



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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в **Исследовательской Школе Химических и биомедицинских технологий (ИШХБМТ)** федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «**Национальный исследовательский Томский политехнический университет**».

Научный руководитель: **Постников Павел Сергеевич**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Абрамов Павел Александрович**
доктор химических наук, научный сотрудник,
Институт неорганической химии им. А. В.
Николаева СО РАН, г. Новосибирск

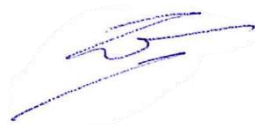
Курзина Ирина Александровна
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры Физической и коллоидной
химии Химического факультета,
Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск

Защита диссертации состоится « 28 » декабря 2021 г. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научно–технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « 27 » октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30



Ф.А. Губарев

Общая характеристика работы

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 м²/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, РНФ 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 полиэтилентерефталата 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 Al_3ZnCl , 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.

Основное содержание работы

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, посвященный методам формирования металл-органических каркасов на различных поверхностях, включающих физические и химические подходы. Кроме того, в данном разделе приведен анализ границ применимости методов и подходов.

Вторая глава посвящена разработке метода синтеза металлоорганического каркаса UiO-66 на поверхности вторичного полиэтилентерефталата (PET), исследованию структуры и сорбционных свойств полученного материала PET@UiO-66.

2.1 Разработка метода синтеза металлорганического каркаса UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата

Наши исследования были сконцентрированы на поиске релевантных подходов к получению MOFs на носителях с использованием вторичного сырья в качестве источника органических лигандов. Принимая во внимание распространенность MOFs на основе терефталевой кислоты, мы обратили внимание на вторичный полиэтилентерефталат, представляющий собой типичный полиэфир. Терефталевая кислота может быть выделена простым кислотным гидролизом, а гидролизованная поверхность PET может служить основой для роста MOFs ввиду наличия карбоксильных групп.

Отправной точкой наших исследований являлась разработка методов поверхностного гидролиза PET для создания активных центров для роста UiO-66 (рисунок 1). В качестве объекта наших исследований выступали пластинки вторичного 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.

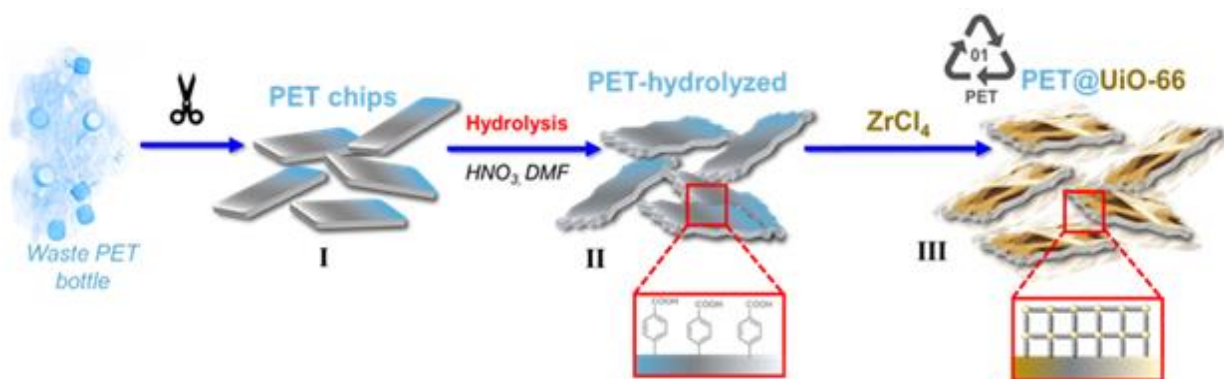


Рисунок 1 - Схема получения композитного материала PET@UiO-66

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 интенсивности пика O–H при 2536 см^{-1} в ИК-спектрах) и концентрация Zr, определенная методом оптической-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) после процесса формирования кристаллов UiO-66 на поверхности.

спектроскопических и микроскопических методов анализа *XRD*, *XPS*, *FTIR*, *SEM*, *AFM*, а также *BET*, *TG/DSK*, *ICP-OES*.

Образование кристаллической фазы UiO-66 на поверхности полиэтилентерефталата фиксировалось методом рентгеновской порошковой дифракции (рисунок 2B). На дифрактограммах PET@UiO-66 обнаруживалось два дополнительных широких пика при 7,3 и 8,5° (по сравнению с исходным PET), которые связаны с дифракцией на кристаллах UiO-66.

Рост UiO-66 приводит к появлению пиков в области Zr3d согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 2 D, E). Деконволюция пиков Zr3d позволила выявить два компонента при 185,0 eV (Zr 3d_{3/2}) и 182,7 eV (Zr 3d_{5/2}), что является характерным для UiO-66 (3d_{3/2} - 185,1 эВ, 3d_{5/2} - 182,8 эВ)

