деградацию параоксона с использованием контрольного образца PET@Ag-25, который продемонстрировал эффективность деградации только  $21,6\% \times \text{ч}^{-1}$ .

Основным механизмом процесса является передача энергии между PET@UiO-66 и AgNPs. Активные центры Zr образуют интермедиаты с этилпараоксоном для последующей нуклеофильной атаки. В этом случае

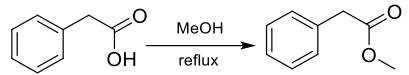
поглощение света на AgNPs и дальнейшее плазмонное возбуждение приводят к передаче энергии к переходному состоянию для активации, что выражается в повышении Льюисовской кислотности кластеров циркония [135] (Рисунок 3.13, Pathway III). Более того, вследствие нанесения AgNPs на UiO-66, снижается  $E_g$  с 2.49 эВ до 1.94 эВ (Рисунок 3.14); следовательно, свет с длиной волны 455 нм (2.7 эВ) является достаточным для возбуждения зоны проводимости в PET@UiO-66-Ag25 и дополнительного возбуждения переходного состояния с Zr (Рисунок 3.13, Pathway IV). Сочетание кислотных центров и плазмонных эффектов привело к >93 % деградации этилпараоксона с использованием PET@UiO-66-Ag25 при облучении видимым светом.

Для дальнейшего изучения синергетического действия UiO-66 и AgNPs мы провели дополнительные эксперименты с активностью кислоты Льюиса для PET@UiO-66, PET@Ag25 и PET@UiO-66-Ag25. Мы протестировали эти материалы в этерификации Фишера, где UiO-66 является эффективным катализатором [108,136]. Мы выбрали эту реакцию, потому что, в отличие от деградации параоксона, образование сложного эфира не должно протекать при единичных плазмонных стимулах. Это означает, что PET@Ag25 не может катализировать это превращение, и этерификацию можно использовать в качестве контрольной реакции для выяснения роли AgNPs в синергетическом эффекте активности Льюиса PET@UiO-66. Так и происходит, при реакции этерификации 2-фенилуксусной кислоты в метаноле контрольный образец PET@Ag25 не демонстрирует никакой каталитической активности (таблица 3.5). Реакция этерификации с использованием PET@UiO-66 без освещения привела к образованию метил 2-фенилацетата с отношением площади пика продукта к стандарту  $I_{\text{prod}}/I_{\text{stand}}=0,22$  (используя додекан в качестве внутреннего стандарта, спектры MS сравнивали с соединениями в базе данных NIST) (таблица 3.5). В случае PET@UiO-66-Ag25 количество образовавшегося



метил 2-фенилацетата уменьшилось до  $I_{\text{prod}}/I_{\text{stand}} = 0,12$ , что можно объяснить экранирующим эффектом AgNPs и блокированием центров Льюиса UIO-66 AgNPs, подтвержденным измерениями  $\text{NH}_3$ -TPD. Однако, когда PET@UIO-66-Ag25 освещается во время этерификации, количество продукта увеличивается до  $I_{\text{prod}}/I_{\text{stand}} = 0,29$ . Таким образом, синергетическое действие AgNPs и PET@UIO-66 было доказано с помощью дополнительного химического превращения.

Таблица 3.5. Результаты этерификации 2-фенилуксусной кислоты с использованием PET@Ag25, PET@UIO-66, PET@UIO-66-Ag25

Материал	$I_{\text{prod}}/I_{\text{stand}}$ by GC/MS			Облучение
	PET@Ag25	PET@UiO-66	PET@UiO-66-Ag25	
	0	0.22	0.12	В темноте
	0.001	-	0.29	455 nm

Синергетический эффект материала также исследовался с помощью изменения длины волны облучения (Рисунок 3.11В). Использование длины волны 275 нм (4.5 эВ) приводит к низкой эффективности разложения, несмотря на сильное поглощение при  $\approx 300$  нм, связанное с PET@UiO-66 (Рисунок 3.2С). Смещение излучения светодиода на более длинные 455 нм волны способствует более эффективному возбуждению плазмонов и переносу энергии на Льюисовские кислотные центры. В то же время дальнейшее увеличение длины волны светодиода до 630 нм и 780 нм приводит к небольшому снижению эффективности разложения. Одновременно с эффективностью разложения мы рассчитали кажущийся квантовый выход (AQY) как отношение разложенного этилпараоксона в молях к моль поглощенных фотонов. AQY при оптимальных условиях достигает 1 %, что сопоставимо или даже превышает выход в фотокаталитическом разложении летучих органических соединений в присутствии Ag/TiO<sub>2</sub> [137]. Нами отмечена зависимость между

эффективностью разложения и АQY и локализацией полос поглощения PET@ UiO-66, что подтверждает значительный плазмонный вклад в механизм процесса (Рисунок 3.11В).

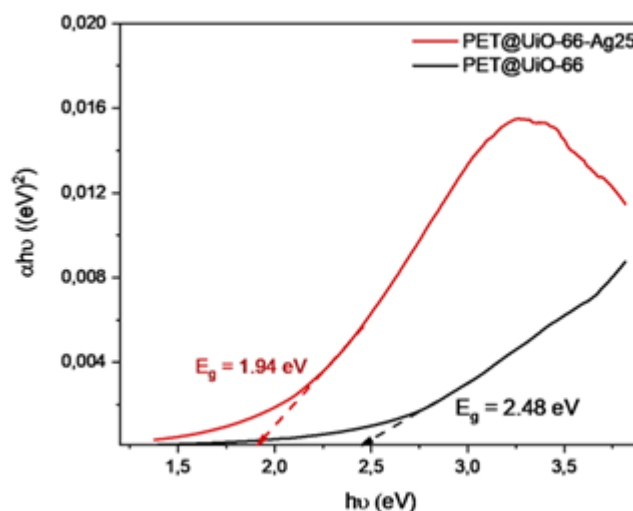


Рисунок 3.14 – Ширина запрещённой зоны PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25, рассчитанная с помощью УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения

Таким образом был подготовлен новый гибридный плазмонный материал из отходов PET для эффективного разложения этила параоксона в водных средах с использованием видимого света. Контролируемое осаждение плазмонных AgNPs на PET@UiO-66 приводит к получению новых фотоактивных материалов, в которых AgNPs усиливают активность кислоты Льюиса UiO-66. Измерения разложения параоксона в темноте, профили NH<sub>3</sub>-TPD доказали частичное экранирование пор UiO-66 AgNPs. Тем не менее, мы сбалансировали доступность пор для хемосорбции параоксона на участках Льюиса, плазмонного усиления и минимизации затрат. В случае загрузки 25% Ag скорость разложения параоксона была самой высокой. Поэтому в качестве оптимального был выбран PET@UiO-66-Ag25. Подготовленный материал был охарактеризован рядом

спектроскопических методов XRD, UV-VIS, FTIR, XPS, микроскопических (SEM-EDX, TEM). PET@UIO-66-Ag25 превосходит MOFs и материалы на основе полупроводников с точки зрения воздействия на окружающую среду (отходы PET в качестве исходных материалов), простоты приготовления, короткого периода полураспада (23 минуты), использования видимого света (455 нм) и производительности переработки (до 5 циклов). Синергетические пути могут объяснить эту выдающуюся эффективность деградации параоксона. Мы предполагаем, что поглощение света на AgNPs и дальнейшее возбуждение плазмонов привели к передаче энергии в переходное состояние (между параоксоновыми и Zr-сайтами) для активации за счет ослабления химических связей в промежуточных соединениях и увеличения скорости реакции на кислотные центры Льюиса.

## ГЛАВА 4. ИММОБИЛИЗАЦИЯ MOFs НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Логичным шагом в продолжении исследований по изучению свойств гибридных материалов на основе MOFs и плазмон-активных наноструктур является реализация обратного механизма формирования композита - не внедрения плазмон-активных элементов в матрицу MOFs, а иммобилизация кристаллов на поверхности 2D-материала. Сочетание MOFs и плазмон-активных материалов расширяет потенциальную применимость полученных гибридных структур, позволяя каждому материалу дополнять друг друга и придавать дополнительные функциональные свойства, в том числе за счет синергетического взаимодействий [138,139]. Плазмон-активные наноструктуры обладают уникальными оптическими свойствами, такими как контролируемый LSPR в диапазоне от видимого до ближнего ИК-диапазона и возможностью усиления электромагнитного поля, что дает широкие возможности их применения от сенсоров [139] до биомедицинских применений [140] и катализа органических и неорганических реакций [119]. Однако, одной из основных проблем является низкая селективность взаимодействия плазмонных структур с реагентами. Таким образом, MOF в таких гибридных системах обеспечивает захват, концентрирование и иммобилизацию вещества в его порах, в то время как добавление плазмонных наноструктур делает MOF способным к химическим преобразованиям или распознаванию аналита для трансформации в Рамановский сигнал. Таким образом, ранее в Главе 4 мы показали возможность усиления каталитической активности UiO-66 за счет введения плазмонных наночастиц. В данной главе будет показана возможность использования системы MOF - плазмонная наноструктура для разработки сенсорной системы на основе мезопористых 2D пленок золота и гомохирального MOF. В данном случае, в качестве плазмонной структуры выступают мезопористые пленки золота, а в качестве MOF был выбран

AlaZnCl, состоящий из ионов цинка и хирального лиганда ( $[Zn(1/d-C_9H_{12}N_2O_2(Cl))](H_2O)_2$ ).

#### 4.1. Разработка метода синтеза иерархической гомохиральной плазмон-активной системы на основе мезопористой пленки золота и AlaZnCl

Исходные мезопористые пленки Au были получены с использованием полимерных мицелл (полученных из полистиролблок-поли(оксида этилена) в качестве темплатов, с последующим электрохимическим осаждением золота [141]. Полученные пленки (толщина 150 нм) имели однородные мезопоры со средним размером  $26,2 \pm 5$  нм (рисунок 4.3а). Ранее было показано, что такие мезопористые структуры способны возбуждать и поддерживать поверхностный плазмон поляритон (SPP) на поверхности с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (LSPR) на пористой структуре [142]. Для последующего роста MOF (AlaZnCl) на мезопористых золотых пленках, их поверхность подвергалась модификации с использованием 4-карбоксивензолдиазоний тозилата, где привитые 4-карбоксивензольные группы служили в качестве “якорных” для адсорбции  $Zn^{2+}$  и образования пористой структуры (рисунок 4.1, 4.2).

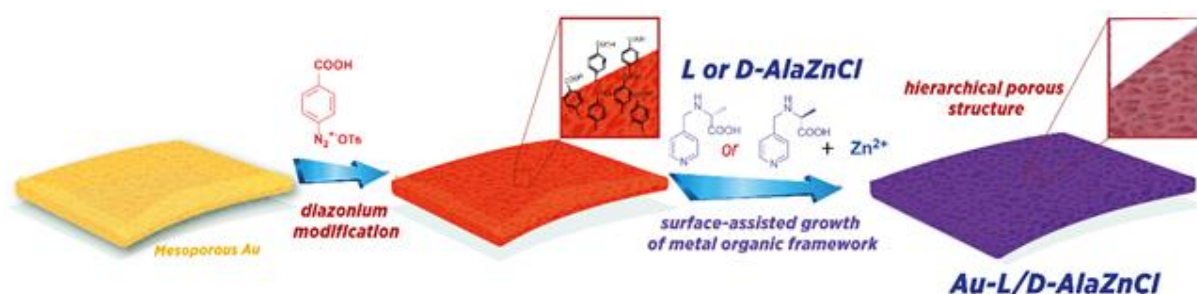


Рисунок 4.1 - Схематическое изображение получения иерархической пористой пленки Au-AlaZnCl

Для спонтанной модификации пленок использовался 3 мМ водный раствор соли диазония. Последняя является привлекательной альтернативой тиолам (которые часто используются для модификации

золота), поскольку приводит к образованию ковалентных связей Au–C с энергией больше, чем связи Au–S на  $14,2 \text{ кДж моль}^{-1}$  [143,144]. Привитые карбоксильные группы служат линкерами для последующего поверхностного роста AlaZnCl [145], состоящего из  $\text{Zn}^{2+}$  и аланин-содержащего лиганда [146]. Для роста MOF был использован модифицированный метод в атмосфере, насыщенной парами растворителя [147] для нанесения двух типов хиральных HMOF с (L-AlaZnCl и D-AlaZnCl). (рисунок 4.2). На модифицированную мезопористую пленку наносили каплю маточной жидкости HMOF в атмосфере этанола при нагреве, что привело к образованию двух типов пленок: Au-L-AlaZnCl и Au-D-AlaZnCl.

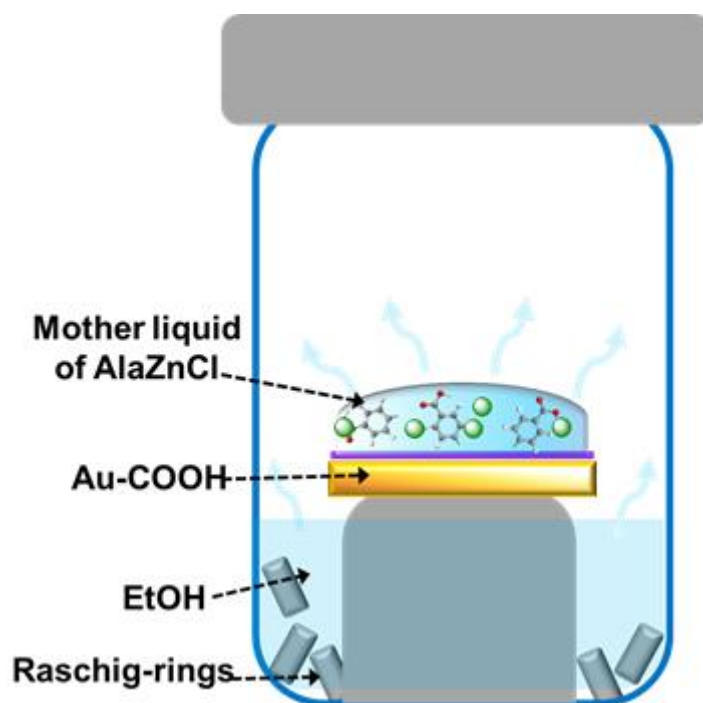


Рисунок 4.2 - Рост металлоорганической каркасной пленки (AlaZnCl) на мезопористой поверхности Au.

В наших экспериментах маточная жидкость (ML) представляла собой концентрированную смесь ацетата цинка и лиганда N- (4-пиридилметил) - 1-аланина. В стеклянном сосуде, содержащем этанол в качестве источника паров, предварительно модифицированную подложку Au-COOH ( $0,3 \times 1 \text{ см}^2$ ) помещали на платформу (рисунок 2). Капля (50 мкл) раствора ML равномерно наносилась на поверхности золота. Затем сосуд герметично закрывали и помещали в печь, предварительно нагретую до  $60^\circ \text{C}$ . После выдержки реактора при этой температуре в течение 3 ч пленку золота промывали этанолом и сушили при пониженном давлении.

Морфология полученных Au-L/D-AlaZnCl исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 4.3, 4.4, 4.5). Изображения СЭМ поверхности золотой пленки показали гомогенное распределение мезопор с диаметром 26.2 нм. По данным атомно-силовой микроскопии среднеквадратичная шероховатость составила (Rq) 6,5 нм.

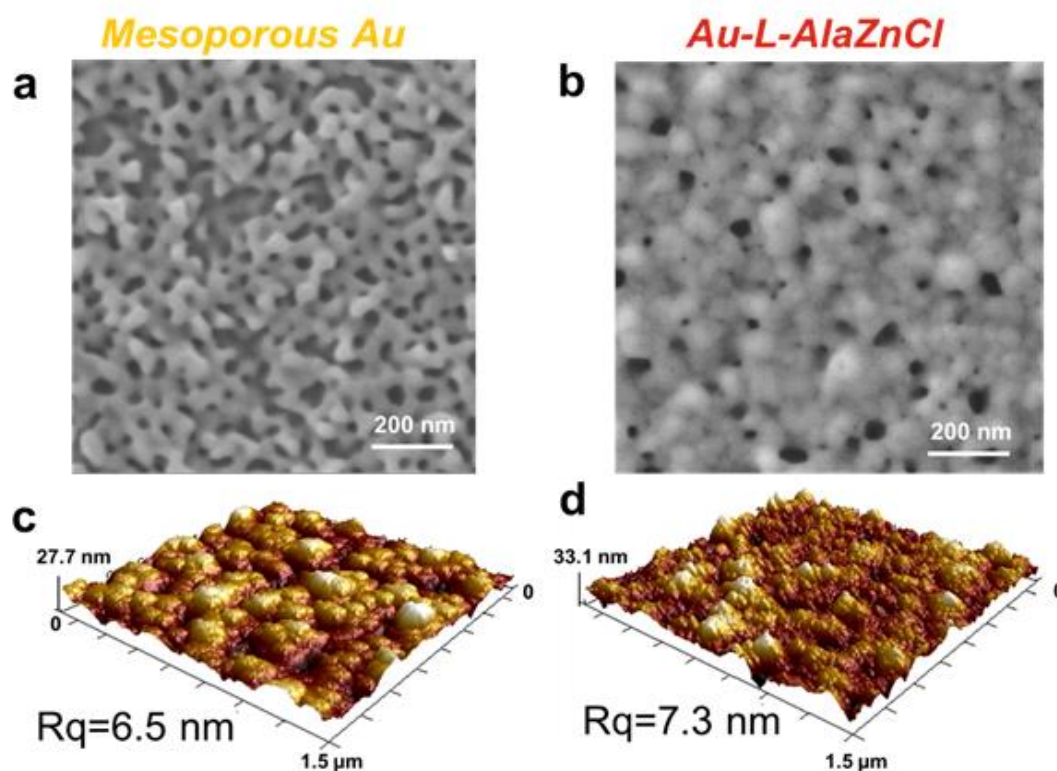


Рисунок 4.3 - (a,b)- SEM изображения (c,d)-AFM изображения пленок Au, Au-AlaZnCl

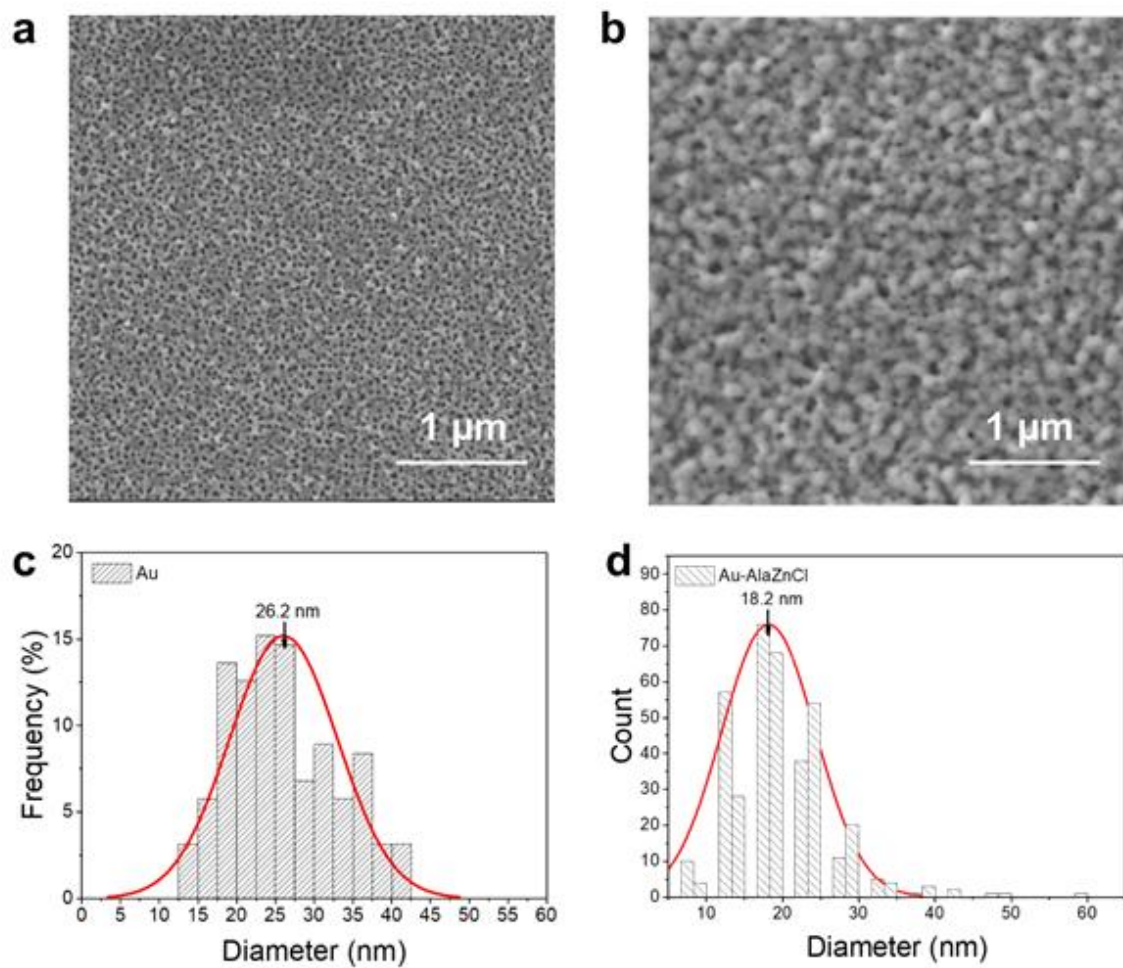


Рисунок 4.4 - (а, b) - SEM-изображения поверхности Au и Au-L-AlaZnCl и (с, d) - расчет распределения размера пор по размерам из SEM-изображениям



