

На правах рукописи

А.Пор

ПОРЫВАЕВ Артем Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН).

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор РАН, врио директора МТЦ СО РАН
Федин Матвей Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заместитель директора по научной работе

Новиков Валентин Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора по научной работе

Пискунов Александр Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «2» июня 2021 г. в 10.00 час.

на заседании диссертационного совета Д 003.051.01

на базе ИНХ СО РАН

по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «08» апреля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металл-органические каркасы (МОК), также известные как металл-органические координационные полимеры (МОКП) – перспективный класс пористых материалов, демонстрирующий большой потенциал для применения в промышленности. Благодаря уникальной совокупности таких характеристик, как большая удельная площадь поверхности, химическая и термическая стабильность, значительное количество возможных топологий пористой системы и разнообразие функциональных групп для тонкой настройки поверхности, данные материалы перспективны для разделения сложных смесей, хранения газов, катализа, доставки лекарственных препаратов и т.д.

Одним из наиболее стабильных и перспективных МОКП, активно изучаемых и применяемых в настоящее время, является цеолитоподобный имидазолатный каркас ZIF-8. Структура данного каркаса представляет собой достаточно большие полости (~11.6 Å), разделенные небольшими окнами (формальная апертура ~3.6 Å). Следует отметить, что данные окна являются гибкими и способны менять апертуру под воздействием различных внешних стимулов, что можно использовать для эффективного разделения близких по размеру молекул. Данный материал сочетает в себе простоту синтеза, уникальные сорбционные параметры и структурную гибкость каркаса, и, как следствие, находит применение для решения указанных выше задач.

В настоящий момент “узким горлом” для развития способов применения ZIF-8 является понимание свойств материала на нанометровом масштабе, а именно характеристик окон и полостей каркаса. Свойства данных элементов являются определяющими для скорости диффузии каждого из разделяемых веществ и емкости данного материала при адсорбции различных молекул. Более того, открытым вопросом остается поведение структурных элементов ZIF-8 в широком диапазоне температур и давлений, которые подразумевает эксплуатация данного материала.

Таким образом, свойства структурных элементов МОКП и их зависимость от внешних стимулов являются определяющими для дальнейшего развития и применения металл-органических каркасов. Именно на исследовании свойств МОКП на нанометровом масштабе и их взаимосвязи с макроскопическими свойствами материала сосредоточена работа соискателя.

Основными подходами для исследования МОКП являются методы рентгеновской дифракции и сорбции. К сожалению, данные методы в основном позволяют извлечь информацию о материале на макроуровне и сделать только примерные выводы о свойствах полостей каркаса и поведении молекул гостя в них. В связи с этим, в литературе отсутствует однозначный ответ на вопрос о размере окон полостей ZIF-8, а только лишь косвенные и разнородные данные. В свете вышесказанного, можно отметить, что глубокого понимания

физико-химических основ сорбционных и молекулярно просеивающих свойств МОКП ZIF-8 до сих пор не достигнуто. За прошедшую декаду значительное развитие получили методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии инфракрасного диапазона (ИК-спектроскопия) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования свойств МОКП. Тем не менее, свойства окон и полостей ZIF-8, а также поведение молекул гостя в них, остаются малоизученными, тогда как постоянное увеличение числа новых приложений ZIF-8 требует развития новых и информативных спектроскопических методов.

Степень разработанности темы исследования. Данная диссертационная работа посвящена развитию методов спектроскопии ЭПР с использованием спиновых зондов для исследования ZIF-8 на нанометровом масштабе и установлению взаимосвязи полученной информации с макроскопическими свойствами материала. Несмотря на то, что ZIF-8 исследуется более 10 лет, а метод ЭПР спектроскопии спиновых зондов широко используется для исследования свойств объектов на нанометровом масштабе в течение нескольких десятилетий, можно обнаружить практически полное отсутствие работ, посвященных применению данного типа спектроскопии для изучения структуры и свойств ZIF-8. Метод стационарного ЭПР в основном применялся для исследования структурных перестроек, сорбции, катализа и фотоиндуцированных процессов в МОКП. Основным способом введения спиновых зондов было либо допирование структуры МОКП, либо пост-синтетическая сорбция парамагнитных молекул. Применение импульсной ЭПР спектроскопии для исследования структуры и свойств МОКП позволило извлечь информацию как о структуре микроокружения спинового зонда, так и о сорбции диамагнитных молекул, непосредственно взаимодействующих с парамагнитным сайтом.