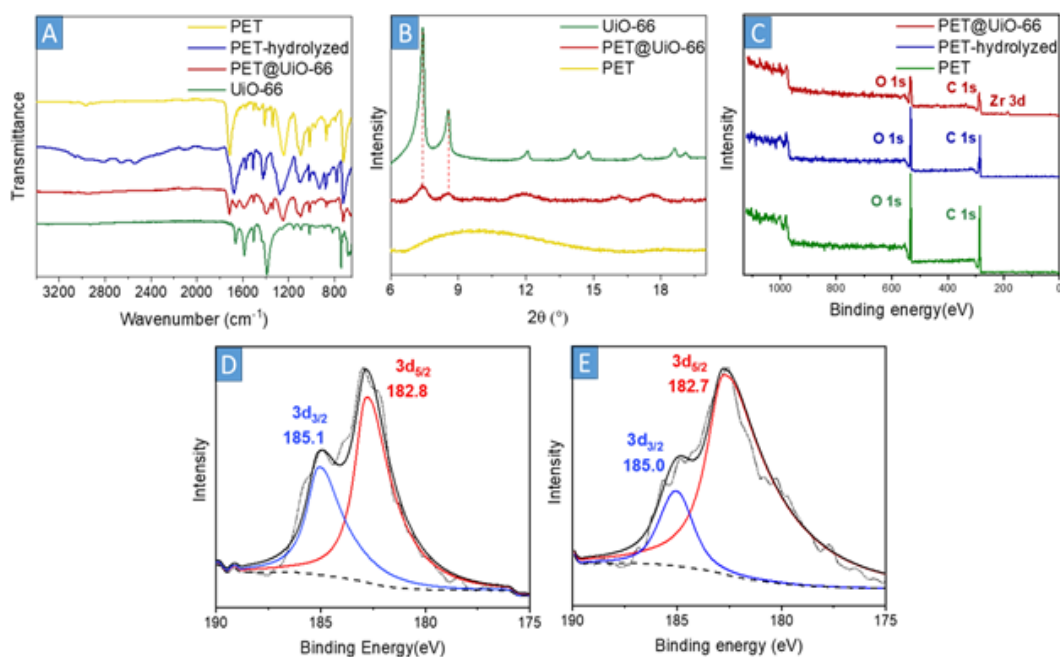


Рисунок 2. (А) ИК-спектры материалов (PET, PET-Н, PET@UiO-66, UiO-66); (В) Рентгеновские дифрактограммы (PET, PET@UiO-66, UiO-66); (С) Спектры XPS (PET, PET-Н, PET@UiO-66, UiO-66); (D) Спектры XPS высокого разрешения Zr3d UiO-66; (E) Спектры XPS высокого разрешения Zr3d PET@UiO-66

Морфология и распределение UiO-66 по поверхности оценивались методом SEM-EDX (рисунок 3). 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 3B). После поверхностного роста UiO-66 морфология поверхности резко меняется, и

исходная структура покрывается кристаллитами UiO-66 (рисунок 3С). Слой MOF представлен агрегированными наночастицами многогранной формы размером ~100-300 нм. Данные EDX демонстрируют однородное распределение Zr с относительно высокой атомной концентрацией (прибл. 24%).

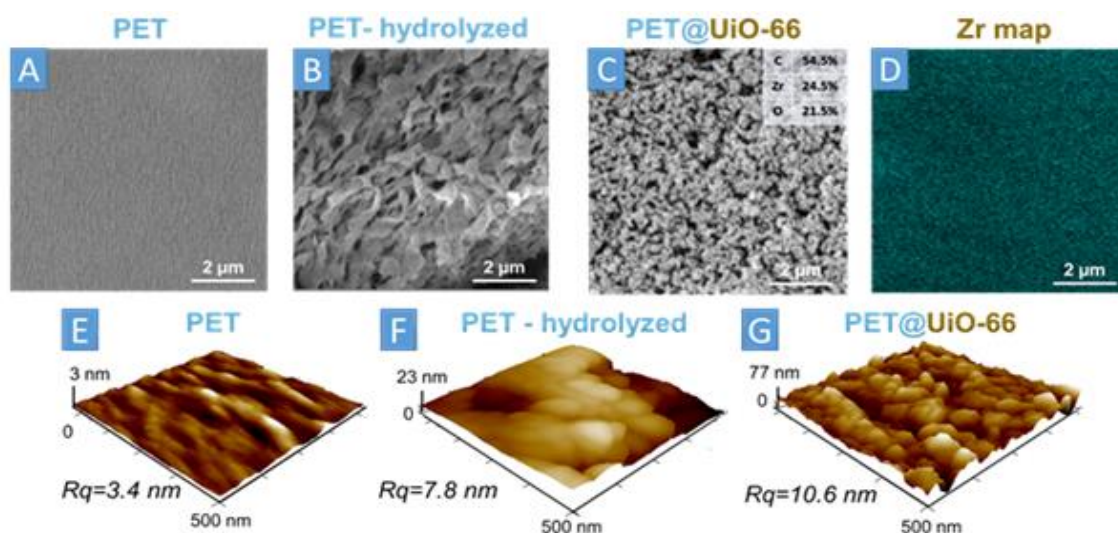


Рисунок 3. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): (А) PET; (Б) PET-Н; (В) PET@UiO-66; (Г) Карта распределения Zr по данным SEM-EDX PET@UiO-66; AFM изображения: (Е) PET; (Е) PET-Н; (Г) PET@UiO-66

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, но обладающих, однако, ярко выраженным токсическим действием.

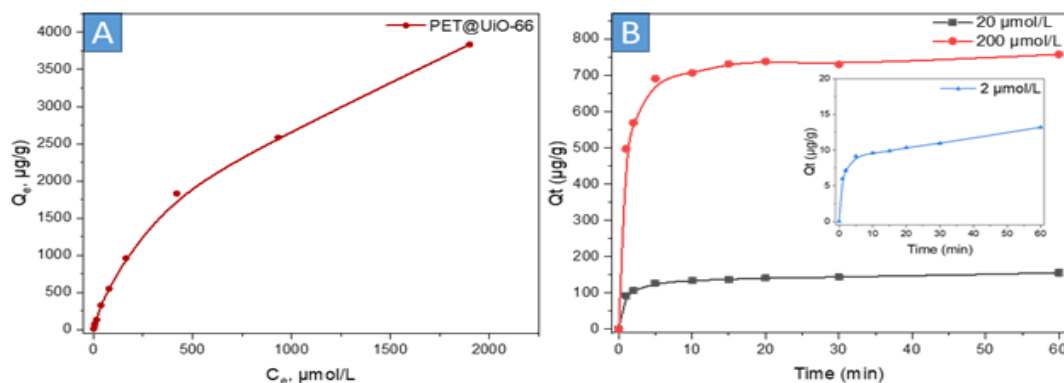


Рисунок 4. (А). Влияние начальной концентрации на адсорбцию имидаклоприда и (В) влияние времени контакта на адсорбцию различных концентраций имидаклоприда PET@UiO-66

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 4А). 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 4В. Резкое снижение концентрации имидаклоприда наблюдалось в первые 5 мин, затем следовал более медленный процесс достижения равновесия в течение 60 мин от начального времени контакта.