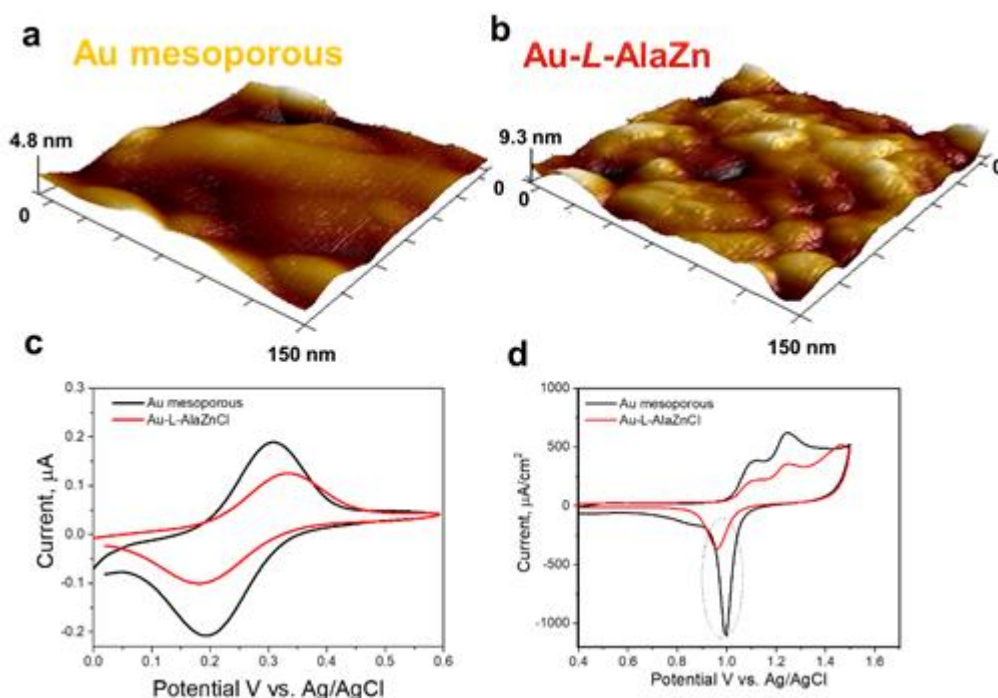


Рисунок 4.5 - (а) АСМ-изображения мезопористого Au и (б) мезопористого Au со слоем L-AlaZn, (в) - циклические вольтамперограммы, измеренные на мезопористом Au до и после роста пленки AlaZnCl (1 мМ гексацианоферрата (II) калия в 0,1 М хлорид калия, диапазон потенциалов от 0 до 600 мВ со скоростью сканирования 50 мВ/ с.

После роста AlaZnCl, морфология поверхности значительно изменилась, и начальная структура покрывалась нанопористым НМОФ при сохранении мезопористой структуры золота. Исследование распределения пор показало уменьшение их размера до 18.2 нм из-за заполнения металлорганическим каркасом. Различие в диаметре пор между начальной и модифицированной золотой плёнкой позволило оценить эффективную толщину выращенного металл-органического каркаса AlaZnCl, которая составляет 4 нм с каждой стороны стенок пор.

Этот результат находится в соответствии с результатами XPS (таблица 4.1). Падение Au 4f сигнала после роста НМОФ было использовано для расчета средней толщины НМОФ, составившей 3.3 нм.

**Таблица 4.1.** Поверхностная атомная концентрация, рассчитанная на основе измерений XPS чистого Au и Au с нанесенными слоями L-AlaZnCl или D-AlaZnCl

Атомная концентрация, %					
	Au	C	O	Zn	N
<b>Au</b>	18.2	60.1	21.7	-	-
<b>Au-L-ZnAlCl</b>	7.8	64.8	23.2	3	1.2
<b>Au-D-ZnAlCl</b>	8	64.7	22.9	2.9	1.5

Толщина пленки MOF оценивалась по химическому составу поверхности и интенсивности XPS сигналов, приведенным в таблице 4.1 и на рисунок 4.6, согласно [148]. Мы наблюдали подавление интенсивности сигнала Au (Au 4f<sub>7/2</sub>, 84,3 эВ) после модификации из-за роста слоя AlaZnCl на поверхности Au. Падение пика золота, использовалось для расчета толщины органического слоя с использованием следующего уравнения:

$$I/I_0 = \exp(-d/\lambda \sin \theta), \quad (4.1)$$

где:  $d$  - толщина слоя  $s$ ,  $\lambda$  - длина свободного пробега фотоэлектрона в органическом слое,  $\theta$  - угол измерения спектров относительно поверхности ( $90^\circ$ ),  $I/I_0$  - соотношение интенсивностей пика Au4f<sub>7/2</sub>

Значение  $\lambda$  было выведено из эмпирической формулы:

$$\lambda_k = A_n/E_k^2 + B_n E_k^{1/2}, \quad (4.2)$$

где  $E_k$  - кинетическая энергия фотоэлектронов.

Для источника Al K $\alpha$   $E_k = 1486,6 - E_B = 1486,6 - 84,3 = 1401,7$  эВ. Если образец покрыт органическим слоем, то  $A_n = 49$  и  $B_n = 0,11$ .

$$\lambda_k = A_n/E_k^2 + B_n E_k^{1/2} = 49/(1401,7)^2 + 0,11 \cdot (1401,7)^{1/2} = 0,00296 \text{ mg/m}^2.$$

Чтобы преобразовать  $\lambda$  в нм, необходимо разделить  $\lambda$  в мг/м<sup>2</sup> на плотность перекрывающих слоев, которая здесь приблизительно принята равной 0,58 г/см<sup>3</sup> [149]. Для Au4f7 / 2  $\lambda_k$  составляет 5,1 мг/м<sup>2</sup>, а средняя толщина MOF составляет 3,3 нм.

В дополнение к расчетам толщины по XPS, данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали появление дополнительных морфологических особенностей (с размером 1.2 nm в соответствии с [150] после нанесения нанопористой пленки, приводящей к увеличению Rq до 7.3 nm. Данные изменения были хорошо видны на АСМ-изображениях с высоким увеличением (рисунок 4.5a,b). В качестве дополнительного подтверждения роста пленки Al<sub>3</sub>ZnCl мы оценили блокировку поверхности золота в окислительно-восстановительной реакции ферроцианида/феррицианида. Вольтамперограммы измеренные на поверхности мезопористого золота показали типичное поведение при окислении/восстановление пары ферроцианида/феррицианида (Рис. 4.5c). После роста пленки Al<sub>3</sub>ZnCl пики стали менее выраженными, что свидетельствует о частичной блокировке поверхности. Нами удалось определить площадь электрохимически активной поверхности в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рисунок 4.5d). Электрохимически активная поверхность (ЕСSA) исходных золотых пленок составила 2,87 см<sup>2</sup> (на 1 см<sup>2</sup> пленки), а иммобилизация Al<sub>3</sub>ZnCl приводила к уменьшению ЕСSA до 1,69 см<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>.

Наблюдаемое подавление интенсивности пика (Fig 4.5c) и уменьшение ECSA (Fig 4.5d) объясняются частичной блокировкой поверхности в связи с образованием плёнки  $\text{AlaZnCl}$ , в то время как непокрытая поверхность золота все ещё электрохимически активна благодаря наличию пористой структуры НМОФ.

Спектры отражения регистрировались на мезопористом золоте до и после нанесения  $\text{AlaZnCl}$  (Рисунок 4.6a). Образование слоя  $\text{AlaZnCl}$  привело к уширению пика плазмонного резонанса и сдвигу в инфракрасную область (с 705 до 712 nm) в связи с изменением диэлектрической постоянной среды, окружающей плазмон-активную мезопористую пленку. Кристалличность  $\text{AlaZnCl}$  исследовалась с помощью рентгеновской дифракции (XRD) (Fig 4.6c). XRD пики на 5.8, 11.6, 17.3 и 18.3 указывают на наличие пленки  $\text{AlaZnCl}$  на поверхности, подтверждающего образование слоя MOF с высокой кристалличностью. Наличие основных характеристических пиков (5.8, 11.6, 17.3) в XRD паттерне говорит о образовании гомохиральной структуры  $\text{AlaZnCl}$  с размером пор 1.2 nm [150]. Результаты XPS свидетельствуют о росте  $\text{AlaZnCl}$  по появлению пиков Zn 2p на 1022.8 и 1047.8, а также N1s (400 eV), что соответствует образованию Zn-содержащего MOF.

Полученные Au и Au-L/D- $\text{AlaZnCl}$  плёнки исследовались с помощью Рамановской спектроскопии (785 nm) (рисунок 4.6d). Золото не дает каких-либо значительных Рамановских сигналов. После модификации солями диазония, появляются новые Рамановские пики, соответствующие 4-карбоксифенильной группе (Таблица 4.2).

**Таблица 4.2.** Расшифровка пинов Рамановских спектров на Рис. 4.6

Положение Рамановского сигнала ( $\text{cm}^{-1}$ )	Колебания
<b>Au-COOH</b>	
462	Au-C валентные колебания
558	O-C=O деформационные колебания
768	Ar(C-H) внеплоскостные деформационные колебания
1152	Ar(C-C) валентные колебания
1322	O-H in plane деформационные колебания
1534	Ar(C-C) кольцо валентные
1592	Ar(C-C) кольцо+C=O валентные колебания
<b>Au-L-AlaZnCl</b>	
1601	Пиридиновое кольцо+C=O валентные колебания
1549	N-H деформационные (amide II)
1535	COO <sup>-</sup> антисимметричные валентные
1377	C-H <sub>3</sub> симметричные деформационные
1321	COO <sup>-</sup> симметричные валентные
1181	C-N валентные колебания
1099	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости + C-H bending
1025	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
846	C-H веерное деформационное
793	N-H(amide IV)
743	N-H(amide IV)
649	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
615	O-C=O деформационные

**Продолжение таблицы 4.2.** Расшифровка пинов Рамановских спектров на Рис. 4.6

<b>Положение Рамановского сигнала (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Колебания</b>
590	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
557	C-H вверное или $\text{COO}^-$ маятниковое
482	C-N-C деформационные колебания
<b><i>L/D-AlaZnCl powder</i></b>	
1535	$\text{COO}^-$ несимметричные валентные колебания
1321	$\text{COO}^-$ симметричные валентные колебания
1100	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости + C-H деформационные колебания
974-934	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
872	O-C=O деформационные
646	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
619	O-C=O деформационные колебания
595	Пиридиновое кольцо деформационные колебания в плоскости
480	C-N-C деформационные колебания

После нанесения  $\text{AlaZnCl}$  интенсивность пиков усиливается в 2-3 раза, а также появляются новые пики, отвечающие за  $\text{AlaZnCl}$ . Комбинация результатов микроскопии и спектроскопии подтверждает рост  $\text{L/D-AlaZnCl}$  пленки на поверхности мезопористого золота с образованием иерархически пористой структуры.

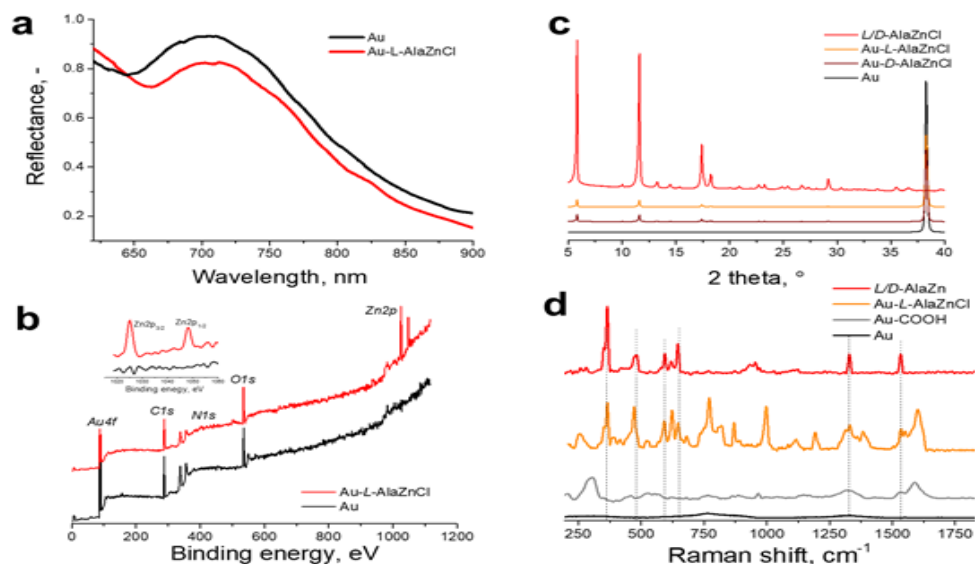


Рисунок 4.6 - (а) Исследование структуры мезопористых пленок Au и пористых Au-L-AlaZnCl: (а) оптические спектры отражения, (б) XPS-спектры (вставка: область Zn 2p), (с) XRD-спектры, (д) SERS-спектры Au , Au-COOH, Au-L-AlaZnCl и L / D-AlaZnCl (порошок).

#### 4.2. Селективное определение энантиомеров псевдоэфедрина(PE)

Ранее было показано, что AlaZnCl избирательно захватывает псевдоэфедрин (PE), который относится к семейству моноаминовых нейротрансмиттеров [151]. PE может служить лекарственным средством в одной энантиомерной формой [146,151]. Стереоселективное распознавание имеет важное значение, поскольку различные стереоизомеры эфедрина значительно различаются по эффективности, (-)-псевдоэфедрин обладает гораздо более ярко-выраженными стимулирующими свойствами, чем (+)-псевдоэфедрин [152]. Кроме того, PE имеет высокое структурное сходство с амфетамином и может быть прекурсором метамфетамина [153], который запрещен в большинстве стран.

Далее мы протестировали синтезированный гибридный материал Au-L/D-AlaZnCl для определения энантиомеров PE. Согласно предыдущим данным о (+)-PE [152], который является токсичным энантиомером, он

может избирательно адсорбироваться L-AlaZnCl с помощью механизма молекулярного распознавания, в то время как (-)-PE энантиомер преимущественно распознается D-AlaZnCl. Чтобы проверить способность энантиоселективного распознавания за счет поверхностных солей НМОФ (рис. 4.7а), мы погружали Au-L-AlaZnCl в  $10^{-6}$  М растворы обоих энантиомеров в течение 40 минут с последующим снятием SERS спектров [154]. Никакой разницы в спектрах не было обнаружено после погружения Au-L-AlaZnCl в (-)-PE (рис. 4.8), в то время как новые интенсивные пики на 1586, 1292, 972, 810, 680, и 474  $\text{cm}^{-1}$  появились после селективной адсорбции (+)-PE на Au-L-AlaZnCl (таблица 4.3). Поэтому, далее мы провели анализ модельных растворов (+)-PE в диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  М до  $10^{-14}$  М (рис. 4.7б) на Au-L-AlaZnCl.