С другой стороны, метод спиновых зондов на основе нитроксильных радикалов зарекомендовал себя в качестве информативного подхода для исследования различных параметров среды, таких как микровязкость, полярность, структурная жесткость и наноструктурируемость.

Высокая информативность метода спиновых зондов позволяет применить их для исследования процессов структурирования молекул гостя в полостях каркаса, а также исследования структуры МОКП при воздействии внешних стимулов. Однако отсутствие способов инкапсулирования спинового зонда в полости МОКП указывает на необходимость их разработки и, как следствие, развития методологии исследования полученных материалов.

Цели работы:

1. Разработка универсального подхода для исследования структуры окон и полостей ZIF-8 при воздействии внешних стимулов с использованием спиновых зондов и методов ЭПР спектроскопии.

2. Выявление взаимосвязи между данными, обнаруженными с использованием разработанной методологии, и макроскопическими свойствами ZIF-8 для повышения функциональности данного материала.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Изучение чувствительности инкапсулированного нитроксильного спинового зонда в исследованиях проницаемости окон и полостей ZIF-8 методами стационарной ЭПР спектроскопии.
2. Изучение методами ЭПР спинового зонда эффективной апертуры окон полостей МОКП ZIF-8 в широком диапазоне температур для разработки метода селективного разделения смеси ксилолов.
3. Изучение методом инкапсулированного спинового зонда процессов аморфизации МОКП ZIF-8 в присутствии различных молекул гостя при воздействии механического давления.
4. Изучение организации молекул растворителя в полостях ZIF-8 с помощью инкапсулированного β -фосфорилированного нитроксильного радикала методами стационарной ЭПР спектроскопии.

Научная новизна. В данной работе разработан способ получения МОКП ZIF-8 со спиновым зондом, захваченным полостью каркаса – инкапсулированным спиновым зондом. Впервые показана применимость метода спиновых зондов для исследования относительных скоростей диффузии различных органических молекул внутрь каркаса. Впервые изучена температурная зависимость апертуры окон полостей ZIF-8 в широком диапазоне температур $T \sim 25-90$ °C. На основании полученных данных об эффективной апертуре окон полости разработан новый метод эффективного разделения смеси изомеров ксилола. Развита ЭПР инкапсулированного спинового зонда для исследования процессов аморфизации структуры ZIF-8 при воздействии внешнего механического давления, и впервые определены и исследованы пути стабилизации структуры ZIF-8 при введении молекул гостя различной природы. В результате разработан эффективный способ стабилизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Впервые выполнено инкапсулирование β -фосфорилированного нитроксильного радикала в полости ZIF-8 и экспериментально охарактеризована полярность полостей каркаса. Наконец, впервые изучена структурная организация молекул растворителя в полостях ZIF-8.

Теоретическая и практическая значимость. Комплексно изучена эффективная апертура окон полостей ZIF-8 в широком диапазоне температур. На основании полученных данных разработан способ разделения индустриально значимой смеси изомеров ксилола. Изучен процесс аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Исследовано влияние молекул гостя с различными диффузионными параметрами на стабилизацию структуры

ZIF-8 при воздействии внешнего давления. Обнаружены различные пути стабилизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления, на основании чего предложен эффективный способ стабилизации структуры ZIF-8, актуального для дальнейшего промышленного применения материала. Изучен процесс организации молекул растворителя в полостях МОКП ZIF-8.