Таким образом была разработана метод роста металлоорганического каркаса UiO-66 с использованием вторичного полиэтилентерефталата в качестве носителя и прекурсора для дальнейшего удаления имидаклоприда из воды. Полученный материал был охарактеризован рядом микроскопических и спектроскопических методов, подтверждающих высокое содержание и гомогенное распределение UiO-66 по поверхности PET . Сорбент (PET@UiO-66) обладает значительными технологическими преимуществами по сравнению с обычными сорбентами: природосберегающим и дешевым приготовлением; высокой адсорбционной ёмкостью и скоростью адсорбции; стабильностью и пригодностью для вторичного использования; 100-кратной повышенной проницаемостью по сравнению с порошком UiO-66 ; а также применимостью в колонках с неподвижным слоем. Мы считаем, что предложенный дизайн и технологическая значимость станет основой для дальнейшего развития умной утилизации отходов для получения устойчивых функциональных материалов.

ГЛАВА 3 посвящена разработке метода получения каталитической системы на основе PET@UiO-66 и наночастиц серебра.

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

Разработанный метод получения PET@UiO-66 , равно как и уникальные свойства материала с точки зрения сорбционной емкости и проницаемости, позволили задуматься о его применении в качестве гетерогенных катализаторов. UiO-66 проявляет выраженные кислотные свойства благодаря наличию

Льюисовских центров на металлокластерах Zr. Тем не менее, известные каталитические реакции на поверхности UiO-66 отличаются низкой эффективностью, что делает необходимым внедрение в структуру материала дополнительных элементов, способных усиливать данные свойства. Для этих целей были выбраны наночастицы серебра, способные конвертировать энергию излучения в энергию, необходимую для преодоления активационного барьера при деградации пестицидов.

Нами разработан метод введения наночастиц в материал PET@UiO-66 через пропитку композита нитратом серебра с последующим восстановлением (Рисунок 5). Было получено 5 композитов с разным количеством введенного прекурсора (AgNO_3) от 5 до 100 масс.%.

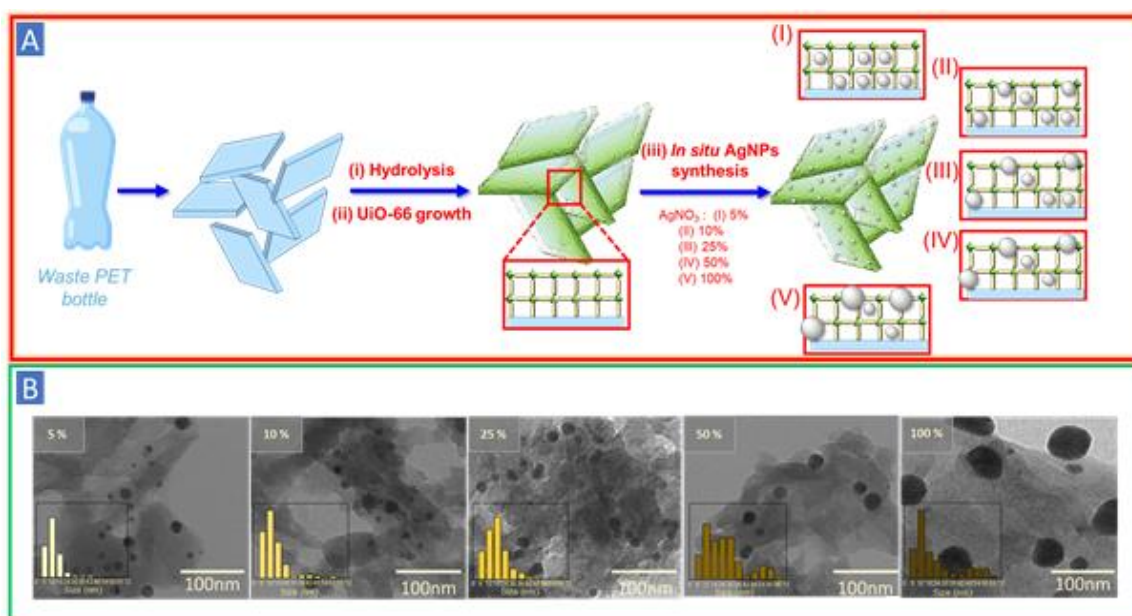


Рисунок 5. Схема синтеза UiO-66-Ag(5-100): (i) гидролиз PET, (ii) рост UiO-66 на поверхности PET, (iii) *in situ* синтез AgNPs; и 5 сценариев локализации AgNPs, (B) – ПЭМ-изображения и распределение AgNPs по размерам

Добавление большего количества серебра приводит не только к увеличению количества наночастиц (данные ICP-MS и TG), но и к увеличению их размеров. Для анализа распределения AgNPs по размеру были выполнены микроскопические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). 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 приводит к образованию AgNPs с двумя основными фракциями: ~12.5 нм и 5 нм (Рисунок 5А,В). Увеличение Ag до 10 масс. % приводит к появлению фракции AgNPs

большого размера >20 нм. Добавление 25 мг AgNO_3 приводит к образованию ~ 18.6 нм AgNPs с достаточно узким распределением по размерам, равномерно иммобилизованных на всей поверхности PET@UiO-66 . Дальнейшее увеличение количества AgNO_3 приводит в основном, к образованию двух фракций размером $\sim 12.8-30$ нм и 55 нм с негетогенным распределением.

3.1.1. Исследование фотокаталитической активности

Нанесение AgNPs на PET@UiO-66 приводит к существенному увеличению поглощения света в видимом регионе около 450 нм по сравнению с чистым PET@UiO-66 (Рисунок 6А). С использованием теоретических и экспериментальных методов нами доказано, что полученный композит обладает ярко выраженными плазмонными свойствами, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для дальнейшего применения.

Для нахождения баланса между доступностью пор, плазмонным усилением и минимизацией затрат, мы провели ряд экспериментов по разложению этилпараоксона как распространённого экотоксиканта с использованием $\text{PET@UiO-66-Ag(5-100)}$ в качестве катализатора и 455 нм светодиода в качестве источника света. Введение 5 масс. % Ag привело к резкому ухудшению доступности пор до 62 %, что может быть объяснено большим количеством малых (5-10 нм) AgNPs, занимающих объем пор и препятствующих хемосорбции этилпараоксона (Рисунок 5В). Увеличение количества больших фракций AgNPs привело к восстановлению доступности пор в воде до 85 % (Рисунок 6В, С, D). 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.