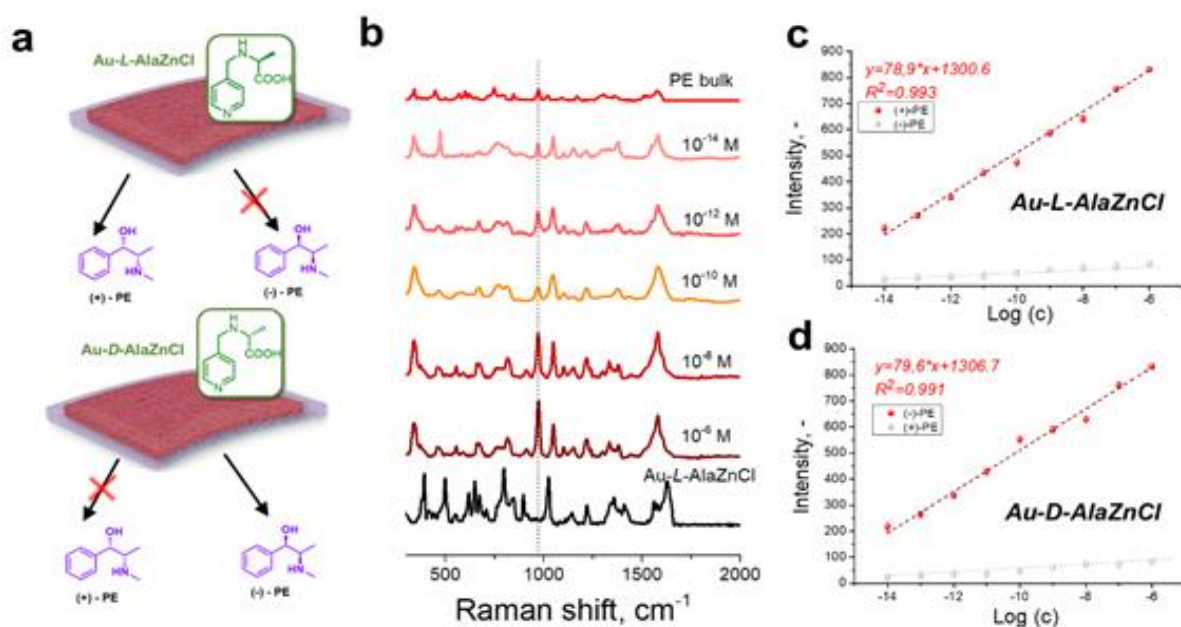
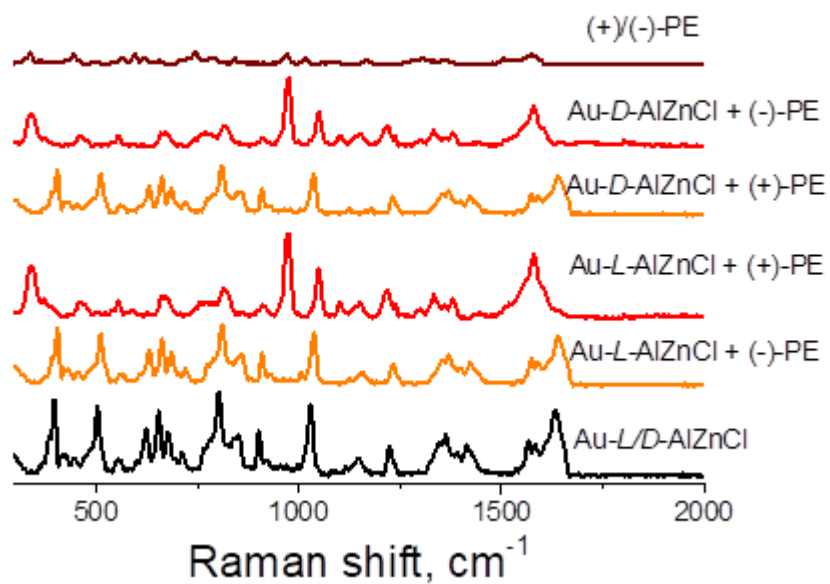


Рисунок 4.7 - SERS анализ: (а) схема распознавания энантиомеров PE и (б) соответствующие SERS спектры Au-L-AlaZnCl до и после захвата (+) - PE (из растворов с различными концентрациями); (в), (г) - зависимости характерной интенсивности пика PE (972  $\text{cm}^{-1}$ ) от его концентрации после селективного захвата субстратами Au-L-AlaZnCl и Au-D-AlaZnCl и последующих SERS измерений.





**Рисунок 4.8.** Спектры комбинационного рассеяния света образцов Au-L-AlaZnCl и Au-D-AlaZnCl после погружения в (+)- PE или (-) PE  $10^{-6}$  M растворы.

Таблица 4.3. Расшифровка пинов Рамановских спектров на Рис. 4.7b

Положение рамановского пика (cm <sup>-1</sup> )	Колебания
<b>PE (псевдоэфедрин)</b>	
448	C-N деформационные
474	C-O деформационные
540	C-O деформационные
578	Ag (C-H) внеплоскостные деформационные, C-N деформационные
630	Ag (C-H) внеплоскостные деформационные
680	Ag (C-H) внеплоскостные деформационные
774	N-H веерные
810	C-C валентные или C-C-O валентные
906	C-C-N валентные
968	Ag(C-H) плоскостные деформационные
998	Ag(C-C) валентные
<b>972</b>	<b>C-O валентные and C-H деформационные</b>
1140	C-N валентные
1292	C-H веерные или C-C валентные
1376	CH <sub>3</sub> симметричные деформационные
1444	CH <sub>3</sub> антисимметричные деформационные
1562	N-H деформационные (Amide II)
1587	N-H деформационные (Amide II)
<b>Au-L-AlaZnCl</b>	
1601	Пиридиновое кольцо+C=O валентные
1549	N-H деформационные (amide II)

**Продолжение таблицы 4.3. Расшифровка пиков Рамановских спектров на Рис. 4.7b**

Положение рамановского пика (см <sup>-1</sup> )	Колебания
1535	COO <sup>-</sup> антисимметричные валентные
1377	C-H <sub>3</sub> симметричные деформационные
1321	COO <sup>-</sup> симметричные валентные
1181	C-N валентные
1099	Пиридиновое кольцо деформационные в плоскости+ C-H деформационные
1025	Пиридиновое кольцо деформационные в плоскости
846	C-H веерное
793	N-H(amide IV)
743	N-H(amide IV)
649	Пиридиновое кольцо деформационные в плоскости
615	O-C=O деформационные
590	Пиридиновое кольцо деформационные в плоскости
557	C-H веерное или COO <sup>-</sup> маятниковое
482	C-N-C деформационное

Интенсивность SERS пиков увеличивалась с увеличением начальной концентрации PE. Наиболее интенсивный пик на 972 см<sup>-1</sup> (колебания C–O и C–H) был выбран для построения калибровочных кривых (рис. 4.7c). Линейная зависимость показывает корреляцию данных параметров с коэффициентом корреляции 0,993. Впоследствии мы рассчитали предел обнаружения (LOD) PE с использованием Au-AlaZnCl. В соответствии с рекомендациями IUPAC минимальная интенсивность сигнала должна быть

в три раза больше, чем отклонение фонового сигнала, следовательно, LOD составил  $10^{-14}$  М (рис. 4.7с). Мы также протестировали пленки Au-L-AlaZnCl для обнаружения (-)-PE; однако полученный сигнал SERS при  $972\text{ см}^{-1}$  продемонстрировал низкую интенсивность (рис. 4.8).

Следовательно, пленки Au-L-AlaZnCl способны к селективному захвату (+)-PE и его обнаружению со сверхвысокой чувствительностью вплоть до фемтомолярных концентраций. Аналогичные эксперименты были проведены с Au-D-AlaZnCl, и соответствующая зависимость концентрации показана на рис. 4d. Пики (-)-PE обнаруживались вплоть до достижения концентрации  $10^{-14}$  М, в то время как для Au-D-AlaZnCl не наблюдался захват (+)-PE, даже при относительно высокой концентрации  $10^{-6}$  М (рис. 4.8). Полученные значения LOD для обоих энантиомеров чрезвычайно низки, что делает Au-L/D-AlaZnCl привлекательными для использования в качестве сенсоров PE. Высокая чувствительность может быть объяснена не только двойным физическим и химическим усилением, но и селективным преконцентрированием аналита пористыми слоями HMOFs.

Для того, чтобы выйти за пределы тестирования полученного сенсора на модельных растворах, мы показали применимость предлагаемой иерархической плазмон-активной платформы для распознавания энантиомерных смесей PE. Мы протестировали раствор, содержащий  $10^{-8}$  и  $10^{-6}$  М (+) и (-) –PE, как на сенсоре Au-L-AlaZnCl, так и на Au-D-AlaZnCl.

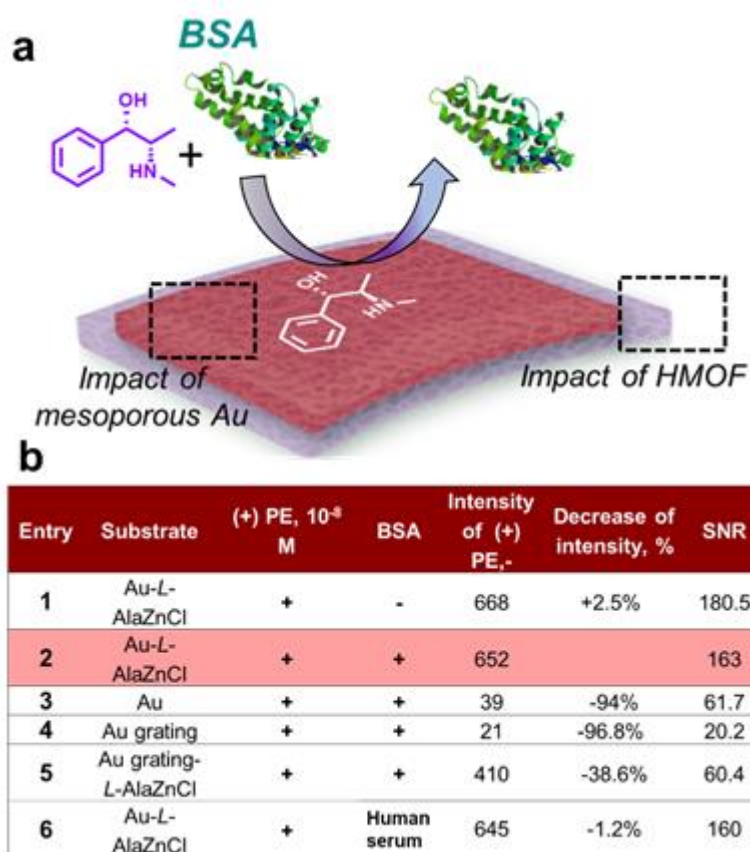
Измеренная интенсивность Рамановского пика на  $972\text{ см}^{-1}$  представлена в таблице 4.4 использовалась (с использованием калибровочных кривых на рис. 4.7с и d) для количественной оценки состава смеси энантиомеров без их предварительного хирального разделения. Сравнивая реальные и расчетные концентрации, можно видеть, что концентрация каждого из энантиомеров может быть оценена с точностью до одного порядка даже в присутствии противоположного энантиомера.

**Таблица 4.4.** SERS анализ смеси of (+)-PE и (-)-PE на пленках Au-L/D-AlaZnCl.

Au-L-AlaZnCl			Au-D-AlaZnCl				
Реальная концентрация, М		Интенсивность пика на 972 см <sup>-1</sup>	Полученная концентрация, М	Реальная концентрация, М		Интенсивность пика на 972 см <sup>-1</sup>	Полученная концентрация, М
(+) - PE	(-) - PE			(+) - PE	(-) - PE		
10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	636.7	10 <sup>-8.4</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	827	10 <sup>-6.1</sup>

При анализе реальных образцов, содержащих PE, наличие биоматрицы является основным препятствием для обнаружения с помощью SERS [155]. Кроме того, ряд тиолсодержащих биомолекул может быть адсорбирован на поверхности Au, что приводит к появлению дополнительных Рамановских сигналов. Мы предполагаем, что иерархическая структура Au-L/D-AlaZnCl в сочетании с хиральными нанопорами в структуре MOF сможет обеспечить контроль над транспортом молекул внутри плазмон-активных пор (рис. 4.9a) и селективное распознавание целевых аналитов. Так, предпочтительной должна являться диффузия молекул малого размера с высоким сродством к AlaZnCl в поры, в то время как пленка AlaZnCl не должна захватывать макромолекулы (размер молекулы > размер пор) из раствора. Чтобы проверить эту гипотезу, мы сравнили способность Au-L-AlaZnCl детектировать (+)-PE (10<sup>-8</sup>М), смешанного с бычьим сывороточным альбумином (BSA) в качестве упрощенной биоматрицы (рис. 4.9b). В

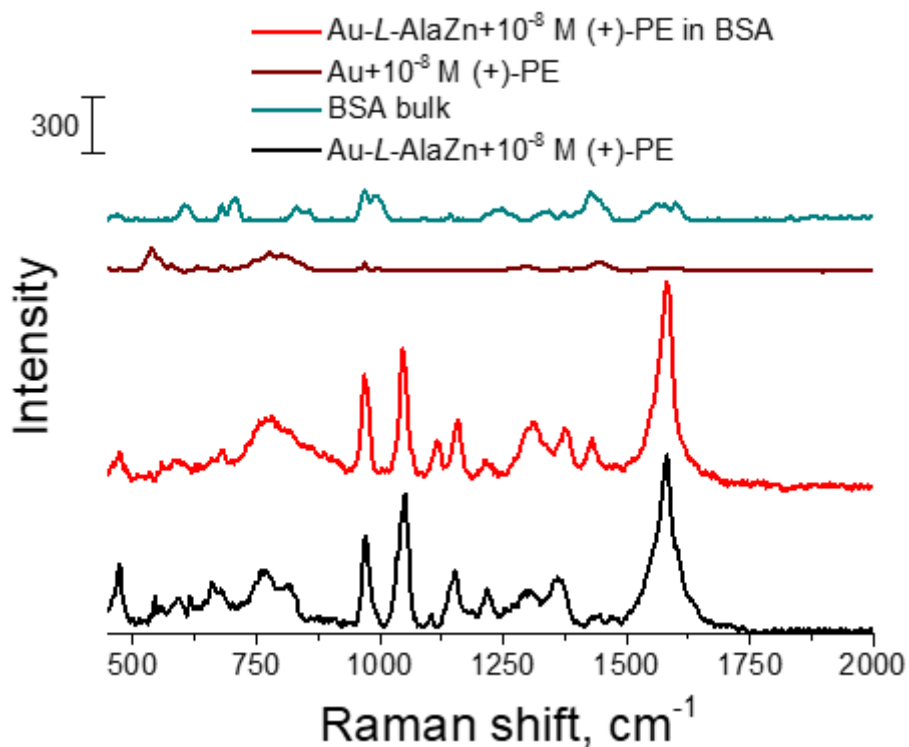
отсутствии BSA, спектры Au-L-AlaZnCl демонстрируют интенсивность характерного пика (+)-PE с высоким отношением сигнал/шум (SNR) 180,5 (#1 рис 4.9b). Анализ смеси (+)-PE/BSA показал небольшое снижение интенсивности до 652 и SNR (#2 рис 4.9b) по сравнению с #1. Однако, мы не наблюдали появление никаких новых интенсивных пиков (рис. 4.10), связанных с адсорбцией BSA (таблица 4.5), что подтвердило способность Au-L-AlaZnCl к разделению молекул.



**Рисунок 4.9** - SERS анализ - разделение молекул на иерархической пористой пленке: (а) схема взаимодействия поверхностной иерархической пленки Au-AlaZnCl с молекулами аналита, (б) контрольные эксперименты для выяснения роли компонентов сенсора Au-AlaZnCl.

**Таблица 4.5.** Расшифровка пиков Рамановских спектров бычьего сывороточного альбумина (BSA)

Положение рамановского пика ( $\text{cm}^{-1}$ )	Соотношение пиков
<b>BSA (Бычий сывороточный альбумин)</b>	
460	S
606	Фенилаланин
678	Тирозин
710	Тирозин
830	Тирозин
858	Тирозин
972	Фенилаланин
990	Фенилаланин
1142	C-N
1250	Amide(III)
1342	CN or Amide III
1374	CN
1428	COO-
1534	Фенилаланин
1562	Триптофан
1600	Фенилаланин



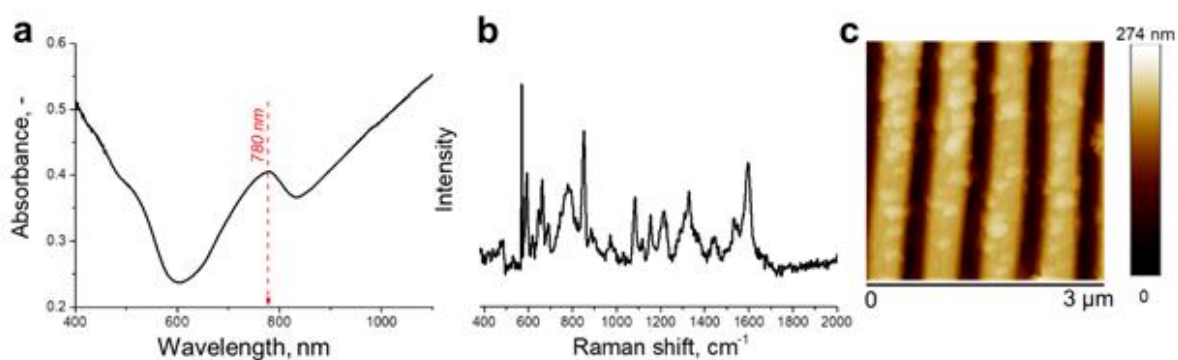
**Рисунок 4.10** - Рамановские спектры, измеренные на подложках Au-L-AlaZnCl и Au после взаимодействия подложек с раствором (+)-PE в смеси с BSA.

Для более детального изучения вопроса мы сравнили аналитические характеристики исходной мезопористой пленки Au без AlaZnCl и непористой плазмон-активной решетки, в том числе с нанесенным слоем AlaZnCl. Результаты данных экспериментов способны показать вклад каждого компонента сенсора в аналитические характеристики Au-L/D-AlaZnCl.

В случае анализа (+)-PE/BSA с использованием мезопористого Au без дополнительного слоя MOF (# 3 на рис. 4.9b), полученные SERS спектры демонстрировали сниженную интенсивность пика (+)-PE (при  $972\text{ cm}^{-1}$ ) до 94% (или в 17 раз меньше) - по сравнению с #2, в то время как наблюдалось появление новых пиков, связанных с адсорбцией BSA. Более того,

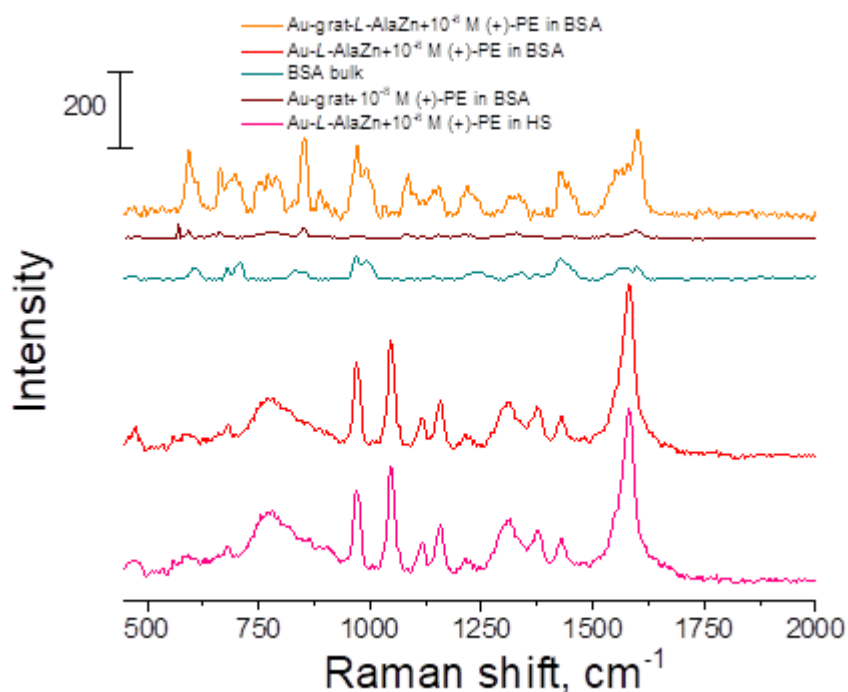


соотношение сигнал/шум для #3 снизился до 61,7 по сравнению с 163 (#2). Чтобы оценить вклад мезопористого Au в сенсорные характеристики Au-L/D-AlaZnCl, мы сравнили интенсивности SERS сигналов, полученных на плазмон-активной Au решетке (# 4).



**Рисунок 4.11.** Свойства Au решеток, покрытых L-AlaZnCl: (а) - спектры УФ, (б) - Рамановские спектры и (в) - AFM изображения

Анализ (+)-PE/BSA на золотой решетке показал присутствие большого количества пиков, большинство из которых маскируют характеристические пики PE, что делает его обнаружение практически невозможным из-за самого низкого значения сигнала/шум равного 20,2. Рост AlaZnCl на решетке Au (#5) привел к более интенсивному спектру SERS (рис. S10) с SNR = 60,4; однако интенсивность пика при  $972\text{ cm}^{-1}$  снизилась на 38,6% по сравнению с Au-L-AlaZnCl (#5).



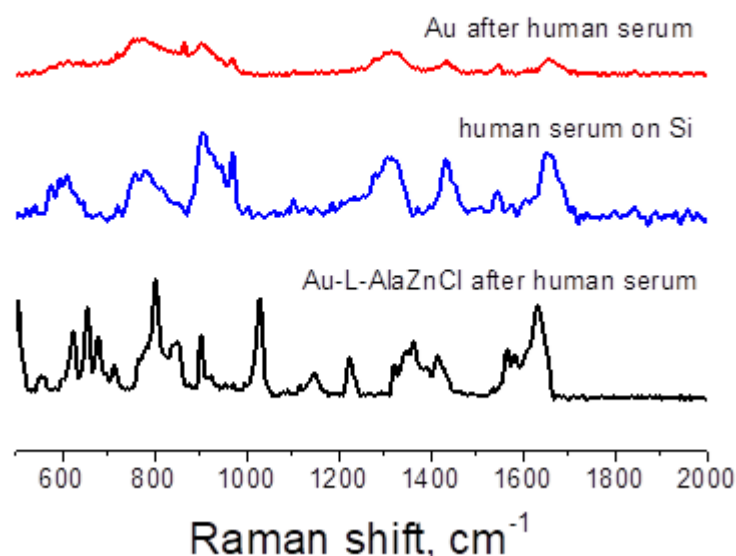
**Рисунок 4.12.** Рамановские спектры Au решетки, покрытой L-AlaZnCl, до и после взаимодействия с раствором (+)-PE в смеси с BSA.

Сравнение аналитических характеристик плазмон-активных пленок без нанопористого AlaZnCl и без мезопористой структуры четко подтвердило вклад каждого из компонентов Au-L/D-AlaZnCl. Отсутствие AlaZnCl привело к сильному подавлению Рамановского сигнала (в 17 раз), в то время как замена мезопористого Au привела к подавлению сигнала на 40% (# 3 и 5).

Несмотря на обнадеживающие результаты хирального детектирования (+)-PE, реальная применимость сенсора зависит от избирательного распознавания аналита в биологических средах. PE обычно определяется количественно в крови, плазме крови или моче [156,157]. Поэтому мы проверили применимость Au-L-AlaZnCl для определения (+)-PE в плазме и сыворотке крови, состав которых существенно усложняет аналитическое определение.

В целом низкая чувствительность при анализе крови обусловлена дополнительными сигналами от компонентов крови, а их активное взаимодействие с поверхностями благородных металлов приводит к блокировке плазмон-активной поверхности. Следовательно, увеличение неспецифических взаимодействий с поверхностью и сорбции белков, ферментов, гормонов и других компонентов крови [158] приводит к ухудшению чувствительности SERS-субстрата. Мы предположили, что иерархическая структура сенсора Au-L-AlaZnCl может предотвратить эти неспецифические взаимодействия, что приведет к дифференцированию Рамановского сигнала.

Сначала мы протестировали взаимодействие компонентов сыворотки человека с пористыми пленками Au и Au-L-AlaZnCl, чтобы оценить появление дополнительных сигналов от неспецифических взаимодействий. 20 мкл сыворотки человека наносили на поверхности Au и Au-L-AlaZnCl и выдерживали в течение 30 минут при 3 °C. Для исходной пленки, SERS спектры показали сигналы, которые характерны для сыворотки (761, 905, 1320, 1490 и 1650 см<sup>-1</sup> были отнесены к тирозину, деформационным колебаниям C–H, триптофану, деформационным колебаниям CH<sub>2</sub> и β-спирали в амиде I соответственно) [156,159] (рис. 4.13).



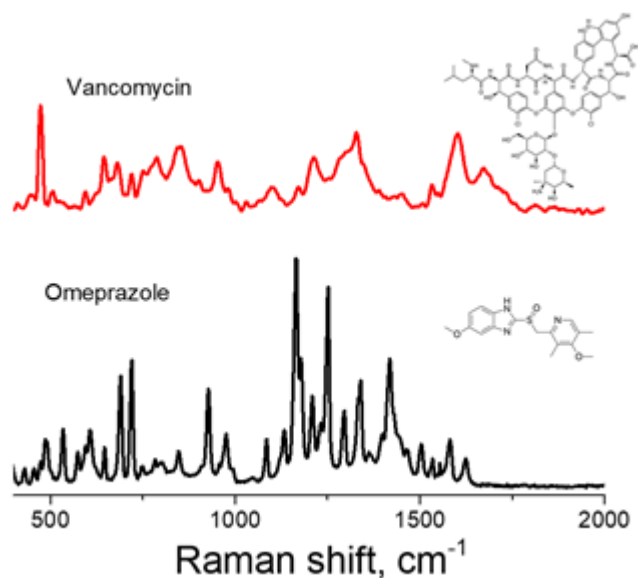
**Рисунко 4.13** - Рамановские спектры Au-L-AlaZnCl и Au после взаимодействия субстратов с сывороткой крови

Однако, в процессе тестирования Au-AlaZnCl не наблюдалось появление никаких дополнительных Рамановских сигналов, кроме пиков от PE. Чтобы изучить применимость сенсора для еще более сложной биосистемы, мы использовали Au-L-AlaZnCl для определения (+)-PE в разбавленной сыворотки крови человека. После выдерживания Au-L-AlaZnCl с  $10^{-8}$  М раствором (+)-PE в разбавленной сыворотке крови, полученные SERS спектры были почти идентичны спектрам, показанным на рис. 4.8, подтверждающий функциональность иерархически пористой структуры (#6, рис. 4.9). Интенсивность пика на  $972\text{ см}^{-1}$  снизилась на 1,2% при сохранении значения SNR. Эти результаты подтвердили производительность в работе сенсора, что позволило провести дальнейшее тестирование с более сложными биоматрицами.

Для подготовки следующих образцов использовалась неразбавленная плазма крови, которая обычно представляет значительную проблему для

SERS анализа [160,161]. В отличие от сыворотки, плазма содержит ряд гораздо более крупных биомолекул, таких как глобулин (приблизительно  $27,4 \times 16,6 \times 6,3$  нм) и/или фибриноген (приблизительно  $25,3 \times 6,5 \times 53,5$  нм) [162], которые могут адсорбироваться на поверхность Au-L/D-AlaZnCl и блокировать плазмон-активные сайты [159–161]. Еще одним потенциальным препятствием для эффективного биодетектирования PE является присутствие других лекарственных средств [163]. Поэтому мы протестировали растворы PE в неразбавленной плазме крови в присутствии препарата ванкомицина (VN) (рис. 4.16). Состав анализируемых образцов составлял:  $10^{-6}$  М VN в неразбавленной плазме крови и различное количество (+)-PE в диапазоне концентраций  $10^{-6}$  -  $10^{-12}$  М. 20 микролитров приготовленных суспензий были нанесены на Au-L-AlaZnCl и проанализированы с помощью SERS анализа. В случае диапазона концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  М спектры не показали никаких дополнительных пиков, кроме тех, которые ранее наблюдались для PE (рис. 4.16а). Наиболее интенсивный пик на  $972 \text{ см}^{-1}$  использовался для количественного анализа в соответствии с линейной зависимостью на рис. 4.7с, и полученные результаты точно соответствовали значениям калибровочной кривой и экспериментально добавленному количеству (+)-PE.

В случае снижения концентрации (+)-PE до  $10^{-12}$  М пик на  $972 \text{ см}^{-1}$  все еще был хорошо различим и концентрация PE была количественно определена как  $10^{-12}$  М, в то время как дополнительные широкие пики появлялись на  $1320$ ,  $905$  и  $761 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть объяснены конкурентной адсорбцией белков плазмы [159]. Сравнение полученных спектров с Рамановскими спектрами VN (рис. 4.14), подтверждает вывод о том, что пики связаны не с захватом VN пленкой MOF, а не с значительной адсорбцией компонентов плазмы крови.



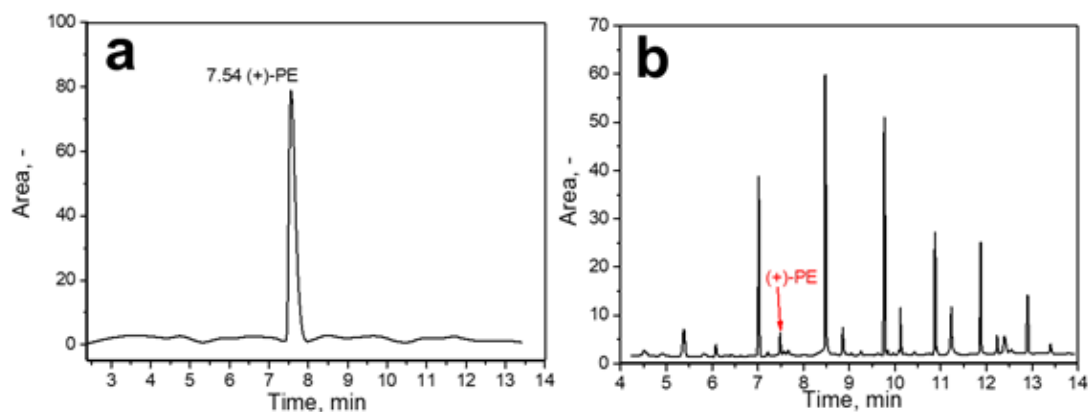
**Рисунок 4.14.** Рамановские спектры ванкомицина (VN) и омепразола (OM)

Дальнейшая оценка воспроизводимости разработанного сенсора показала, что анализ (+)-PE в диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-12}$  показал стандартное отклонение (RSD) SERS сигнала 2,2% (для  $10^{-6}$ M), 4,9% (для  $10^{-8}$ M), 5,4% (для  $10^{-10}$ M) и 8,4% (для  $10^{-12}$ M). Значения RSD ниже 10% считаются высоковоспроизводимыми для биодетектирования [164]. Наблюдалась высокая воспроизводимость даже в случае чрезвычайно низких пикомолярных концентраций, наряду с высокой чувствительностью. Значения RSD достаточны для количественного анализа [165] в пределах одного порядка величины и сопоставимы с хроматографическими методами [166].

Для перекрестной проверки SERS сенсора подготовленные образцы были проанализированы методом газовой хроматографии (ГХ). Следует отметить, что для анализа методом газовой хроматографии обычно требуется дополнительный этап экстракции этилацетатом и деривативизации [166], в отличие от простых измерений SERS. Мы обнаружили высокое соответствие данных, полученных с помощью SERS с

результатами GC (рис. 4.16b). Таким образом, метод SERS с использованием Au-L-AlaZnCl может определять PE в концентрации на порядок ниже, чем GC, достигая пиколярного разрешения даже в присутствии крупных биомолекул и других лекарственных препаратов.

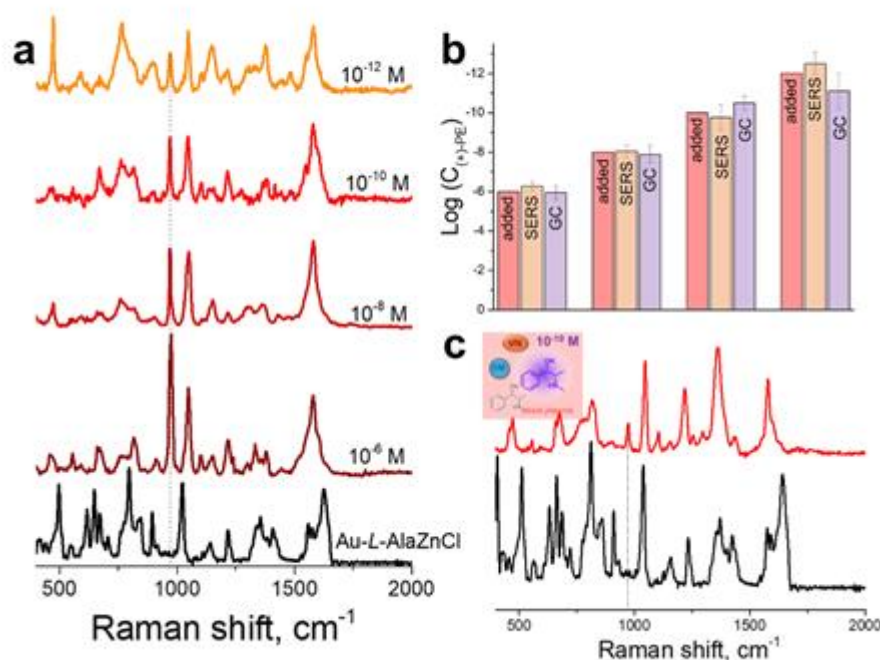
Чтобы продемонстрировать преимущества свойств мезопористой пленки Au и нанопористого слоя AlaZnCl, мы приготовили многокомпонентную смесь, содержащую  $10^{-10}$  М (+)-PE в неразбавленной сыворотке крови в присутствии противоположного энантиомера PE и двух других лекарственных средств (ванкомицина и омепразола), которые могут проникать в поры MOF. После предварительной обработки и экстракции, результаты GC анализа этой смеси были неоднозначными, и пики не могли быть точно определены (рис. 4.15b); следовательно, концентрацию (+)-PE оценить было невозможно.



**Рисунок 4.15.** Хроматограммы (а) (+)-PE и (б) смеси, содержащей  $10^{-10}$  М (+)-PE в неразбавленной сыворотке крови и  $10^{-6}$  М (-)-PE одновременно с  $10^{-6}$  М ванкомицина и  $10^{-6}$  М омепразола.

В отличие от данных GC, полученные SERS спектры показали четко различимый пик на  $972\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.16с) с интенсивностью, соответствующей  $10^{-10,3}$  М. Это подтверждает применимость

предлагаемого SERS сенсора для многокомпонентных биопроб с высокой энантиоселективностью и чувствительностью.



**Рисунок 4.16** (а) Спектры SERS от (+)-PE-пика, обнаруженного в присутствии плазмы крови после их селективного захвата Au-L-AlaZnCl. (б) Результаты контрольных измерений, сравнивающих определение (+)-PE в плазме крови, измеренное с помощью нашего подхода SERS и GC. (с) Красный - Спектр SERS, полученный при исследовании  $10^{-10}$  M (+)-PE в комплексной биоматрице (сыворотка крови,  $10^{-6}$  M (-)-PE,  $10^{-6}$  M ванкомицина,  $10^{-6}$  M омепразола), чёрный – исходный спектр AlaZnCl.

Таким образом, используя сочетание свойств мезопористой пленки Au и поверхностного гомохирального MOF, мы разработали новый сенсор для мониторинга энантиомеров моноаминовых нейротрансмиттеров на примере PE. Рост пленки AlaZnCl позволяет нам обнаруживать и различать два энантиомера PE с высокой энантиоселективностью и чувствительностью в присутствии компонентов биоматрицы, включая их



смеси, без предварительного разделения. Au-L / D-AlaZnCl достигает чрезвычайно низких значения LOD ( $10^{-12}$  M) даже в плазме крови в присутствии дополнительных лекарственных препаратов. Мы продемонстрировали влияние каждого компонента - мезопористой пленки Au и нанопористого AlaZnCl на аналитические характеристики сенсора для определения PE: рост AlaZnCl приводит к увеличению SERS сигнала до  $\approx 17$  раз, в то время как использование мезопористого Au приводит к увеличению сигнала на 40 % (по сравнению с непористой). Мы не наблюдали потери чувствительности при анализе сложных систем, таких как смесь, разбавленная сыворотки крови в присутствии второго энантиомера и двух других лекарственных препаратов. Мы предполагаем, что данный подход поверхностного роста MOF может быть использован не только для создания сенсоров, но и для дизайна иерархических пористых субстратов для других аналитических устройств и гетерогенного плазмонного катализа.

## ГЛАВА 5. МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Материалы*

Прозрачные бутылки из полиэтилентерефталата были приобретены в магазинах Томска и использованы в качестве сырья. Этикетки были сняты, бутылки промыты с мылом и водой, затем с изопропиловым спиртом и высушены.

Все реагенты и растворители приобретались в коммерческих организациях и использовались без дополнительной очистки.

4-карбоксібензолдиазоний тозилат (ADT-COOH) был получен в соответствии с опубликованной процедурой [144].

Лиганд для синтеза металл-органического каркаса  $\text{AlaZnCl}$  (N-(4-пиридилметил)-l-аланин·HCl (l-HL)) был синтезирован в соответствии с [146].

### *Получение мезопористых пленок*

Мезопористые пленки Au были получены в соответствии с ранее опубликованной процедурой [141]. 10 мг полистирола b-поли (окиси этилена) (PS-b-PEO) растворяли в 3 мл ТГФ при 40°C с последующим добавлением 1,5 мл этанола в раствор. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  (конечная концентрация составляла 5 мМ в 8 мл электролита) медленно добавляли в прозрачный раствор PS-b-PEO, и в присутствии воды и ТГФ образовывались сферические мицеллы. Электрохимическое осаждение из растворов-предшественников проводили с использованием электрохимических станций (CHI 660E и 760E, CH Instruments, США) с трехэлектродной системой, включающей платиновую проволоку в качестве противозэлектрода, Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и проводящую подложку в качестве рабочего электрода. Электроосаждение Au проводили при постоянном потенциале – 0,5 В (по сравнению с эталонным потенциалом Ag/AgCl) в течение 1000 с без перемешивания при комнатной

температуре. После осаждения Au материал тщательно промывали раствором ТГФ при 40°C с последующим высушиванием в токе N<sub>2</sub>.

*Модификация поверхности мезопористых пленок золота:*

Мезопористые пленки Au модифицировались путем погружения в свежеприготовленный 3 мМ водный раствор АДТ-СООН в течение 40 мин. После модификации пленки Au последовательно промывали под действием ультразвука водой, метанолом и ацетоном в течение 10 минут и высушивали на воздухе.

*Получение L/D-AlaZnCl:*

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,022 г, 0,1 ммоль) и 1-HL (0,048 г, 0,2 ммоль) растворяли в 5 мл EtOH. Затем раствор переносили в тефлоновый автоклав, с последующим нагреванием до 80°C в течение 24 часов. После охлаждения до комнатной температуры осадок отделяли центрифугированием, промывали MeOH и высушивали при 80°C в течение 6 ч. После центрифугирования маточную жидкость дополнительно использовали для роста пленок AlaZnCl на поверхности золота.