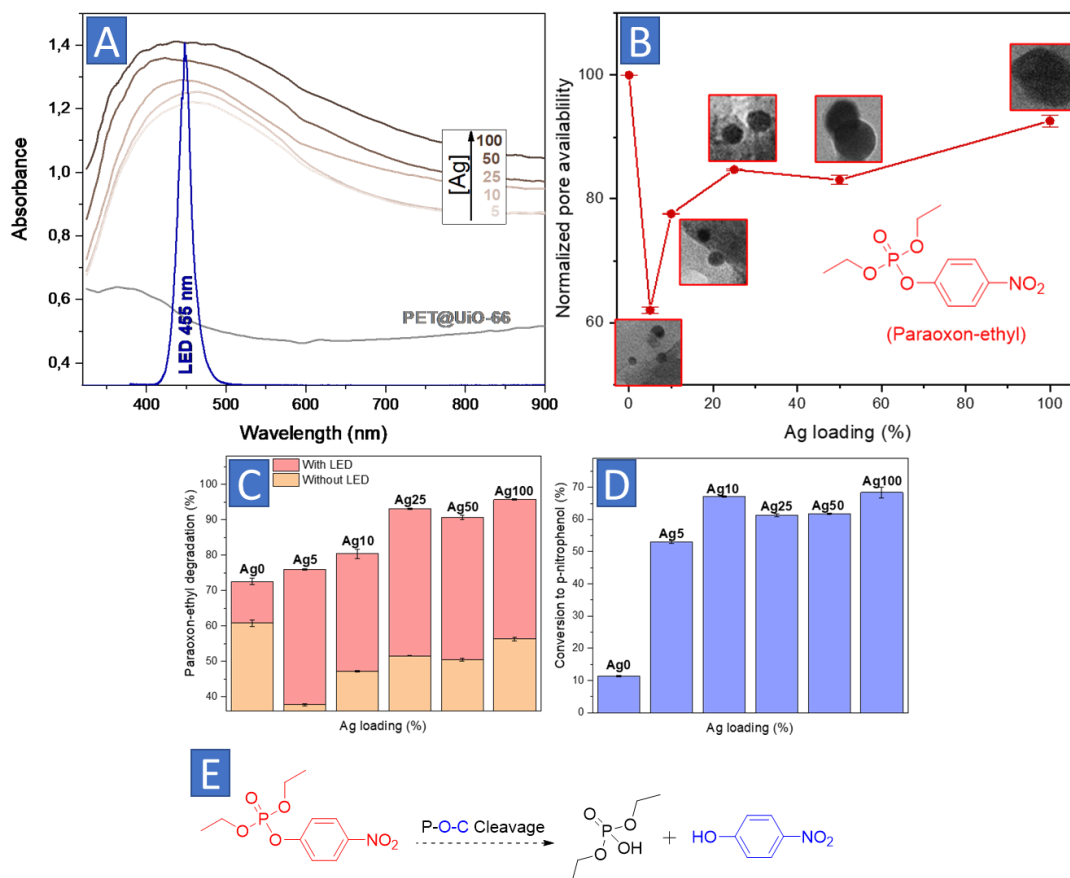


Рисунок 6. (A) УФ-Вид-спектр PET@UiO-66(Ag) и спектр излучения 455 нм светодиода (B) – доступность пор в PET@UiO-66(Ag) и ПЭМ-изображения (размер 60x60 нм²), (C), (D) – конверсия этилпараоксона в реакции разложения и концентрация п-нитрофенола на PET@UiO-66(Ag), (E) – Реакция разложения этилпараоксона

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

Нанесение AgNPs привело к появлению нового сигнала Ag(111) при 38.1°, что подтверждает образование AgNPs (Рисунок 7Б). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет выявить появление появления 1.33% Ag (Рисунок 7D), причем детальный анализ спектров показывает отсутствие оксидной фазы

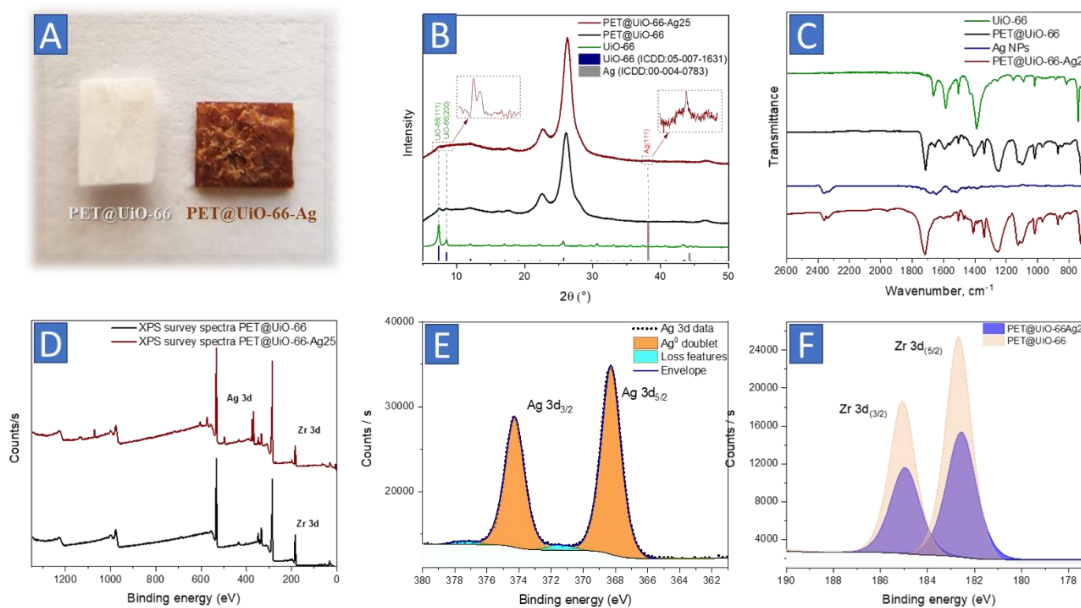


Рисунок 7. Структура и химический состав AgNPs, UiO-66, PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25: (A) – фотографии PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25; (B) – рентгенодифрактограммы; (C) – ИК-спектры; (D) – Обзорный РФЭС спектр PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25 (E) – РФЭС-спектр региона Ag 3d для PET@UiO-66-Ag25 (F) – РФЭС-спектр региона Zr 3d для PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25

3.2. Исследование процессов разложения параоксона

3.2.1. Кинетические закономерности.