*Рост L/D-AlaZnCl на поверхности мезопористых пленок золота:*

Для формирования пленки с использованием сольвотермального синтеза при воздействии паров растворителя использовали стеклянную емкость (100 мл) с крышкой из полибутилентерефталата, оснащенной тефлоновым уплотнением. Нижняя часть емкости была заполнена кольцами Рашига (10×10 мм<sup>2</sup>). Затем в бутылку был добавлен EtOH и на верхнюю часть колец Рашига помещали предварительно модифицированную подложку Au-СООН (0,3×1 см<sup>2</sup>), полностью покрытую каплей свежей маточной жидкости AlaZnCl (50 мкл). Емкость закрывали и переносили в предварительно разогретую до 60°C печь на 3 часа. Затем емкость вынимали и медленно охлаждали. Подложки промывали EtOH и высушивали под вакуумом.

### *Получение порошков UiO-66*

UiO-66 был получен в соответствии с ранее опубликованной методикой [167]. Раствор прекурсора металла готовили путем растворения  $ZrCl_4$  (125 мг, 0,54 ммоль) в смеси 5 мл ДМФ и 1 мл концентрированной HCl с дальнейшей обработкой ультразвуком в течение 10 мин. Терефталевую кислоту (123 мг, 0,75 ммоль) растворяли в 5 мл ДМФ и добавляли к раствору  $ZrCl_4$ . Полученный раствор переносили в тефлоновый автоклав и выдерживали в печи при 80°C 12 часов. Полученные кристаллы отделялись центрифугированием, промывались 1 раз ДМФ и 2 раза этанолом с последующим удалением из пор растворителя при 80°C под вакуумом в течение 6 часов.

### *Синтез PET@UiO-66*

2 г PET, порезанного на квадратные пластинки (0,5 x 0,5 см), погружали в 7M азотную кислоту и выдерживали при кипении в течение 6 ч. После гидролиза раствор удаляли, а материал промывали водой до pH=7 и высушивали. Затем гидролизованные пластинки (1 г) помещали в тефлоновый автоклав с ДМФ 5 мл, нагревали до 120 °C и выдерживали при этой температуре в течение 12 ч. После реакции автоклав охлаждали и к суспензии добавляли раствор смесь  $ZrCl_4$  (125 мг), HCl (1 мл) и DMF (5 мл), обработанную ультразвуком в течении 10 мин. Автоклав нагревали до 80 °C в течение 24 ч. Твердый продукт декантировали, промывали один раз ДМФ и два раза этанолом и высушивали при 80 ° под вакуумом в течение 6 часов. PET@UiO-66 просеивали с помощью сита 0,5 мм и в дальнейших экспериментах использовали фракцию крупнее 0,5 мм.

### *Синтез PET@UiO-66-Ag (5-100)*

0.1 г PET@UiO-66, нитрат серебра  $AgNO_3$  (5, 10, 25, 50, 100 мг) добавляли к 20 мл ацетонитрила. Затем смесь перемешивали в течение ночи (14 ч) при комнатной температуре. После пропитки полученную суспензию промывали  $CH_3CN$ . Затем твердое вещество диспергировали в

ацетонитриле и восстанавливали  $\text{NaBH}_4$  (мольное соотношение 1:1.7) при интенсивном перемешивании. Полученную смесь перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре. Продукт отделяли декантированием, промывали ацетонитрилом и метанолом и активировали в вакууме в течение ночи.

#### *Синтез PET-Ag25*

Синтез PET@Ag25 был аналогичен PET@UIO-66-Ag-25.

#### *Этерификация 2-фенилуксусной кислоты*

34 мг (0,25 ммоль) фенилуксусной кислоты растворяли в 2 мл (50 ммоль) метанола и добавляли катализатор (200 мг). Реакционную смесь кипятили с освещением 455 нм и без него в течение 24 ч. После завершения реакции смесь фильтровали через PTFE мембрану с размером пор 0,22 мкм и разбавляли метанолом до 10 мл. Продукты реакции анализировали методом GC-MS с 10 мкл додекана в качестве внутреннего стандарта, и спектры MS сравнивали с соединениями в базе данных NIST. Температура печи была запрограммирована с 70°C (изотермическая в течение 3 минут), увеличиваясь на 15°C/мин до 280 °C, заканчивая 5-минутным изотермическим режимом. Было проведено сравнение отношения площади интеграции продукта к площади интеграции стандарта.

#### *Исследование структуры полученных материалов:*

##### *РФА*

Рентгеновская дифракция (XRD) регистрировалась в диапазоне сканирования 3-30° с использованием XRD-7000S (Shimadzu, Япония) и PANalytical X'Pert PRO в конфигурации Брэгга-Брентано с трубкой CuK $\alpha$  (40 кВ, 30 мА) и щелью 1 нм.

##### *Температурная программа десорбции (TPD)*

Концентрацию и силу кислотных центров на поверхности исследуемых образцов определяли методом термопрограммированной десорбции с использованием  $\text{NH}_3$  в качестве молекулы-зонда (TPD  $\text{NH}_3$ ) на

приборе для химической адсорбции «Хемосорб» (НЕОСИБ, Новосибирск, Россия), оснащенный детектором по теплопроводности. Кратко процедуру исследования можно описать следующим образом: 0,1 г образца помещали в кварцевый реактор, далее в потоке гелия 60 мл/мин повышали температуру от комнатной до 120 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч с целью удаления примесей, адсорбированных на поверхности образца. Затем реактор с образцом охлаждали до 35 °С и насыщали образец NH<sub>3</sub> с расходом 16 мл/мин в течение 1 часа. Для удаления физически абсорбированного NH<sub>3</sub> после насыщения образец продували гелием со скоростью потоком 60 мл/мин в течение 1 часа. Регистрацию ТПД-профилей проводили в интервале температур 35 – 220 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

#### *ТГ/ДСК*

Термогравиметрический анализ проводился на приборе SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур от 30 до 600 °С в атмосфере воздуха (100 мл/мин) со скоростью нагрева 5 °С/мин. Также использовался синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter «NETZSCH», Германия. Для эксперимента образцы помещали в тигель из оксида алюминия и обрабатывали в атмосфере газа аргона (20 мл/мин) и воздуха (80 мл/мин) в интервале температур от 25 °С до 800 °С со скоростью нагрева 10 град/мин. В ходе эксперимента проводились измерения тепловых потоков и массы образца. Данные обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

#### *ИК*

ИК спектры записывались на спектрометре Agilent Cary 630 в режиме ATR на кристалле алмаза (100 сканов на спектр, разрешение 2 см<sup>-1</sup>). Спектры обрабатывались с использованием прямой базовой линии в области спектра 3800–650 см<sup>-1</sup>.

### *СЭМ-ЭДС*

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU методом дифракции отраженных электронов (EBSD) при ускоряющем напряжении (HV) 10 кВ. На образцы предварительно напылялся слой золота или платины.

### *АСМ*

Морфология поверхности и картирование изучалась на АСМ Icon, Bruker в режиме peak force на площади 500x500 нм<sup>2</sup>.

### *РФЭС*

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образцов PET@UiO-66 и Au-L/D-AlaZnCl проводилась с использованием спектрометра Omicron Nanotechnology ESCAProbeP с монохромизированным источником рентгеновского излучения Al K Alpha, работающим при 1486,6 эВ и оснащенного монохроматическим источником альфа-рентгеновского излучения Al K. Энергетическое разрешение составляло 0,4 эВ для обзорного исследования и 0,1 эВ для исследования с высоким разрешением. Анализируемая площадь составляла 200 мкм<sup>2</sup>. Концентрации элементов рассчитывались в ат. % с использованием коэффициентов чувствительности производителя.

Также, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию образцов PET@UiO-66-Ag(5-100) проводили с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K Alpha, работающим при 1486.6 эВ. Обзорные спектры регистрировались с энергией 200 (эВ) и разрешением 1 эВ. Для спектров высокого разрешения энергия составляла 50 (эВ), а энергетическое разрешение – 0,1 (эВ). Анализируемая площадь составляла 200 мкм<sup>2</sup>.

### *БЭТ-анализ*

Общая площадь поверхности, объем пор и распределение пор определялись по изотермам адсорбции и десорбции (Quantachrome Instruments, NOVA3200) с использованием программного обеспечения NovaWin. Образцы дегазировали при комнатной температуре в течение 15 часов, затем измеряли изотермы адсорбции и десорбции азота (N<sub>2</sub>, Linde, чистота 99,999%). Для определения общей площади поверхности был применен пятибалльный анализ Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ) и 40-балльная модель Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН) для объема пор. Каждый образец измерялся четыре раза с экспериментальной погрешностью 5%.

### *ИСП-ОЭС*

Образцы растворялись в царской водке на микроволновом реакторе MARS-5 (CEM, США). Образец обрабатывали HNO<sub>3</sub> (2,5 мл) и HCl (7,5 мл), нагревали до 180°C и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. Скорость подачи энергии составляла 15 Вт / мин, а максимальная мощность - 1000 Вт. После выдерживания раствор фильтровали через шприцевые фильтры 0,45 мкм и переносили в объемные колбы объемом 50 мл, где конечный объем доводили водой чистоты типа 1. Анализ ICP-OES проводился на iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, США). Для приготовления стандартного раствора использовали многоэлементный аналитический стандарт (SCAT, Россия). Анализы для всех образцов проводились трижды.

### *ЦВА*

Измерения циклической вольтамперометрии (CVA) проводили в растворе 5мМ тригидрата гексацианоферрата (II) калия в 0,1 М хлориде калия. Измерения электрохимически-активных участков поверхности (ECSA) проводились в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Измерения CVA проводились с использованием устройства Palm Sens 4 (Palm Instruments, Нидерланды),



управляемого программным обеспечением PStTrace 5.3. Образцы использовались в качестве рабочего электрода, в качестве противоэлектрода использовалась проволока Pt, а измерения проводились с помощью электрода сравнения Ag/AgCl (3M KCl)

#### *Определение продуктов распада параоксона методом ГХ-МС*

Анализ ГХ-МС проводили на ГХ Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent MSD 5975C, оснащённым колонкой DB-5MS GC (30 м × 0,25 мм ID, fused silica), с электронным ударом при 70 эВ. В качестве газ-носителя использовали гелий (99,999%) при постоянном расходе 1 мл/мин. Для анализа в режиме без разделения использовалась температурная программа от 50 до 250°C со скоростью 15°C/мин.

#### *ИСП-МС*

Содержание Ag и Zr в фотокатализаторах измеряли с помощью атомно-эмиссионного спектрофотометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Agilent 7500cx, Agilent Technologies, США).

#### *УФ-Видимая спектроскопия*

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Analytik Jena SPECORD250+, оборудованном интегрирующей сферой, с использованием политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве эталона. Спектры были измерены на чистых твёрдых телах, чтобы избежать матричных эффектов.

#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Спектры SERS регистрировались с помощью рамановского спектрометра ProRaman-L (с мощностью лазера 70 МВт и длиной волны возбуждения 785 нм) и рамановского микроскопа Thermo Scientific DXR (с мощностью лазера 30 МВт и длиной волны возбуждения 632 нм). Спектры были измерены 100 раз с временем накопления 1 с для каждого измерения. Спектры комбинационного рассеяния света использовались для химического картирования с площадью поверхности  $1,0 \times 1,0 \text{ мм}^2$  с  $50 \times 50$

точками, расположенными на расстоянии 0,02 мм. Для картирования использовался тот же спектрометр комбинационного рассеяния света (785 нм и 70 МВт). Спектры были записаны с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне волновых чисел  $2000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$  со временем экспозиции 100с для каждой экспозиции. Для расчета RSD по карте SERS использовалось программное обеспечение Gwyddion. Для расчета RSD между образцами пять образцов Au-L AlaZnCl были протестированы на определение  $10^{-8} \text{ М (+)-PE}$  и  $10^{-6} \text{ М ванкомицина}$  в неразбавленной плазме крови человека по десять спектров с каждого образца, и средние значения были использованы для расчета RSD.

#### *Расчет LOD и SNR*

LOD был рассчитан с использованием отношения сигнал/шум (SNR) в соответствии с рекомендациями IUPAC как минимальная концентрация, при которой отношение сигнал/шум равно 3. Стандартное отклонение (SD) фонового сигнала (шума) было рассчитано по 20 спектрам в соответствии с соотношением

$$SD = \sqrt{\frac{\sum|x-\bar{x}|}{N}} \quad (5.1)$$

где  $x$  – интенсивность сигнала при  $972 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{x}$  (со штрихом) - среднее значение интенсивностей, а  $N$  - количество используемых спектров.

Соответственно, мы рассчитали SD в размере 3,2.

SNR был рассчитан с использованием:

$$SNR = \frac{\bar{S}}{\sqrt{\frac{\sum|x-\bar{x}|}{N}}} \quad (5.2)$$

где  $S$  - средняя средняя высота пика над фоном. SNR был рассчитан по 20 образцам ( $N = 20$ ) (+) PE + (BSA).

#### *Проверка результатов SERS методом газовой хроматографии*

Для перекрестной проверки результатов SERS использовался газовый хроматограф Agilent 8860, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и автосамплером 8200. Анализируемые вещества были разделены с использованием колонки HP-5 ( $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$ ). В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью потока 0,7 мл/мин. Ввод пробы проводили в режиме splitless объемом 10,0 мкл. Температура инжектора и температура интерфейса поддерживались на уровне  $250^\circ\text{C}$ . Начальная температура колонки была установлена на уровне  $80^\circ\text{C}$  и выдерживалась в течение 2 минут, затем температура увеличивалась с  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $230^\circ\text{C}$  и выдерживалась в течение 2 минут. Общее время выполнения составило 12,50 мин.

#### *Получение образцов для ГХ*

Исходный раствор псевдоэфедрина с концентрацией  $10^{-2} \text{ М}$  готовили путем растворения 165 мг ПЭ в 100 мл этилацетата. Для получения калибровочной кривой водные растворы эфедрина в концентрациях  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$ , и  $10^{-14} \text{ М}$  смешивали со 100 мкл насыщенного бикарбоната натрия, рН доводили до 9,0 с 1,0 М карбонатом натрия и этилацетатом. Пробирки перемешивали течение 30 мин и центрифугировали (3000 об/мин) в течение 3 мин. Этилацетат упаривали до 1 мл и анализировали методом GC. 0,48 мл плазмы крови +10 мкл  $10^{-6} \text{ М}$  раствора ванкомицина +10 мкл раствора PE с концентрациями  $10^{-8}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-14} \text{ М}$  и 20 мкл = полученный раствор наносили на образцы Au-L-AlaZnCl в течение 30 мин при  $3^\circ\text{C}$ , промывали водой, сушили и анализировали с помощью рамановской спектроскопии. К остаточному раствору добавляли 100 мкл насыщенного бикарбоната натрия для регулирования рН до 9,0, добавляли 1,0 м карбоната натрия и 4,0 мл этилацетата в пробирках. Пробирки перемешивали в течение 30 мин и центрифугировали (3000 об/мин) в течение 3 мин. Этилацетат выпаривали до 1 мл и анализировали методом GC.

### *Сорбционные исследования*

Количественный анализ имидаклоприда проводился с помощью системы жидкостной хроматографии высокого давления серии Agilent 1200 (ВЭЖХ), оснащенной колонкой ACE C18 (размер частиц 10x250 мм 5 мкм) с использованием подвижной фазы, состоящей из воды/ацетонитрила (70:30), v/v) со скоростью потока 1 мл/мин, температура колонки составляла 30°. диодный матричный детектор (DAD) работал при 270 нм.

Во всех процессах адсорбции  $Q_t$  (мг/г) имидаклоприда, сорбированного в момент времени  $t$ , вычисляется по следующей формуле:

$$Q_t = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (5.3)$$

где  $C_0$  ( $\mu\text{mol/L}$ ) - начальная концентрация раствора имидаклоприда,  $C_t$  ( $\mu\text{mol/L}$ ) - концентрация раствора в момент времени  $t$ ,  $m$  (г) - масса адсорбента и  $V$  (L) - объем раствора.

### *Кинетические исследования адсорбции*

Кинетику адсорбции изучали в растворах с 2, 20 и 200  $\mu\text{mol/L}$  имидаклоприда. Пробирки, содержащие 15 мл раствора имидаклоприда и 100 мг PEG@UiO-66, перемешивались в течение различного времени (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 и 60 мин) и после фильтрации растворы были проанализированы.

Для оценки кинетического механизма процесса адсорбции были использованы кинетические модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и внутричастичная диффузионная модель. Уравнение псевдо-первого порядка может быть выражено следующей формулой:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5.4)$$

где  $t$  (min) – время адсорбции,  $Q_e$  (мг/г) - Количество имидаклоприда, удаляемого адсорбентом при равновесии;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) - псевдо-константа

скорости адсорбции первого порядка, которая определяется линейной зависимостью между  $\ln(Q_e - Q_t)$  и  $t$ .

Уравнение псевдо-второго порядка выглядит следующим образом:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5.5)$$

где  $k_2$  (г/мг·мин) представляет собой псевдо-константу скорости адсорбции второго порядка, которая определяется значением отсекаемой от оси  $Y$  прямой линией, полученной путем фиттинга соотношения между  $t/Q_t$  и  $t$

Кинетическое уравнение внутривещичной диффузии было описано следующим образом:

$$Q_t = k_{di} t^{1/2} + C, \quad (5.6)$$

где  $k_{di}$  (г/мг·мин) - постоянная скорости внутривещичной диффузии;  $C$ -коэффициент, отражающий эффект пограничного слоя

#### *Изотерма адсорбции*

Изотермы адсорбции имидаклоприда строились с использованием 1,0 мл растворов имидаклоприда, содержащих 10,0 мг PEG@UiO-66, и различных начальных концентраций имидаклоприда (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 и 2000 мкм/л). Время перемешивания составляло 24 ч. Супернатант фильтровался через мембрану 0,22 мкм и разбавлялся сверхчистой водой для количественного определения с помощью ВЭЖХ

Изотермы адсорбции были проанализированы с использованием моделей Изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина для оценки адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра выглядит следующим образом:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (5.7)$$

где  $C_e$  (μmol/L) - концентрация имидаклоприда, когда процесс адсорбции достигает равновесия,  $Q_{max}$  (мг/г) - теоретическая

максимальная адсорбционная емкость, а  $K_L$  (л/г) - постоянная равновесия Ленгмюра, связанная с адсорбционной емкостью.

Изотерму Фрейндлиха можно описать следующим образом:

$$\ln(Q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.8)$$

где  $K_F$  (мг/г) - постоянная Фрейндлиха, связанная с адсорбционной емкостью, а  $1/n$ -параметр, связанный с адсорбционной силой.

Уравнение Темкина выражается следующим образом:

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln k_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (5.9)$$

где  $b$  - постоянная модели Темкина,  $K_t$  (L/g) - постоянная изотермы Темкина,  $R$  (J/mol·K) - газовая постоянная, а  $T$  (K) - температура адсорбции.

#### *Рециклизация сорбентов.*

Для проведения экспериментов по повторному использованию PET@UiO-66 в емкость переносили 1 мл раствора имидаклоприда с концентрацией 50 мкмоль/л и добавляли 10 мг PET@UiO-66. Адсорбция проводилась в течение 24 часов при перемешивании. Затем адсорбент выделяли из водного раствора центрифугированием в течение 5 мин при 6000 об / мин. После этого адсорбированные инсектициды десорбировали из адсорбента с помощью 1 мл ацетона с перемешиванием в течение 20 секунд, которое повторяли трижды. PET@UiO-66 активировался в течение 1 час при температуре 60°C. После этого адсорбент использовался в следующем цикле.