Нами были исследовали кинетические закономерности синергетического разложения этилпараоксона с использованием PET@UiO-66-Ag25 в зависимости от времени освещения (от 0 минут до 180 минут) с использованием 455 нм светодиода (Рисунок 8А, В). При использовании гидролизованного PET и PET@UiO-66, происходит резкое снижение концентрации этилпараоксона в первые 5 минут после их контакта, что подтверждает роль доступности пор для хемосорбции этилпараоксона. В то время как гидролизованный PET способен только адсорбировать этилпараоксон без какого-либо разложения из-за отсутствия активных центров (Рисунок 8А, В), PET@UiO-66 проявляет умеренную активность. PET@UiO-66-Ag25 оказался чрезвычайно эффективным для синергетического разложения этилпараоксона – всего 1 час для 93 %-ного разложения. Для количественной оценки активности разложения также была использована кинетическая модель псевдопервого порядка, подходящая для обоих гетерогенных процессов: плазмонного разложения и гидролиза под действием UiO-66 (рисунок 8С).

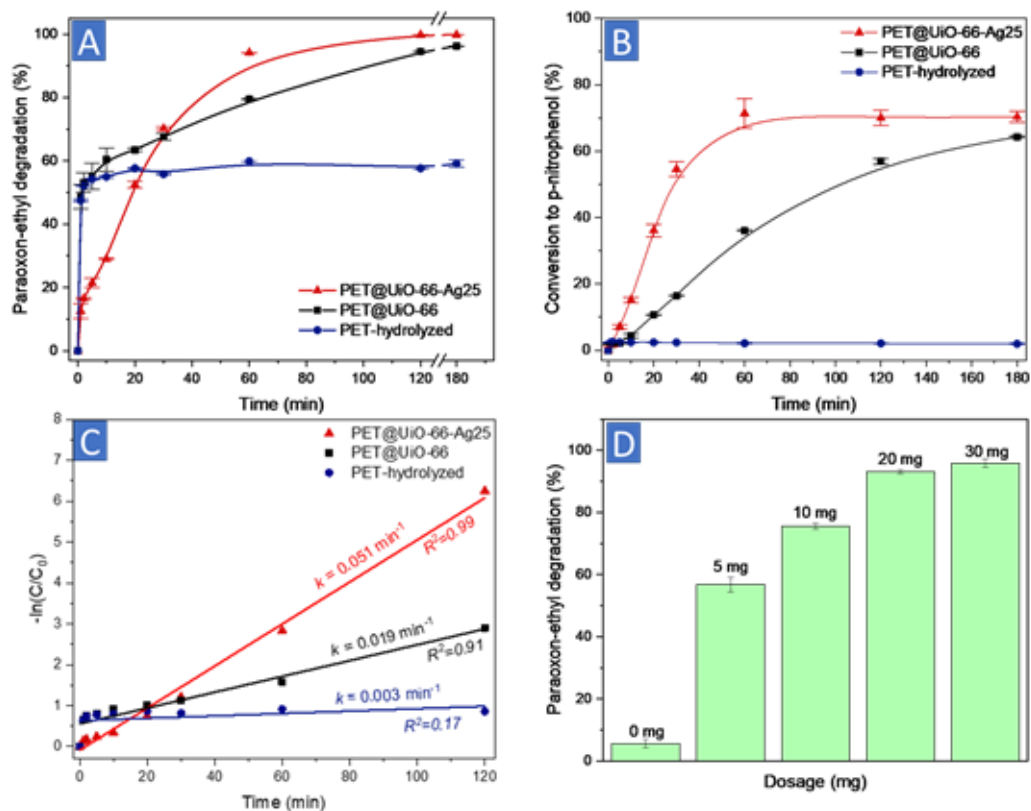


Рисунок 8. - (A) – Влияние времени контакта на разложение этилпараоксона при использовании гидролизованных пластинок PET, PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25 с освещением 455 нм светодионом; (B) – влияние времени контакта на конверсию этилпараоксона; (C) – кинетическая модель псевдопервого порядка; (D) – разложение этилпараоксона с использованием различной загрузки PET@UiO-66-Ag25

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

Использование ряда методов, включающих программируемую термодесорбцию аммиака, проведение модельных реакций (реакция Фишера), позволило предложить механизм процесса, протекающий через возбуждение интермедиата после самопроизвольной хемосорбции этилпараоксона на Льюисовских кислотных центрах, что объясняет синергетические каталитические эффекты (рисунок 9). Косвенно критическое влияние процессов возбуждения доказывает и изменение в ширине энергетической щели для UiO-66 после иммобилизации наночастиц серебра, определённое по графику Таука.

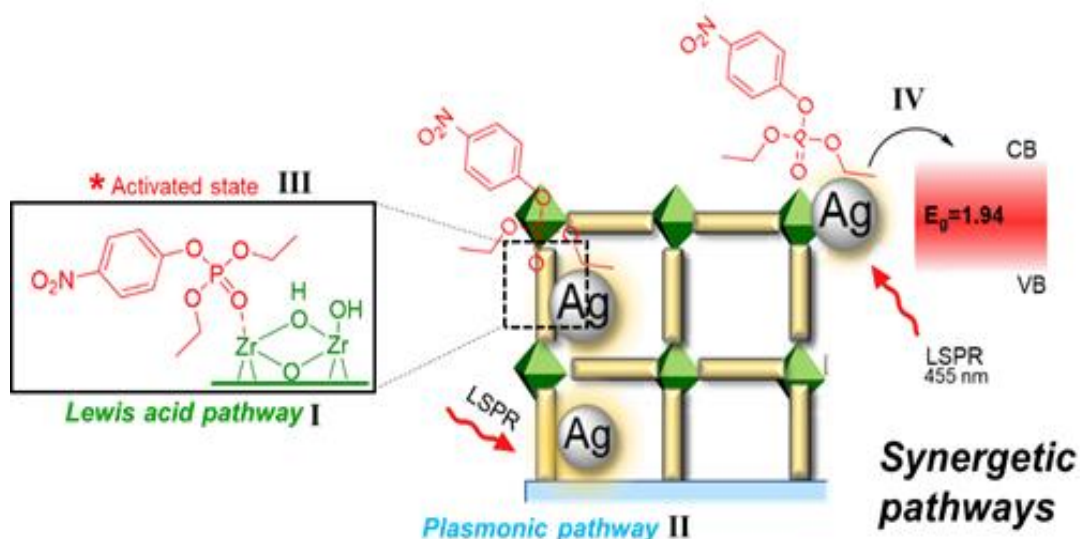


Рисунок 9. – Вероятный механизм синергетического разложения этилпараоксона с использованием PET@UiO-66-Ag25

Таким образом был подготовлен новый гибридный плазмонный материал из отходов PET для эффективного разложения этилпараоксона в водных средах с использованием видимого света. Контролируемое осаждение плазмонных AgNPs на PET@UiO-66 приводит к получению новых фотоактивных материалов, в которых AgNPs вероятно усиливают активность кислоты Льюиса UiO-66.

ГЛАВА 4 посвящена разработке метода роста гомохирального металл-органического каркаса AlaZnCl на поверхности мезопористого золота для создания энантиоселективной иерархической структуры и применения данного композита

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 в качестве темплатов, с последующим электрохимическим осаждением золота. 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

Для последующего роста MOF (AlaZnCl) на мезопористых золотых пленках, их поверхность подвергалась модификации с использованием 4-карбокситолуидиазоний тозилата для создания “якорных” групп для адсорбции

Zn^{2+} и образования пористой структуры. Для формирования MOF был использован модифицированный метод осаждения кристаллитов каркаса из маточной жидкости в атмосфере, насыщенной парами растворителя (рисунок 10). Таким образом были получены два типа хиральных материалов на основе HMOF с (L-AlaZnCl и D-AlaZnCl).

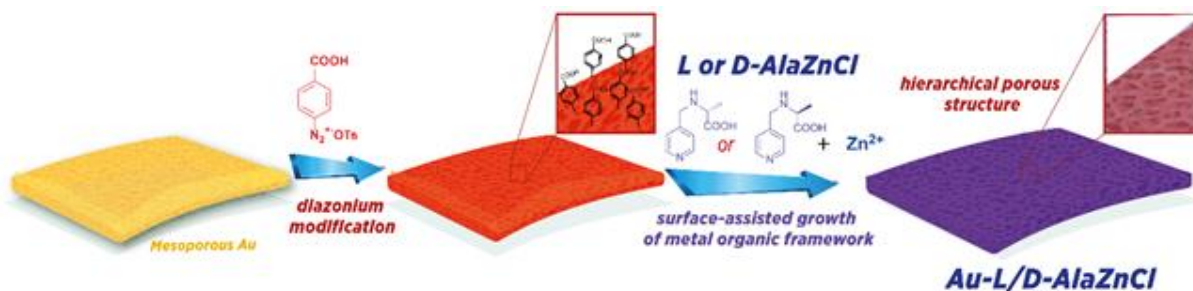


Рисунок 10. Схематическое изображение получения иерархической пористой пленки Au-AlaZnCl

Морфология полученных Au-L/D-AlaZnCl исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 11). Изображения СЭМ поверхности золотой пленки показали гомогенное распределение мезопор с диаметром 26.2 нм. После роста AlaZnCl, морфология поверхности значительно изменилась, и начальная структура покрывалась нанопористым HMOF при сохранении мезопористой структуры золота.

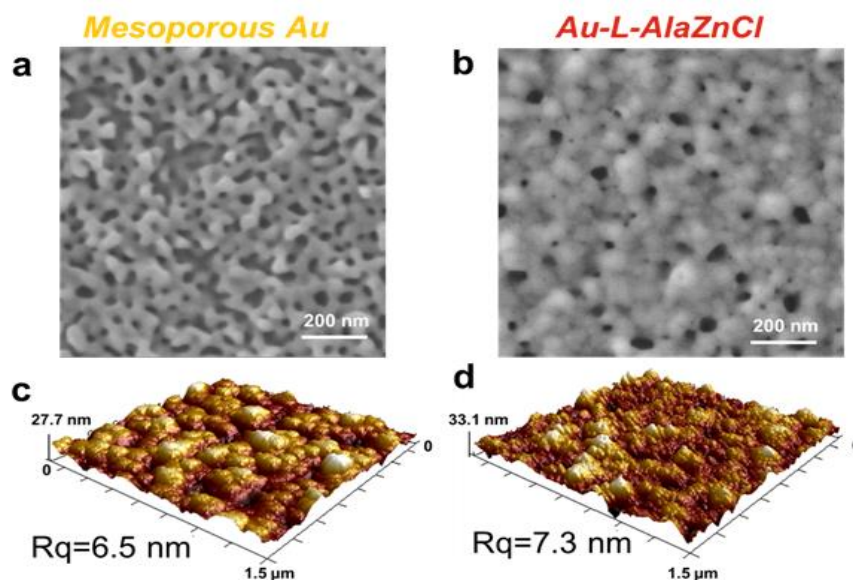


Рисунок 11 - (a,b)- SEM изображения (c,d)-AFM изображения пленок Au, Au-AlaZnCl

Кристалличность AlaZnCl исследовалась с помощью рентгеновской дифракции (XRD) (Рисунок 12). XRD пики на 5.8, 11.6, 17.3 и 18.3 указывают на наличие пленки AlaZnCl на поверхности, подтверждающего образование слоя

MOF с высокой кристалличностью. Наличие пиков Zn на XPS дополнительно подтверждает образование MOFs. Полученные Au и Au-L/D-AlaZnCl плёнки исследовались с помощью Рамановской спектроскопии (785 нм) (рисунок 12), подтверждающей появление связей, характерных для AlaZnCl. Комбинация результатов микроскопии и спектроскопии подтверждает рост L/D-AlaZnCl пленки на поверхности мезопористого золота с образованием иерархически пористой структуры.