#### *Проницаемость*

Для измерения проницаемости испытуемый образец засыпали в колонку радиусом 0,34 мм. Колонку соединяли с ВЭЖХ с помощью фитингов и устанавливали расход воды. Поскольку слой сорбента со временем утолщается, жидкость пропускали через колонку с образцом в течение 6 часов со скоростью 1 мл / мин до начала измерения.

Коэффициент проницаемости рассчитывался по уравнению:

$$K_F = \frac{F_m \eta L}{\Delta p \pi r^2} \quad (5.10)$$

где  $F_m$  (м<sup>3</sup>/с)-Расход подвижной фазы,  $\eta$ (Па·с)-вязкость подвижной фазы,  $L$ (м) - длина колонны,  $\Delta p$ (Па) - перепад давления поперек колонны,  $r$ (м<sup>2</sup>) - внутренний радиус колонны.

### *DLS*

Определение микропластика в супернатанте после 5 циклов адсорбции/десорбции проводили методом динамического рассеяния света с использованием установки Mastersizer 3000 с автоматическим диспергатором HydroMV (Malvern, Великобритания). 20 мл образца после сорбции помещали в диспергатор HydroMV, который заполняли 120 мл деионизированной воды. Каждое измерение соответствует статистическому среднему из пяти измерений, состоящему из пяти поглощений света, рассеянного в течение 10 с. Микрочастицы не наблюдались во всех измерениях.

### *Адсорбция в неподвижном слое*

Испытания в неподвижном слое проводились в стеклянных колоннах Omnifit высотой 15 см и диаметром 0,66 см с фриттой из ПТФЭ 30 мкм. В колонки загружали 1,5 г PЕТ@UiO-66 и раствор имидаклоприда с концентрацией 2 мкмоль/л (более чем в 1,5 раза превышающей максимальную наблюдаемую концентрацию в природной воде) пропускали через колонку со скоростью потока 0,3 мл/мин (по данным кинетического исследования) с помощью флэш-насоса (Двухпоршневой насос Flash 100, Scientific Systems, Inc). Сточные воды собирали через заданные интервалы времени для измерения неабсорбированного имидаклоприда. Концентрацию контролировали с помощью ВЭЖХ-УФ.

Время прорыва ( $t_b$ ) — это время, необходимое для того, чтобы концентрация сточных вод достигла 5-10% от исходной концентрации. В

настоящем исследовании  $t_b$  определяли, когда концентрация сточных вод достигала 0,1 мкмоль/л, что составляет около 5% от концентрации имидаклоприда. Время истощения ( $t_e$ ) измеряли как время, когда концентрация имидаклоприда в сточных водах достигает 90% от исходной концентрации.

Общее количество имидаклоприда, адсорбированного в колонке с неподвижным слоем  $Q_{total}$  (мг), рассчитывали по площади под кривой прорыва в соответствии с уравнением:

$$Q_{total} = \frac{uC_0}{1000} \int_{t=t_0}^{t=t_e} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (5.11)$$

где  $C_0$  – концентрация имидаклоприда на входе,  $C_t$  - концентрация имидаклоприда на выходе,  $u$  - объемный расход (мл/мин),

Объем очищенных сточных вод ( $V_{eff}$ ) рассчитывался по следующему уравнению:

Максимальная (экспериментальная) поглощающая способность РЕТ@UiO-66 была рассчитана по следующему уравнению:

$$V_{eff} = u \cdot t_e \quad (5.12)$$

где  $m$ -количество РЕТ@UiO-66.

Кривая прорыва была проанализирована с использованием модели Юна-Нельсона [106]. Линеаризованная форма модели Юна-Нельсона для однокомпонентной системы приведена ниже:

$$Q = \frac{Q_{total}}{m} \quad (5.13)$$

где  $\tau$ -время, необходимое для прорыва 50% сорбата,  $t$ -время прорыва (отбора проб) (мин), а  $K_{YN}$ -константа пропорциональности ( $\text{мин}^{-1}$ )

Основываясь на модели Юна-Нельсона, количество имидаклоприда, адсорбируемого в неподвижном слое, составляет половину от общего



количества имидаклоприда, поступающего в адсорбционный слой в течение  $2t$  периода [168]. Таким образом, динамическая удаляющая способность колонны с неподвижным слоем может быть найдена из следующего уравнения:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (5.14)$$

#### *Эксперименты по разложению параоксона*

Количественный анализ этилпараоксона и п-нитрофенола проводили с использованием системы жидкостной хроматографии высокого давления (ВЭЖХ) Agilent серии 1200, оснащенной колонкой ACE C18 (размер частиц 10x250 мм – 5 мкм) с использованием подвижной фазы, состоящей из воды/ацетонитрил (40:60, об./об.) при скорости потока 1 мл/мин, температура колонки составляла 25 °С. Детектор на диодной матрице (DAD) работал при 273 нм и 317 нм для этилпараоксона и п-нитрофенола соответственно.

Эксперименты по разложению проводили с 10 мг/л раствором этилпараоксона. Плазмон-иницируемое разложение проводили путем добавления 20 мг PET@UiO-66-Ag(5,10,25,50,100) к 2 мл раствора этилпараоксона в воде с концентрацией 10 мг/л, и систему подвергали воздействию облучением 455 светодиоидом в течение 1 ч.

#### *Кинетика разложения*

Кинетику разложения изучали с раствором этилпараоксона (10 мг/л) в присутствии гидролизованных PET-чипсов, PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag. В сосуды, содержащие 10 мл раствора этилпараоксона, добавляли 100 мг катализатора и освещали 455 нм светодиоидом, а затем после перемешивания в течение разного времени (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 мин.) отбирали пробы, и, после фильтрации через 0.22 мкм мембрану, анализировали с помощью ВЭЖХ-УФ.

#### *Тест на повторное использование PET@UiO-66-Ag25*

Процесс разложения повторяли 5 раз в тех же условиях (20 мг PЕТ@UіO-66-Ag25, 2 мл раствора этилпараоксона с концентрацией 10 мг/л, перемешивание в течение 1 часа), чтобы определить возможность повторного использования PЕТ@UіO-66-Ag25. Мы исследовали регенерацию PЕТ@UіO-66-Ag25 с помощью простой промывки метанолом и дальнейшей сушкой на открытом воздухе.

*Расчёт ширины запрещенной зоны*

Значения энергии запрещенной зоны ( $E_g$ ) PЕТ@UіO-66 и PЕТ@UіO-66-Ag25 оценивались по пересечению с координатой  $x$  аппроксимированной касательной к линейной части графиков Таука с использованием уравнения Таука:

$$\alpha \times h \times \nu = A \times (h \times \nu - E_g)^{n/2} \quad (5.15)$$

где  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $A$ ,  $E_g$  – молярная поглощающая способность, постоянная Планка, частота света, поглощение и энергия запрещенной зоны соответственно. Значение  $n$  для полупроводника определяется типом перехода ( $n = 1$  для прямого перехода и  $n = 4$  для непрямого перехода).

*Расчет кажущегося квантового выхода*

Кажущийся квантовый выход (AQY) рассчитывали по следующему уравнению:

$$AQY = \frac{n_{\text{paraoxon-ethyl by AgNPs}}}{n_{\text{inc. photons}}} \times 100\% \quad (5.16)$$

Где  $n_{\text{paraoxon-ethyl by AgNPs}}$  – моль разложенного этилпараоксона наночастицами серебра,  $n_{\text{inc. photons}}$  – моль падающих фотонов.

Моль разложенного этилпараоксона наночастицами серебра рассчитывали следующим образом:

$$n_{\text{paraoxon-ethyl by AgNPs}} = n_{\text{paraoxon-ethyl}} - n_{\text{paraoxon-ethyl without LED}} \quad (5.17)$$

где  $n_{\text{paraoxon-ethyl}}$  – моль разложенного этилпараоксона PET@UiO-66-Ag25 со светодиодом,  $n_{\text{paraoxon-ethyl without LED}}$  – моль разложенного этилпараоксона PET@UiO-66-Ag25 без светодиода.

Число молей падающих фотонов рассчитывалось следующим образом:

$$n_{\text{inc. photons}} = N_{\text{photons}}/N_A \quad (5.18)$$

где  $N_{\text{photons}}$  – число фотонов в миллисекунду,  $N_A$  – число Авогадро,  $6.02214076 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Количество фотонов рассчитывалось по следующей формуле:

$$N_{\text{photons}} = P \times \lambda / (h \times c) \quad (5.19)$$

где  $\lambda$  – длина волны светодиода в нм,  $h$  – постоянная Планка,  $6.62607015 \times 10^{-34}$  Дж×с,  $c$  – скорость света, м×с<sup>-1</sup>,  $P$  – измеренная мощность используемого светодиода в мВт.

#### *Расчет доступности пор*

Чтобы исследовать влияние доступности пор в PET@UiO-66-AgNP на эффективность разложения этилпараоксона, доступность пор (%) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{Pore availability (\%)} = D_{\text{PET@UiO-66}} / D_{\text{PET@UiO-66-AgNPs}} \times 100\% \quad (5.20)$$

где  $D_{PET@UiO-66}$  – разложение этилпараоксона с помощью  $PET@UiO-66$  без облучения лазером, %,  $D_{PET@UiO-66-AgNPs}$  – разложение этилпараоксона с помощью  $PET@UiO-66Ag(5-100)$  без облучения лазером, %.

*Расчет усиления электрического поля*

Для расчета усиления размера одной наночастицы использовалось программное обеспечение MiePy [<https://github.com/johnparker/miepy>], основанное на обобщённой многочастичной теории Ми. Оптические свойства серебра взяты из [116]. Локальное усиление поля было аппроксимировано квадратом нормы рассеянного поля, поскольку вблизи поверхности NP рассеянное поле намного больше входящего поля (предполагается, что амплитуда не меняется). Распределение усиления поля рассчитывали путем случайной выборки размера NP из распределения по размерам и вычисления для него усиления поля. Рамановский сигнал пропорционален четвёртой степени амплитуды поля [169], четвёртая степень результирующего распределения была нанесена на график.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие **выводы:**

1. Разработан простой и эффективный метод получения композитного материала на основе UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата использованием вторичного сырья. В данном подходе полиэтилентерефталат был впервые использован одновременно как носитель с якорной группой и источника терефталевой кислоты.

2. Показано, что полученный композит PET@UiO-66 способен хемосорбировать имидаклоприд с высокой эффективностью в условиях реактора колонного типа с низким гидравлическим сопротивлением.

3. Разработан метод получения композита на основе PET@UiO-66 и наночастиц серебра для фотокаталитического разложения этилпараоксона и предложен механизм синергетического каталитического эффекта за счет возбуждения плазмона и его влияния на гидролиз пестицида на активных кислотных центрах.

4. Разработан метод роста хирального MOF п на поверхности мезопористой пленки золота и получена иерархически пористая поверхность, способная к селективному захвату энантиомеров псевдоэфедрина в присутствии биомолекул в биологических средах.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ИК (FTIR) - инфракрасная спектроскопия
- УФ-Вид (UV-Vis) - спектрофотометрия
- ГХ (GC) - газовая хроматография
- ГХ-МС (GC-MS) - газовая хроматография с масс-спектрометрией
- ТГ (TG) - термогравиметрия
- СЭМ-ЭДС(SEM-EDX) - сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионной спектроскопией
- ПЭМ (TEM) - просвечивающая электронная микроскопия
- РФЭС (XPS) - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РФА (XRD) - рентгеновский фазовый анализ
- ИСП-МС (ICP-MS) - Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ВЭЖХ-УФ (HPLC-UV) - Высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором
- SERS - поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия
- MOF/MOFs - металл-органический каркас/металл-органические каркасы
- UiO-66 - металл-органический каркас, названный в честь University of Oslo. Состоит из циркония и терефталевой кислоты.
- AlaZnCl-металлорганический каркас состоящий из цинка и лиганда - N-(4-пиридилметил)-l-аланин·HCl
- НЧ (NPs) - наночастицы
- АСМ (AFM) - атомно-силовая микроскопия
- БЭТ-анализ - метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- ИСП-ОЭС (ICP-OES) - Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
- СВА (ЦВА) - циклическая вольтамперометрия
- LOD - Предел обнаружения

SNR - отношение величины сигнала к шуму

SD (CO) - стандартное отклонение

PET (ПЭТ) - полиэтилентерефталат

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. A. Bavykina Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives / Bavykina A., Kolobov N., Khan I.S., Bau J.A., Ramirez A., Gascon J. // *Chemical Reviews*. 2020.Vol.120.№ 16.P. 8468–8535.
2. L.S. Xie Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks / Xie L.S., Skorupskii G., Dincă M. // *Chem. Rev.* 2020.Vol.120.№ 16.P. 8536–8580.
3. S. Rojas Metal–Organic Frameworks for the Removal of Emerging Organic Contaminants in Water / Rojas S., Horcajada P. // *Chemical Reviews*. 2020.Vol.120.№ 16.P. 8378–8415.
4. T. Islamoglu Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals / Islamoglu T., Chen Z., Wasson M.C., Buru C.T., Kirlikovali K.O., Afrin U., Mian M.R., Farha O.K. // *Chemical Reviews*. 2020.Vol.120.№ 16.P. 8130–8160.
5. C. Huang Metal–Organic Framework Nanosheet-Assembled Frame Film with High Permeability and Stability / Huang C., Liu C., Chen X., Xue Z., Liu K., Qiao X., Li X., Lu Z., Zhang L., Lin Z., Wang T. // *Advanced Science*. 2020.Vol.7.№ 8.P. 1903180.
6. M. Kalaj MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures / Kalaj M., Bentz K.C., Sergio Ayala J., Palomba J.M., Barcus K.S., Katayama Y., Cohen S.M. // *Chemical Reviews*. 2020.Vol.120.№ 16.P. 8267–8302.
7. P. Canepa Diffusion of small molecules in metal organic framework materials / Canepa P., Nijem N., Chabal Y.J., Thonhauser T. // *Phys. Rev. Lett.* 2013.Vol.110.№ 2.P. 026102.
8. Z.G. Gu Epitaxial growth and applications of oriented metal–organic framework thin films / Gu Z.G., Zhang J. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2019.Vol.378.P. 513–532.
9. X. Ma Metal-Organic Framework Films and Their Potential Applications in Environmental Pollution Control / Ma X., Chai Y., Li P., Wang



B. // *Acc. Chem. Res.* 2019.

10. C. Crivello Advanced technologies for the fabrication of MOF thin films / Crivello C., Sevim S., Graniel O., Franco C., Pané S., Puigmartí-Luis J., Muñoz-Rojas D. // *Mater. Horizons.* 2021.Vol.8.№ 1.P. 168–178.

11. Y. Cui Photonic functional metal–organic frameworks / Cui Y., Zhang J., He H., Qian G. // *Chem. Soc. Rev.* 2018.Vol.47.№ 15.P. 5740–5785.

12. M.A. Solomos 2D molecular crystal lattices: advances in their synthesis, characterization, and application / Solomos M.A., Claire F.J., Kempa T.J. // *J. Mater. Chem. A.* 2019.Vol.7.№ 41.P. 23537–23562.

13. H. Zhu The synthetic strategies of metal–organic framework membranes, films and 2D MOFs and their applications in devices / Zhu H., Liu D. // *J. Mater. Chem. A.* 2019.Vol.7.№ 37.P. 21004–21035.

14. J. L. Zhuang Formation of oriented and patterned films of metal-organic frameworks by liquid phase epitaxy: A review / Zhuang J.L., Terfort A., Wöll C // *Coordination Chemistry Reviews.* 2016.Vol.307.P. 391–424.

15. W.J. Li Metal–organic framework thin films: electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives / Li W.J., Tu M., Cao R., Fischer R.A. // *J. Mater. Chem. A.* 2016.Vol.4.№ 32.P. 12356–12369.

16. J. Liu Surface-supported metal-organic framework thin films: Fabrication methods, applications, and challenges / Liu J., Wöll C // *Chemical Society Reviews.* 2017.Vol.46.№ 19.P. 5730–5770.

17. G. Genesio Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO) / Genesio G., Maynadié J., Carboni M., Meyer D // *New Journal of Chemistry.* 2018.Vol.42.№ 4.P. 2351–2363.

18. M.D. Allendorf A Roadmap to Implementing Metal-Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions / Allendorf M.D., Schwartzberg A., Stavila V., Talin A.A. // *Chem. - A Eur. J.* 2011.Vol.17.№ 41.P. 11372–11388.

19. K.M. Choi Supercapacitors of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks / Choi K.M., Jeong H.M., Park J.H., Zhang Y.-B., Kang J.K., Yaghi O.M. // ACS Nano. 2014.Vol.8.№ 7.P. 7451–7457.

20. P. Burmann Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation / Burmann P., Zornoza B., Téllez C., Coronas J. // Chem. Eng. Sci. 2014.Vol.107.P. 66–75.

21. H. Guo Coordination Modulation Induced Synthesis of Nanoscale Eu<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>-Metal-Organic Frameworks for Luminescent Thin Films / Guo H., Zhu Y., Qiu S., Lercher J.A., Zhang H. // Adv. Mater.– 2010.Vol.22.№ 37.P. 4190–4192.

22. A. Demessence Elaboration and properties of hierarchically structured optical thin films of MIL-101(Cr) / Demessence A., Horcajada P., Serre C., Boissière C., Grosso D., Sanchez C., Férey G. // Chem. Commun. 2009.Vol.0.№ 46.P. 7149–7151.

23. G.E. Gomez Photofunctional metal-organic framework thin films for sensing, catalysis and device fabrication / Gomez G.E., Roncaroli F. // Inorganica Chim. Acta. 2020.Vol.513.

24. Q. Lu In Situ Synthesis of Metal Sulfide Nanoparticles Based on 2D Metal-Organic Framework Nanosheets / Lu Q., Zhao M., Chen J., Chen B., Tan C., Zhang X., Huang Y., Yang J., Cao F., Yu Y., Ping J., Zhang Z., Wu X.-J., Zhang H // Small. 2016.Vol.12.№ 34.P. 4669–4674.

25. B.J.C.Wong Hofmann Metal–Organic Framework Monolayer Nanosheets as an Axial Coordination Platform for Biosensing / Wong B.J.C., Xu D., Bao S.-S., Zheng L.-M., Lei J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019.Vol.11.№ 13.P. 12986–12992.

26. K. Christel Amine assisted top-down delamination of the two-dimensional metal–organic framework Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub> / Christel K., André G., Sebastian E., Claudia S., Irena S., Stefan K. // Dalt. Trans. Vol.46.№ 47.P. 16480–16484.

27. A. Stoddart Peeling off magnetic layers / Stoddart A. // *Nat. Rev. Mater.* 2018.Vol.3.№ 10.P. 357–357.

28. G.Wu Porous Field-Effect Transistors Based on a Semiconductive Metal–Organic Framework / Wu G., Huang J., Zang Y., He J., Xu G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016.Vol.139.№ 4.P. 1360–1363.