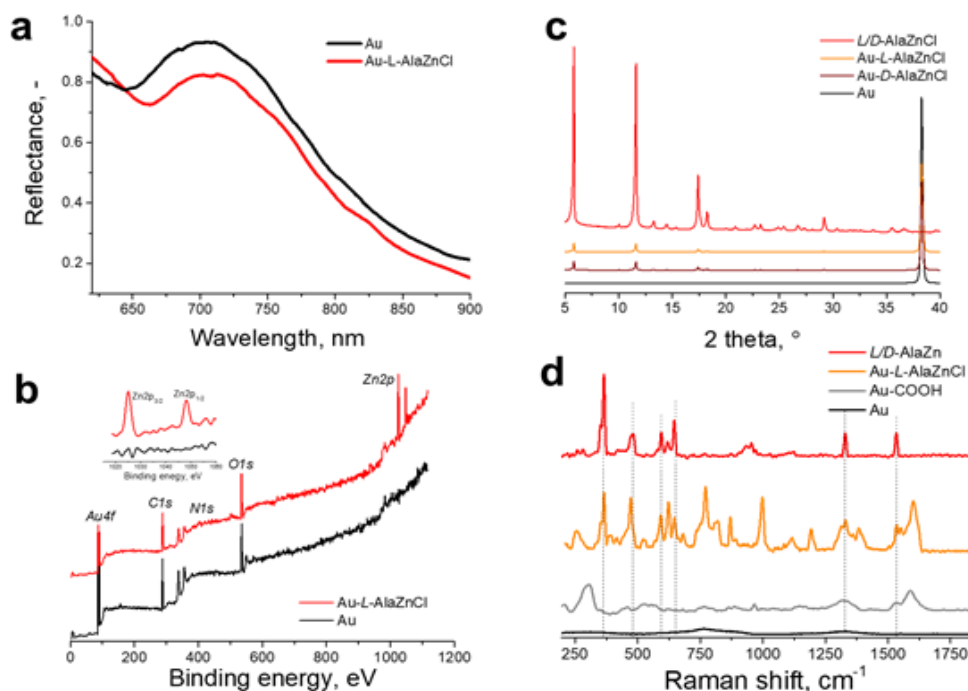


Рисунок 12. - Исследование структуры мезопористых пленок Au и пористых Au-L-AlaZnCl: (a) оптические спектры отражения, (b) XPS-спектры (вставка: область Zn 2p), (c) Рентгенодифрактограммы, (d) SERS-спектры Au, Au-COOH, Au-L-AlaZnCl и L / D-AlaZnCl (порошок).

4.2. Селективное определение энантиомеров псевдоэфедрина (PE)

Далее мы протестировали синтезированный гибридный материал Au-L/D-AlaZnCl для определения энантиомеров PE. Композиты 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 была определена для (-)-PE (Рисунок 13). В то время как для Au-D-AlaZnCl не наблюдался захват (+)-PE, даже при относительно высокой концентрации 10^{-6} M

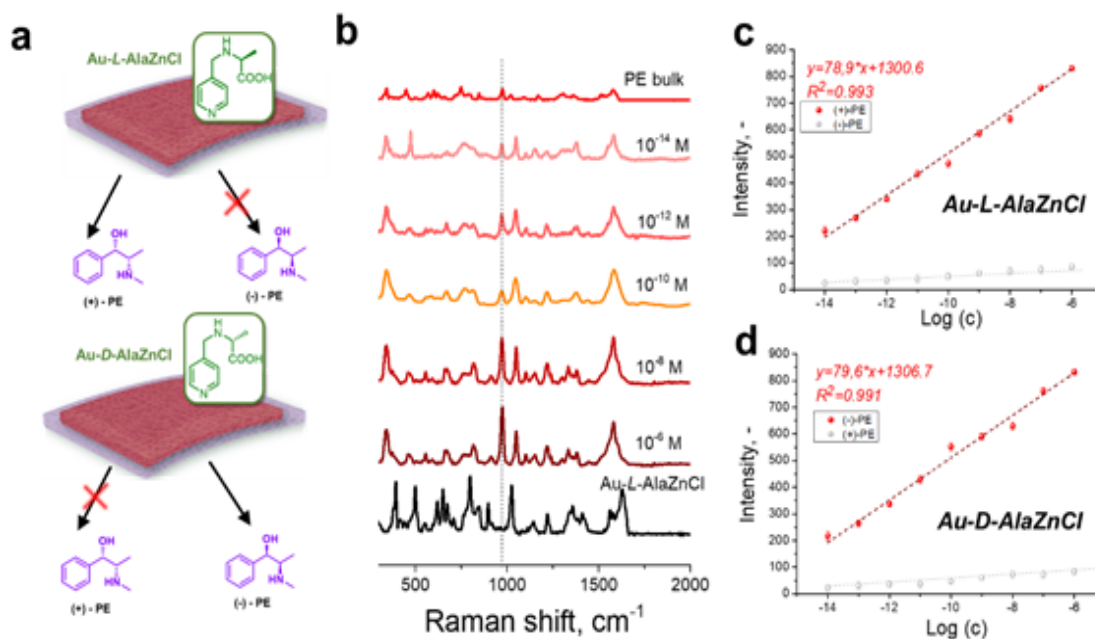


Рисунок 13. - SERS анализ: (а) схема распознавания энантимеров PE и (б) соответствующие SERS спектры Au-L-AlaZnCl до и после захвата (+) - PE (из растворов с различными концентрациями); (в), (г) - зависимости характерной интенсивности пика PE (972 см⁻¹) от его концентрации после селективного захвата субстратами Au-L-AlaZnCl и Au-D-AlaZnCl и последующих SERS измерений.

При анализе реальных образцов, содержащих PE, наличие биоматрицы является основным препятствием для обнаружения с помощью SERS. Мы сравнили способность Au-L-AlaZnCl детектировать (+)-PE (10⁻⁸M), в смесях с бычьим сывороточным альбумином (BSA) в качестве упрощенной биоматрицы (рисунок 14). 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 сыворотке крови человека. После выдерживания Au-L-AlaZnCl с 10⁻⁸ M раствором (+)-PE в разбавленной сыворотке крови, полученные SERS спектры были почти идентичны спектрам комбинационного рассеяния псевдоэфедрина, что подтверждает функциональность иерархически пористой структуры.

Таким образом, используя сочетание свойств мезопористой пленки Au и поверхностного гомохирального MOF, мы разработали новый сенсор для мониторинга энантимеров 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.

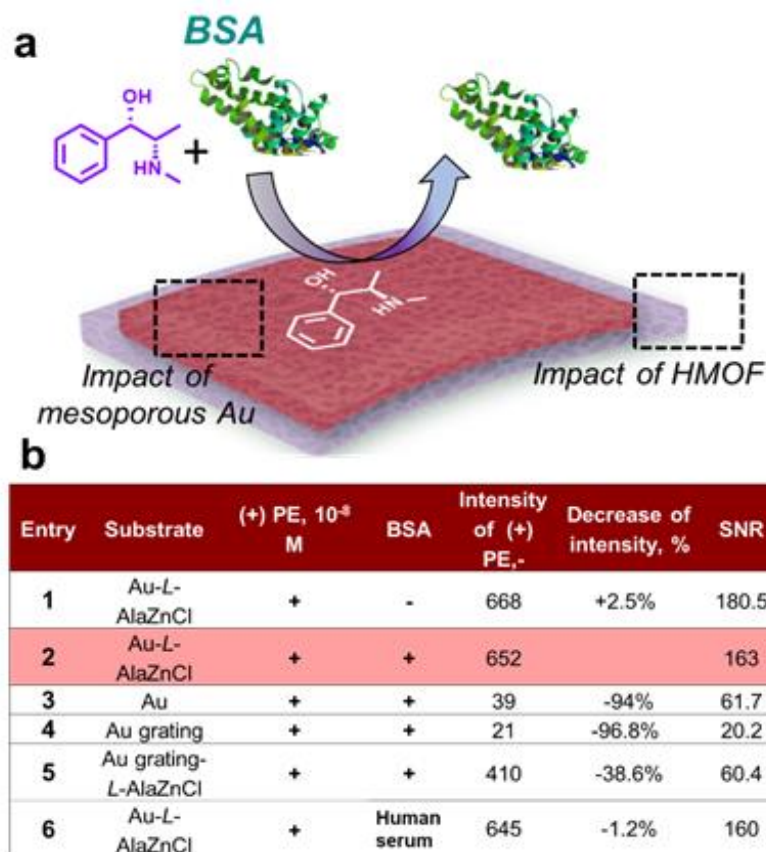


Рисунок 14. SERS анализ - разделение молекул на иерархической пористой пленке: (а) схема взаимодействия поверхностной иерархической пленки Au-AlaZnCl с молекулами аналита, (б) контрольные эксперименты для выяснения роли компонентов сенсора Au-AlaZnCl

В главе 5 представлено описание экспериментальных процедур, физико-химических методов анализа и методология расчетов.

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.

Основное содержание диссертации представлено в работах

Статьи в Международных базах данных Scopus и Web of Science:

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

2. **O. Semyonov** Enantioselective SERS sensing of pseudoephedrine in blood plasma biomatrix by hierarchical mesoporous Au films coated with a homochiral MOF / O.A. Guselnikova, H. Lim, J. Na, M. Eguchi, H. Kim, R. Elashnikov, P.S. Postnikov, V. Svorcik, **O. Semyonov**, E.V. Milyutina, O. Lyutakov, Y. Yamauchi // Biosensors and Bioelectronics. 2021. Vol. 180, Article number 113109. p. 1-11.

3. **O. Semyonov** Smart recycling of PET to sorbents for insecticides through in situ MOF growth / **O. Semyonov**, S. Chaemchuen, A.A. Ivanov, F. Verpoort, Z. Kolska, M.S. Syrtanov, V. Svorcik, M.S. Yusubov, O. Lyutakov, O.A. Guselnikova, P.S. Postnikov // Applied Materials Today. 2021. Vol. 22, Article number 100910. pp. 1-9.

4. **O.V. Semyonov** Progress on Catalyst Development for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol / S. Chaemchuen, **O.V. Semyonov**, J. Dingemans, W. Xu, S. Zhuiykov, A. Khan, F. Verpoort // Chemistry Africa. 2019. Vol. 2 №4. pp. 533-549.

Тезисы докладов на конференции:

1. **Семёнов О.В.** Плазмонная активация в деградации пестицидов: новые композитные катализаторы на основе отходов ПЭТ / Д.А. Коголев, **О.В. Семёнов**, П.С. Постников, О.А. Гусельникова // Органические и гибридные наноматериалы: VIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных, Иваново, 1-4 Июля 2021. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021 - С. 137-140

2. **Семёнов О.В.** Исследование каталитической активности материала MOF-5 на PET в непрерывном процессе / Д.А. Коголев, **О.В. Семёнов** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - С. 196-197

3. **Семёнов О.В.** Введение метал-органических каркасов в структуру пьезо-полимеров как путь к получению новых гибридных пьезоматериалов / Р.О. Гуляев, **О.В. Семенов**, О.А. Гусельникова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 17-20 Мая 2021.- Томск: ТПУ, 2021- С.328

4. **Семёнов О.В.** Циклоприсоединение углекислого газа при комнатной температуре и в отсутствие растворителя / **О.В. Семенов**, О.А. Гусельникова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - С. 372-373

5. **Семёнов О.В.** Отходы полиэтилентерефталата для получения сорбентов / **О.В. Семёнов**, М.С. Юсубов, П.С. Постников // Кирпичниковские чтения. Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: сборник тезисов докладов XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов, Казань, 29.03-02.04. 2021. - Казань: КНИТУ, 2021 - С. 372-373

6. **Семёнов О.В.** Использование отходов PET, одновременно в качестве источника и подложки, для получения MOFs на PET / **О.В. Семёнов** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 661-662

7. **Семёнов О.В.** Металлорганические каркасы на PET в качестве катализатора в реакции Кнёвенагеля / Д.А. Коголев, **О.В. Семёнов** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 194-195

8. **Семёнов О.** Синтез новых металлорганических координационных полимеров, содержащих в структуре лиганда поливалентный иод / **О. Семёнов**, С. Чамчуен // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 204-205

9. **Семёнов О.** Синтез мономеров для металлорганических каркасных структур из отходов полиэтилентерефталата / А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, **О. Семёнов** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 554-555