29. X. Huang A two-dimensional  $\pi$ -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour / Huang X., Sheng P., Tu Z., Zhang F., Wang J., Geng H., Zou Y., Di C., Yi Y., Sun Y., Xu W., Zhu D. // *Nat. Commun.* 2015.Vol.6.№ 1.P. 1–8.

30. I.F. Chen Highly Conductive 2D Metal–Organic Framework Thin Film Fabricated by Liquid–Liquid Interfacial Reaction Using One-Pot-Synthesized Benzenehexathiol / Chen I.-F., Lu C.-F., Su W.-F // *Langmuir.* 2018.Vol.34.№ 51.P. 15754–15762.

31. J. Benito Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup / Benito J., Sorribas S., Lucas I., Coronas J., Gascon I. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016.Vol.8.№ 25.P. 16486–16492.

32. Víctor R., Electrical conductivity and magnetic bistability in metal–organic frameworks and coordination polymers: charge transport and spin crossover at the nanoscale / Rubio-Giménez V, Tatay S., Martí-Gastaldo C. // *Chem. Soc. Rev.* 2020.Vol.49.№ 15.P. 5601–5638.

33. S. Motoyama Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal–Organic Framework Sheets / Motoyama S., Makiura R., Sakata O., Kitagawa H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011.Vol.133.№ 15.P. 5640–5643.

34. D. Fischer ZIF-8 Films Prepared by Femtosecond Pulsed-Laser Deposition / Fischer D., Mankowski A. von, Ranft A., Vasa S.K., Linser R., Mannhart J., Lotsch B. V. // *Chem. Mater.* 2017.Vol.29.№ 12.P. 5148–5155.

35. D. Fischer Highly Luminescent Thin Films of the Dense Framework  $3\infty[\text{EuIm}_2]$  with Switchable Transparency Formed by Scanning Femtosecond-

Pulse Laser Deposition / Fischer D., Meyer L. V., Jansen M., Müller-Buschbaum K. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014.Vol.53.№ 3.P. 706–710.

36. I. Stassen Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films / Stassen I., Styles M., Greci G., Van Gorp H., Vanderlinden W., De Feyter S., Falcaro P., De Vos D., Vereecken P., Ameloot R. // *Nat. Mater.* 2016.Vol.15.№ 3.P. 304–310.

37. S.C.Wechsler Superior Electrochemical Performance of Pristine Nickel Hexaaminobenzene MOF Supercapacitors Fabricated by Electrophoretic Deposition / Wechsler S.C., Amir F.Z. // *ChemSusChem.* 2020.Vol.13.№ 6.P. 1491–1495.

38. J. Feng Preparation of Dual-Emitting Ln@UiO-66-Hybrid Films via Electrophoretic Deposition for Ratiometric Temperature Sensing / Feng J., Gao S., Liu T., Shi J., Cao R. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018.Vol.10.№ 6.P. 6014–6023.

39. X. Zhang, Electrochemical deposition of metal–organic framework films and their applications / Zhang X., Wan K., Subramanian P., Xu, M. Luo J., Fransaer J. // *J. Mater. Chem. A.* 2020.Vol.8.№ 16.P. 7569–7587.

40. I. Hod Directed growth of electroactive metal-organic framework thin films using electrophoretic deposition / Hod I., Bury W., Karlin D.M., Deria P., Kung C.W., Katz M.J., So M., Klahr B., Jin D., Chung Y.W., Odom T.W., Farha O.K., Hupp J.T. // *Adv. Mater.* 2014.Vol.26.№ 36.P. 6295–6300.

41. B Hosseini Monjezi Current Trends in Metal-Organic and Covalent Organic Framework Membrane Materials. / Hosseini Monjezi B., Kutonova K., M Tsotsalas, M., Henke S., Knebel A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2021.Vol.60.№ 28.P. 15153–15164.

42. Q. Qian MOF-Based Membranes for Gas Separations / Qian Q., Asinger P.A., Lee M.J., Han G., Rodriguez K.M., Lin S., Benedetti F.M., Wu A.X., Chi W.S., Smith Z.P. // *Chem. Rev.* 2020.Vol.120.№ 16.P. 8161–8266.

43. G.W. Peterson Fibre-based composites from the integration of

metal–organic frameworks and polymers / Peterson G.W., Lee D.T., Barton H.F., Epps T.H., Parsons G.N. // *Nat. Rev. Mater.* 2021.Vol.6.№ 7.P. 605–621.

44. L. Shu A thin and high loading two-dimensional MOF nanosheet based mixed-matrix membrane for high permeance nanofiltration / Shu L., Xie L.H., Meng Y., Liu T., Zhao C., Li J.R. // *J. Memb. Sci.* 2020.Vol.603.P. 118049.

45. H.R. Amedi Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application / Amedi H.R., Aghajani M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017.Vol.247.P. 124–135.

46. V. Rubio-Giménez High-Quality Metal–Organic Framework Ultrathin Films for Electronically Active Interfaces / Rubio-Giménez V., Tatay S., Volatron F., Martínez-Casado F.J., Martí-Gastaldo C., Coronado E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016.Vol.138.№ 8.P. 2576–2584.

47. S. Sachdeva Sensitive and Reversible Detection of Methanol and Water Vapor by In Situ Electrochemically Grown CuBTC MOFs on Interdigitated Electrodes / Sachdeva S., Venkatesh M.R., Mansouri B. El, Wei J., Bossche A., Kapteijn F., Zhang G.Q., Gascon J., Smet L.C.P.M. de, Sudhölter E.J.R.J // *Small.* 2017.Vol.13.№ 29.P. 1604150.

48. S. Xie Cathodic electrodeposition of MOF films using hydrogen peroxide / Xie S., Monnens W., Wan K., Zhang W., Guo W., Xu M., Vankelecom I.F.J., Zhang X., Fransser J. // *Angew. Chemie.* 2021.

49. J.L. Hauser Anodic Electrodeposition of Several Metal Organic Framework Thin Films on Indium Tin Oxide Glass / Hauser J.L., Tso M., Fitchmun K., Oliver S.R.J. // *Cryst. Growth Des.* 2019.Vol.19.№ 4.P. 2358–2365.

50. S.D. Worrall Electrochemical deposition of zeolitic imidazolate framework electrode coatings for supercapacitor electrodes / Worrall S.D., Mann H., Rogers A., Bissett M.A., Attfield M.P., Dryfe R.A.W. // *Electrochim. Acta.* 2016.Vol.197.P. 228–240.

51. W.J. Li Integration of metal-organic frameworks into an electrochemical dielectric thin film for electronic applications / Li W.J., Liu J.,

Sun Z.H., Liu T.F., Lü J., Gao S.Y., He C., Cao R., Luo J.H. // *Nat. Commun.* 2016.Vol.7.№ 1.P. 1–8.

52. M. Li Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition / Li M., Dincă M. // *Chem. Sci.* 2014.Vol.5.№ 1.P. 107–111.

53. K.Yılmaz Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(Ethylhexyl Acrylate) Films in a Large-Scale Batch Reactor / Yılmaz K., Şakalak H., Gürsoy M., Karaman M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019.Vol.58.№ 32.P. 14795–14801.

54. J.K. Huang Steam-Assisted Chemical Vapor Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework / Huang J.K., Saito N., Cai Y., Wan Y., Cheng C.-C., Li M., Shi J., Tamada K., Tung V.C., Li S., Li L.-J. // *ACS Mater. Lett.* 2020.Vol.2.№ 5.P. 485–491.

55. X. Mu Recent Progress on Conductive Metal-Organic Framework Films / Mu X., Wang W., Sun C., Wang J., Wang C., Knez M. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2021.Vol.8.№ 9.P. 2002151.

56. X. Yi-Hong Surface-coordinated metal–organic framework thin films (SURMOFs) for electrocatalytic applications / Yi-Hong X., Zhi-Gang G., Jian Z. // *Nanoscale.* 2020.Vol.12.№ 24.P. 12712–12730.

57. E. Ahvenniemi In Situ Atomic/Molecular Layer-by-Layer Deposition of Inorganic-Organic Coordination Network Thin Films from Gaseous Precursors / Ahvenniemi E., Karppinen M. // *Chem. Mater.* 2016.Vol.28.№ 17.P. 6260–6265.

58. K. Zhang Textiles/Metal–Organic Frameworks Composites as Flexible Air Filters for Efficient Particulate Matter Removal / Zhang K., Huo Q., Zhou Y.-Y., Wang H.-H., Li G.-P., Wang Y.-W., Wang Y.-Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019.Vol.11.№ 19.P. 17368–17374.

59. Y. Chen A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal-Organic-Framework Coatings / Chen Y., Li S., Pei X., Zhou J., Feng X., Zhang S., Cheng Y., Li H., Han R., Wang B. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016.Vol.55.№

10.P. 3419–3423.

60. O. Guselnikova Plasmon-Induced Water Splitting—through Flexible Hybrid 2D Architecture up to Hydrogen from Seawater under NIR Light / Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., Postnikov P., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020.Vol.12.№ 25.P. 28110–28119.

61. X. Shi Synthesis and application of metal-organic framework films / Shi X., Shan Y., Du M., Pang H. // *Coord. Chem. Rev.* 2021.Vol.444.P. 214060.

62. A.L. Semrau Surface-Mounted Metal–Organic Frameworks: Past, Present, and Future Perspectives / Semrau A.L., Zhou Z., Mukherjee S., Tu M., Li W., Fischer R.A. // *Langmuir*. 2021.Vol.37.№ 23.P. 6847–6863.

63. O. Shekhah Growth mechanism of metal-organic frameworks: Insights into the nucleation by employing a step-by-step route / Shekhah O., Wang H., Zacher D., Fischer R.A., Wöll C. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009.Vol.48.№ 27.P. 5038–5041.

64. Z. Zhao Adsorption and Diffusion of Benzene on Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 Synthesized by Microwave Irradiation / Zhao Z., Li X., Huang S., Xia Q., Li Z. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011.Vol.50.№ 4.P. 2254–2261.

65. M. Seredych Role of microporosity and surface chemistry in adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on polymer-derived activated carbons / Seredych M., Deliyanni E., Bandosz T.J. // *Fuel*. 2010.Vol.89.№ 7.P. 1499–1507.

66. C.O. Ania Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene / Ania C.O., Bandosz T.J. // *Langmuir*. 2005.Vol.21.№ 17.P. 7752–7759.

67. A. Mehdinia Cation Exchange Superparamagnetic Al-Based Metal Organic Framework (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-96(Al)) for High Efficient Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions / Mehdinia A., Vaighan D.J., Jabbari A. // *ACS Sustain.*

Chem. Eng. 2018.Vol.6.№ 3.P. 3176–3186.

68. J.M. Yang Rapid adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by a Ce(III)-doped Zr-based metal–organic framework / Yang J.M., Yang B.C., Zhang Y., Yang R.N., Ji S.S., Wang Q., Quan S., Zhang R.Z. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020.Vol.292.P. 109764.

69. I. Ahmed Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions / Ahmed I., Jhung S.H. // *Chem. Eng. J.* 2017.Vol.310.P. 197–215.

70. B. Liu Adsorption of Phenol and p-Nitrophenol from Aqueous Solutions on Metal–Organic Frameworks: Effect of Hydrogen Bonding / Liu B., Yang F., Zou Y., Peng Y. // *J. Chem. Eng. Data.* 2014.Vol.59.№ 5.P. 1476–1482.

71. K.Vikrant Adsorptive removal of an eight-component volatile organic compound mixture by Cu-, Co-, and Zr-metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies / Vikrant K., Kim K.H., Kumar V., Giannakoudakis D.A., Boukhvalov D.W. // *Chem. Eng. J.* 2020.Vol.397.P. 125391.

72. Z. Hasan Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions / Hasan Z., Jhung S.H. // *Journal of hazardous materials.* 2015.Vol.283.P. 329–339.

73. H. Molavi Selective dye adsorption by highly water stable metal-organic framework: Long term stability analysis in aqueous media / Molavi H., Hakimian A., Shojaei A., Raeiszadeh M. // *Appl. Surf. Sci.* 2018.Vol.445.P. 424–436.

74. N.A. Khan Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review / Khan N.A., Hasan Z., Jhung S.H. // *Journal of hazardous materials.* 2013.Vol.244–245.P. 444–456.

75. N. Yuan Hydrophobic Fluorous Metal–Organic Framework Nano-adsorbent for Removal of Hazardous Wastes from Water / Yuan N., Gong



X.-R., Han B.-H. // ACS Appl. Nano Mater.– 2021.Vol.4.№ 2.P. 1576–1585.

76. E.S.M. El-Sayed Waste to MOFs: Sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added MOF synthesis and applications / El-Sayed E.S.M., Yuan D. 2020.Vol.22.№ 13.P. 4082–4104.

77. W.P.R. Deleu Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis / Deleu W.P.R., Stassen I., Jonckheere D., Ameloot R., De Vos D.E. // J. Mater. Chem. A. 2016.Vol.4.№ 24.P. 9519–9525.

78. F. Dubelley The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer / Dubelley F., Planes E., Bas C., Pons E., Yrieix B., Flandin L. // Eur. Polym. J. 2017.Vol.87.P. 1–13.

79. I.M. Ward Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers / Ward I.M., Wilding M.A. // Polymer (Guildf). 1977.Vol.18.№ 4.P. 327–335.

80. C. Sammon FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films / Sammon C., Yarwood J., Everall N. // Polym. Degrad. Stab. 2000.Vol.67.№ 1.P. 149–158.

81. Manju Post consumer PET waste as potential feedstock for metal organic frameworks / Manju, Kumar Roy P., Ramanan A., Rajagopal C. // Mater. Lett. 2013.Vol.106.P. 390–392.

82. Y. Sun Adsorptive removal of dye and antibiotic from water with functionalized zirconium-based metal organic framework and graphene oxide composite nanomaterial UiO-66-(OH)<sub>2</sub>/GO / Sun Y., Chen M., Liu H., Zhu Y., Wang D., Yan M. // Appl. Surf. Sci. 2020.Vol.525.P. 146614.

83. Z. Yang Mn-doped zirconium metal-organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr(VI) from aqueous solution / Yang Z. hui, Cao J., Chen Y. peng, Li X., Xiong W. ping, Zhou Y. yu, Zhou C. yun, Xu R., Zhang Y. ru // Microporous Mesoporous Mater. 2019.Vol.277.P. 277–285.

84. J. Qiu Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective

adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms / Qiu J., Feng Y., Zhang X., Jia M., Yao J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017.Vol.499.P. 151–158.

85. I. Ahmed Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption / Ahmed I., Jhung S.H. 2014.Vol.17.№ 3.P. 136–146.

86. R.Wang Engineering pH-switchable UiO-66 via in-situ amino acid doping for highly selective adsorption of anionic dyes / Wang R., Liu L., Subhan S., Muhammad Y., Hu Y., Huang M., Peng Y., Zhao Z., Zhao Z. // *Chem. Eng. J.* 2020.Vol.395.P. 124958.

87. Q. Zhao Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66 / Zhao Q., Yuan W., Liang J., Li J. 2013.Vol.38.№ 29.P. 13104–13109.

88. Y.M. Abd-Elhakim Imidacloprid Impacts on Neurobehavioral Performance, Oxidative Stress, and Apoptotic Events in the Brain of Adolescent and Adult Rats / Abd-Elhakim Y.M., Mohammed H.H., Mohamed W.A.M. // *J. Agric. Food Chem.* 2018.Vol.66.№ 51.P. 13513–13524.

89. F. Ishtiaq Polypyrole, polyaniline and sodium alginate biocomposites and adsorption-desorption efficiency for imidacloprid insecticide / Ishtiaq F., Bhatti H.N., Khan A., Iqbal M., Kausar A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020.Vol.147.P. 217–232.

90. P.S. Ghosal Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited / Ghosal P.S., Gupta A.K. // *J. Mol. Liq.* 2017.Vol.225.P. 137–146.

91. H.K. Chung Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent / Chung H.K., Kim W.H., Park J., Cho J., Jeong T.Y., Park P.K. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015.Vol.28.P. 241–246.

92. Z. Wang Hierarchically micro-mesoporous  $\beta$ -cyclodextrin polymers used for ultrafast removal of micropollutants from water / Wang Z., Cui F., Pan

Y., Hou L., Zhang B., Li Y., Zhu L. // *Carbohydr. Polym.*– 2019.Vol.213.P. 352–360.

93. G. Sharma Atrazine removal using chitin-cl-poly(acrylamide-co-itaconic acid) nanohydrogel: Isotherms and pH responsive nature / Sharma G., Thakur B., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Stadler F.J. // *Carbohydr. Polym.* 2020.Vol.241.P. 116258.

94. X. Cao Preparation of magnetic metal organic framework composites for the extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples / Cao X., Liu G., She Y., Jiang Z., Jin F., Jin M., Du P., Zhao F., Zhang Y., Wang J. // *RSC Adv.* 2016.Vol.6.№ 114.P. 113144–113151.

95. E. Hu Performance of a novel microwave-based treatment technology for atrazine removal and destruction: Sorbent reusability and chemical stability, and effect of water matrices / Hu E., Hu Y., Cheng H. // *J. Hazard. Mater.* 2015.Vol.299.P. 444–452.

96. A.Winkler Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? / Winkler A., Santo N., Ortenzi M.A., Bolzoni E., Bacchetta R., Tremolada P. // *Water Res.*Elsevier Ltd. – 2019.Vol.166.P. 115082.

97. S.L. Wright Plastic and Human Health: A Micro Issue? / Wright S.L., Kelly F.J. // *Environ. Sci. Technol.* 2017.Vol.51.№ 12.P. 6634–6647.

98. P.S.Tourinho Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation / Tourinho P.S., Kočí V., Loureiro S., van Gestel C.A.M. // *Environmental Pollution.* 2019.Vol.252.P. 1246–1256.

99. P.A. Kobielska Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water / Kobielska P.A., Howarth A.J., Farha O.K., Nayak S. // *Coordination Chemistry Reviews.* 2018.Vol.358.P. 92–107.

100. P. Kumar Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment / Kumar P., Bansal V., Kim K.H., Kwon E.E. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018.Vol.62.P. 130–145.

101. T. Rodenas Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation / Rodenas T., Luz I., Prieto G., Seoane B., Miro H., Corma A., Kapteijn F., Llabrés i Xamena F.X., Gascon J. // *Nat. Mater.* 2015.Vol.14.№ 1.P. 48–55.

102. C. Hermosa Mechanical and optical properties of ultralarge flakes of a metal-organic framework with molecular thickness / Hermosa C., Horrocks B.R., Martínez J.I., Liscio F., Gómez-Herrero J., Zamora F. // *Chem. Sci.* 2015.Vol.6.№ 4.P. 2553–2558.

103. J.C. Tan Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: Establishing fundamental structure–property relationships / Tan J.C., Cheetham A.K. // *Chem. Soc. Rev.* 2011.Vol.40.№ 2.P. 1059–1080.

104. X. Luo In-tube solid-phase microextraction based on NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)-polymer monolithic column for online coupling with high-performance liquid chromatography for directly sensitive analysis of estrogens in human urine / Luo X., Li G., Hu Y. // *Talanta.* 2017.Vol.165.P. 377–383.

105. H. Zhou Introduction to Metal–Organic Frameworks / Zhou H, Long J., Yaghi O.M. // *Chem. Rev.* 2012. Vol.112 №2 P. 673-674

106. Y.H. Yoon Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life / Yoon Y.H., Nelson J.H. // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1984.Vol.45.№ 8.P. 509–516.

107. H. Patel Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review / Patel H. // *Appl. Water Sci.* 2019.Vol.9.№ 3.P. 3.

108. C. Caratelli Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification / Caratelli C., Hajek J., Cirujano F.G., Waroquier M., Llabrés i Xamena F.X., Van Speybroeck V. // *J. Catal.* 2017.Vol.352.P. 401–414.

109. A.R. Bagheri New frontiers and prospects of metal-organic frameworks for removal, determination, and sensing of pesticides / Bagheri A.R., Aramesh N., Bilal M. // *Environ. Res.* 2021.Vol.194.P. 110654.

110. K.J. Wu Application of metal–organic framework for the adsorption and detection of food contamination / Wu K.-J., Wu C., Fang M., Ding B., Liu P.-P., Zhou M.-X., Gong Z.-Y., Ma D.-L., Leung C.-H. // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2021.Vol.143.P. 116384.

111. X. Zhang Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment / Zhang X., Wang J., Dong X.X., Lv Y.K. // *Chemosphere.* 2020.Vol.242.P. 125144.

112. M. Potara Polymer-coated plasmonic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis, functionalization, and properties / Potara M., Focsan M., Craciun A.M., Botiz I., Astilean S. // *New Polym. Nanocomposites Environ. Remediat.* 2018.P. 361–387.

113. G. Dutta Encapsulation of Silver Nanoparticles in an Amine-Functionalized Porphyrin Metal–Organic Framework and Its Use as a Heterogeneous Catalyst for CO<sub>2</sub> Fixation under Atmospheric Pressure / Dutta G., Jana A.K., Singh D.K., Eswaramoorthy M., Natarajan S. // *Chem. – An Asian J.* 2018.Vol.13.№ 18.P. 2677–2684.

114. S. Shakya Ultrafine Silver Nanoparticles Embedded in Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks with GRGDS Functionalization to Promote Antibacterial and Wound Healing Application / Shakya S., He Y., Ren X., Guo T., Maharjan A., Luo T., Wang T., Dhakhwa R., Regmi B., Li H., Gref R., Zhang J. 2019.Vol.15.№ 27.P. 1901065.

115. Y. Zhang Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts / Zhang Y., Zhou Y., Zhao Y., Liu C.J. // *Catal. Today.* 2016.Vol.263.P. 61–68.

116. A. Ciesielski Evidence of germanium segregation in gold thin films / Ciesielski A., Skowronski L., Trzcinski M., Górecka E., Trautman P., Szoplík T. // *Surf. Sci.* 2018.Vol.674.P. 73–78.

117. K. Qian Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters / Qian K., Sweeny B.C., Johnston-Peck A.C., Niu W.,

Graham J.O., DuChene J.S., Qiu J., Wang Y.-C., Engelhard M.H., Su D., Stach E.A., Wei W.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014.Vol.136.№ 28.P. 9842–9845.

118. T.H. Tran Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires / Tran T.H., Nguyen M.H., Nguyen T.H.T., Dao V.P.T., Nguyen Q.H., Sai C.D., Pham N.H., Bach T.C., Ngac A.B., Nguyen T.T., Ho K.H., Cheong H., Nguyen V.T. // *Appl. Surf. Sci.* 2020.Vol.509.P. 145325.

119. M. Wang Modulating Catalytic Performance of Metal–Organic Framework Composites by Localized Surface Plasmon Resonance / Wang M., Tang Y., Jin Y. // *ACS Catal.* 2019.Vol.9.№ 12.P. 11502–11514.

120. W.Y. Gao In Operando Analysis of Diffusion in Porous Metal–Organic Framework Catalysts / Gao W.Y., Cardenal A.D., Wang C.-H., Powers D.C. // *Chem. – A Eur. J.* 2019.Vol.25.№ 14.P. 3465–3476.

121. G.W. Peterson Tailoring the Pore Size and Functionality of UiO-Type Metal–Organic Frameworks for Optimal Nerve Agent Destruction / Peterson G.W., Moon S.-Y., Wagner G.W., Hall M.G., DeCoste J.B., Hupp J.T., Farha O.K. // *Inorg. Chem.* 2015.Vol.54.№ 20.P. 9684–9686.

122. K. Ma Near-instantaneous catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents with zirconium-based MOF/hydrogel composites / Ma K., Wasson M.C., Wang X., Zhang X., Idrees K.B., Chen Z., Wu Y., Lee S.-J., Cao R., Chen Y., Yang L., Son F.A., Islamoglu T., Peterson G.W., Mahle J.J., Farha O.K. // *Chem Catal.* 2021.

123. J.Y. Seo Continuous Flow Composite Membrane Catalysts for Efficient Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants / Seo J.Y., Cho K.Y., Lee J.-H., Lee M.W., Baek K.-Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020.Vol.12.№ 29.P. 32778–32787.

124. J.B.G. Filho Selective visible-light-driven toxicity breakdown of nerve agent simulant methyl paraoxon over a photoactive nanofabric / Filho J.B.G., Bruziquesi C.G.O., Rios R.D.F., Castro A.A., Victória H.F.V.,

Krambrock K., Mansur A.A.P., Mansur H.S., Siniterra R.D., Ramalho T.C., Pereira M.C., Oliveira L.C.A. // *Appl. Catal. B Environ.* 2021.Vol.285.P. 119774.

125. F. Ahmadijokani Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption / Ahmadijokani F., Mohammadkhani R., Ahmadipouya S., Shokrgozar A., Rezakazemi M., Molavi H., Aminabhavi T.M., Arjmand M. // *Chem. Eng. J.* 2020.Vol.399.P. 125346.

126. R. Rajkumar A green approach for the synthesis of silver nanoparticles by *Chlorella vulgaris* and its application in photocatalytic dye degradation activity / Rajkumar R., Ezhumalai G., Gnanadesigan M. // *Environ. Technol. Innov.* 2021.Vol.21.P. 101282.

127. M. Jianfeng Sodium borohydride hydrazinates: synthesis, crystal structures, and thermal decomposition behavior / Jianfeng M., Gu Q., Guo Z., Liu K. H. // *J. Mater. Chem. A.* 2015.Vol.3.№ 21.P. 11269–11276.

128. P. Prieto XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth / Prieto P., Nistor V., Nouneh K., Oyama M., Abd-Lefdil M., Díaz R. // *Appl. Surf. Sci.* 2012.Vol.258.№ 22.P. 8807–8813.

129. A.M. Ploskonka Insight into organophosphate chemical warfare agent simulant hydrolysis in metal-organic frameworks / Ploskonka A.M., DeCoste J.B. // *J. Hazard. Mater.* 2019.Vol.375.P. 191–197.

130. D.B. Dwyer Toxic Organophosphate Hydrolysis Using Nanofiber-Templated UiO-66-NH<sub>2</sub> Metal–Organic Framework Polycrystalline Cylinders / Dwyer D.B., Lee D.T., Boyer S., Bernier W.E., Parsons G.N., Wayne E. Jones J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018.Vol.10.№ 30.P. 25794–25803.

131. S. Talebzadeh Non-photochemical catalytic hydrolysis of methyl parathion using core–shell Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticles / Talebzadeh S., Forato F., Bujoli B., Trammell A. S., Grolleau S., Pal H., Queffelec C., Knight A.D. // *RSC Adv.* 2018.Vol.8.№ 74.P. 42346–42352.

132. D.L. Kuhn Fabrication of Anisotropic Silver Nanoplatelets on the

Surface of TiO<sub>2</sub> Fibers for Enhanced Photocatalysis of a Chemical Warfare Agent Simulant, Methyl Paraoxon / Kuhn D.L., Zander Z., Kulisiewicz A.M., Debow S.M., Haffey C., Fang H., Kong X.-T., Qian Y., Walck S.D., Govorov A.O., Rao Y., Dai H.-L., DeLacy B.G. // *J. Phys. Chem. C*. 2019.Vol.123.№ 32.P. 19579–19587.

133. K. Lakshmi Reclaimable La: ZnO/PAN nanofiber catalyst for photodegradation of methyl paraoxon and its toxicological evaluation utilizing early life stages of zebra fish (*Danio rerio*) / Lakshmi K., Kadirvelu K., Mohan P.S. // *Chem. Eng. J.* 2019.Vol.357.P. 724–736.

134. D. Paramelle A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra / Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobley J., Fernig D. G. // *Analyst*. 2014.Vol.139.№ 19.P. 4855–4861.

135. P. Han Plasmonic silver nanoparticles promoted sugar conversion to 5-hydroxymethylfurfural over catalysts of immobilised metal ions / Han P., Tana T., Sarina S., Waclawik E.R., Chen C., Jia J., Li K., Fang Y., Huang Y., Doherty W., Bottle S.E., Zhao J., Zhu H.Y. // *Appl. Catal. B Environ.* 2021.Vol.296.P. 120340.

136. F.G. Cirujano Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs / Cirujano F.G., Corma A., Llabrés i Xamena F.X. // *Chem. Eng. Sci.* 2015.Vol.124.P. 52–60.

137. A.P. Betancourt Scalable and stable silica-coated silver nanoparticles, produced by electron beam evaporation and rapid thermal annealing, for plasmon-enhanced photocatalysis / Betancourt A.P., Goswami D.Y., Bhethanabotla V.R., Kuhn J.N. // *Catal. Commun.* 2021.Vol.149.P. 106213.

138. C.S.L. Koh Plasmonic Nanoparticle-Metal–Organic Framework (NP–MOF) Nanohybrid Platforms for Emerging Plasmonic Applications / Koh C.S.L., Sim H.Y.F., Leong S.X., Boong S.K., Chong C., Ling X.Y. // *ACS Mater.*



Lett. 2021.Vol.3.№ 5.P. 557–573.

139. C. Huang Understanding the Role of Metal–Organic Frameworks in Surface-Enhanced Raman Scattering Application / Huang C., Li A., Chen X., Wang T.2020.Vol.16.№ 43.P. 2004802.

140. P.Yu In-situ sulfuration of Cu-based metal-organic framework for rapid near-infrared light sterilization / Yu P., Han Y., Han D., Liu X., Liang Y., Li Z., Zhu S., Wu S. // J. Hazard. Mater.2020.Vol.390.P. 122126.

141. C. Li Electrochemical synthesis of mesoporous gold films toward mesospace-stimulated optical properties / Li C., Dag Ö., Dao T.D., Nagao T., Sakamoto Y., Kimura T., Terasaki O., Yamauchi Y. // Nat. Commun. 2015.Vol.6.№ 1.P. 1–8.

142. W. Rao Nanoporous Gold Nanoparticles and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Nanoparticles with Large Tunability of Plasmonic Properties / Rao W., Wang D., Kups T., Baradács E., Párditka B., Erdélyi Z., Schaaf P. // ACS Appl. Mater. Interfaces.2017.Vol.9.№ 7.P. 6273–6281.

143. O. Guselnikova Surface modification of Au and Ag plasmonic thin films via diazonium chemistry: Evaluation of structure and properties / Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Trusova M., Kalachyova Y., Libansky M., Berek J., Kolska Z., Švorčík V., Lyutakov O. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.2017.Vol.516.P. 274–285.

144. Y. Kalachyova Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Near-IR Photoactive Functionalized Gold Multibranched Nanoparticles / Kalachyova Y., Olshtrem A., Guselnikova O.A., Postnikov D.P.S., Elashnikov R., Ulbrich P.D.P., Rimpelova D.S., Švorčík P.D.V., Lyutakov D.O.Wiley-Blackwell // Chemistry open. 2017.Vol.6.№ 2.P. 254.

145. E. Miliutina Fast and All-Optical Hydrogen Sensor Based on Gold-Coated Optical Fiber Functionalized with Metal–Organic Framework Layer / Miliutina E., Guselnikova O., Chufistova S., Kolska Z., Elashnikov R., Burtsev V., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O. // ACS Sensors.2019.Vol.4.№ 12.P.

3133–3140.

146. C. Pan In situ synthesis of homochiral metal–organic framework in capillary column for capillary electrochromatography enantioseparation / Pan C., Wang W., Zhang H., Xu L., Chen X. // *J. Chromatogr. A*. 2015.Vol.1388.P. 207–216.

147. E. Virmani On-Surface Synthesis of Highly Oriented Thin Metal–Organic Framework Films through Vapor-Assisted Conversion / Virmani E., Rotter J.M., Mähringer A., von Zons T., Godt A., Bein T., Wuttke S., Medina D.D. // *J. Am. Chem. Soc.*2018.Vol.140.№ 14.P. 4812–4819.

148. H. Gehan Thermo-induced Electromagnetic Coupling in Gold/Polymer Hybrid Plasmonic Structures Probed by Surface-Enhanced Raman Scattering / Gehan H., Fillaud L., Chehimi M.M., Aubard J., Hohenau A., Felidj N., Mangeney C. // *ACS Nano*. 2010.Vol.4.№ 11.P. 6491–6500.

149. P. Webb Volume and Density Determinations for Particle Technologists / Webb P. // *Micromeritics Instrument Corp.*2001.Vol.2. №16. P. 1

150. T. Kundu Salt metathesis in three dimensional metal–organic frameworks (MOFs) with unprecedented hydrolytic regenerability / Kundu T., Sahoo S.C., Saha S., Banerjee R. // *Chem. Commun.*2013.Vol.49.№ 46.P. 5262.

151. C. Pan In situ rapid preparation of homochiral metal-organic framework coated column for open tubular capillary electrochromatography / Pan C., Wang W., Chen X. // *J. Chromatogr. A*.2016.Vol.1427.P. 125–133.

152. J. Rice Stereochemistry of ephedrine and its environmental significance: Exposure and effects directed approach / Rice J., Proctor K., Lopardo L., Evans S., Kasprzyk-Hordern B. // *J. Hazard. Mater.*2018.Vol.348.P. 39–46.

153. S. Freeman Arylethylamine psychotropic recreational drugs: a chemical perspective / Freeman S., Alder J.F. // *Eur. J. Med. Chem.*2002.Vol.37.№ 7.P. 527–539.

154. O. Guselnikova Homochiral metal-organic frameworks

functionalized SERS substrate for atto-molar enantio-selective detection / Guselnikova O., Postnikov P., Kolska Z., Zaruba K., Kohout M., Elashnikov R., Svorcik V., Lyutakov O. // *Appl. Mater. Today*.2020.Vol.20.P. 100666.

155. V. López-Puente Plasmonic Mesoporous Composites as Molecular Sieves for SERS Detection / López-Puente V., Abalde-Cela S., Angelomé P.C., Alvarez-Puebla R.A., Liz-Marzán L.M. // *J. Phys. Chem. Lett.*2013.Vol.4.№ 16.P. 2715–2720.

156. J.K. Kim Reverse-phase liquid chromatography with electrospray ionization/mass spectrometry for the quantification of pseudoephedrine in human plasma and application to a bioequivalence study / Kim J.-K., Jee J.-P., Park J.-S., Kim H., Kim C.-K.2011.Vol.61.№ 05.P. 276–281.

157. S. Mirmahdieh Analysis of dextromethorphan and pseudoephedrine in human plasma and urine samples using hollow fiber-based liquid–liquid–liquid microextraction and corona discharge ion mobility spectrometry / Mirmahdieh S., Khayamian T., Saraji M. // *Microchim. Acta*.2012.Vol.176.№ 3–4.P. 471–478.

158. A. Bonifacio Surface-enhanced Raman spectroscopy of blood plasma and serum using Ag and Au nanoparticles: a systematic study / Bonifacio A., Dalla Marta S., Spizzo R., Cervo S., Steffan A., Colombatti A., Sergo V. // *Anal. Bioanal. Chem.*2014.Vol.406.№ 9–10.P. 2355–2365.

159. M. Li Three-Dimensional Hierarchical Plasmonic Nano-Architecture Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering Immunosensor for Cancer Biomarker Detection in Blood Plasma / Li M., Cushing S.K., Zhang J., Suri S., Evans R., Petros W.P., Gibson L.F., Ma D., Liu Y., Wu N. // *ACS Nano*.2013.Vol.7.№ 6.P. 4967–4976.

160. V.D. Phung Reliable and quantitative SERS detection of dopamine levels in human blood plasma using a plasmonic Au/Ag nanocluster substrate / Phung V.-D., Jung W.-S., Nguyen T.-A., Kim J.-H., Lee S.-W. // *Nanoscale*.2018.Vol.10.№ 47.P. 22493–22503.

161. F. Sun Hierarchical zwitterionic modification of a SERS substrate enables real-time drug monitoring in blood plasma / Sun F., Hung H.-C., Sinclair A., Zhang P., Bai T., Galvan D.D., Jain P., Li B., Jiang S., Yu Q. // *Nat. Commun.*2016.Vol.7.№ 1.P. 13437.

162. Kenry Nano-bio interactions between carbon nanomaterials and blood plasma proteins: why oxygen functionality matters / Kenry, Geldert A., Liu Y., Loh K.P., Teck Lim C. // *NPG Asia Mater.*2017.Vol.9.№ 8.P. e422–e422.

163. I. Caraballo Communications Simultaneous Hplc Determination of some Drugs Commonly Used in Cold Medications: Dextromethorphan, Dephenhydramine, Phenylephrine, Phenylpropanolamine and Pseudoephedrine / Caraballo I., Fernández-Arévalo M., Holgado M.A., Alvarez-Fuentes J., Rabasco A.M. // *Drug Dev. Ind. Pharm.*1995.Vol.21.№ 5.P. 605–613.

164. C. Muehlethaler Towards a validation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for use in forensic science: repeatability and reproducibility experiments / Muehlethaler C., Leona M., Lombardi J.R. // *Forensic Sci. Int.*2016.Vol.268.P. 1–13.

165. M. Fan A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry / Fan M., Andrade G.F.S., Brolo A.G. // *Anal. Chim. Acta.*2020.Vol.1097.P. 1–29.

166. V.F. Sardela Consequences of the formation of 3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3-oxazolidine on the analysis of ephedrines in urine by gas chromatography and a new method for confirmation as N-trifluoroacetyl-O-t-butyl-dimethylsilyl ether derivatives / Sardela V.F., Sardela P.D.O., Pereira H.M.G., Aquino Neto F.R. // *J. Chromatogr. A.*2011.Vol.1218.№ 9.P. 1266–1272.

167. C.O. Audu The dual capture of AsV and AsIII by UiO-66 and analogues / Audu C.O., Nguyen H.G.T., Chang C.Y., Katz M.J., Mao L., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.T. // *Chem. Sci.* 2016.Vol.7.№ 10.P. 6492–6498.

168. Z. Aksu Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried

Rhizopus arrhizus: Determination of column capacity / Aksu Z., Çağatay Ş.Ş., Gönen F. // J. Hazard. Mater. 2007.Vol.143.№ 1–2.P. 362–371.

169. E.C. Le Ru Rigorous justification of the  $|E|^4$  enhancement factor in Surface Enhanced Raman Spectroscopy / Le Ru E.C., Etchegoin P.G. // Chem. Phys. 2006.Vol.423.№ 1–3.P. 63–66.