Методология и методы диссертационного исследования. Основным фундаментальным требованием применимости метода ЭПР является необходимость наличия в системе парамагнитных центров (молекул, ионов). Поскольку большинство МОКП являются диамагнитными, они не могут быть напрямую исследованы методами ЭПР спектроскопии, и для их исследования необходимо введение парамагнитных центров (допирование парамагнитными металлами) или отдельных молекул - спиновых зондов. Применение метода спиновых зондов имеет ряд преимуществ, таких как высокая чувствительность и информативность, но также есть и недостатки. В частности, введение большого количества спинового зонда может приводить к возникновению дефектов в металл-органическом каркасе. Напротив, введение достаточно малых количеств парамагнитного зонда позволяет исследовать каркас в невозмущенном виде. Другим важным моментом является использование различных подходов для введения спинового зонда: (i) введение парамагнитных структурных элементов в процессе синтеза МОКП – парамагнитных ионов в узлах каркаса и парамагнитных органических линкеров; (ii) пост-синтетическая сорбция парамагнитных спиновых зондов; (iii) инкапсулирование спинового зонда в структуру МОКП в процессе синтеза. При введении структурных элементов в процессе синтеза (i) остается открытым вопрос: наблюдаемое поведение микроокружения спинового зонда характерно лишь для парамагнитного элемента каркаса или для всех элементов? Использование постсинтетической сорбции спинового зонда (ii) позволяет исследовать локальное окружение зонда и процессы самоорганизации, происходящие в МОКП, но имеет ряд сложностей при погружении каркаса в растворитель вследствие вымывания зонда. Применение же метода инкапсулированного зонда (iii) имеет ограничения с точки зрения топологии МОКП, т.к. материал должен содержать большие полости и относительно маленькие окна (ZIF-8 и другие МОКП со схожей топологией). С другой стороны, применение данного метода позволяет изучить как локальное окружение спинового зонда, так и эффекты самоорганизации, происходящие в МОКП, в том числе и для процессов, протекающих в растворителях. Более того, применение данного метода для исследования пористых материалов позволяет разделить сорбцию на внешней и внутренней поверхности материала.

Таким образом, применение метода спиновых зондов для исследования МОКП является оправданным, а использование метода ЭПР в сочетании с инкапсулированным спиновым зондом является наиболее оптимальным для исследования ZIF-8 в присутствии растворителя.

На защиту выносятся:

- способ введения спинового зонда (нитроксильного радикала) в структуру металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 путем инкапсулирования в полости в процессе самосборки;
- способ применения стационарной ЭПР спектроскопии к ZIF-8 с инкапсулированным радикалом, позволяющий изучать диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей ZIF-8;
- метод исследования свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и стационарной ЭПР спектроскопии;
- способ количественного исследования процессов аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления методом ЭПР с использованием инкапсулированных спиновых зондов;
- эффект влияния молекул гостя на степень аморфизации МОКП ZIF-8 под давлением.

Личный вклад автора. Синтез металл-органических каркасов, использованных в работе, подготовка всех использованных в работе образцов, а также их исследование методами ЭПР спектроскопии были выполнены автором. Автор принимал участие в постановке цели и разработке плана исследования, в анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: The III International Conference "Spinphysics, spinchemistry and spin technology, SPCT-2018, (Новосибирск, 2018); The 9th International workshop on Organic Electronics, ORGEL-2019, (Новосибирск, 2019); V школа-конференция молодых ученых, ICFM-2019, (Новосибирск, 2019); 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, EuroMOF-2019, (Париж, Франция, 2019); The 13th Japanese-Russian Workshop, Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, (Авадзи, Япония, 2019).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 2 статьях в международных рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в системе цитирования Web of Science, а также были представлены в 7 тезисах докладов международных и всероссийских научных конференций.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных

различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов для мирового научного сообщества.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 261 наименований. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 9 таблиц.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН) в соответствии с программой фундаментальных научных исследований МТЦ СО РАН по приоритетному направлению V.44. Фундаментальные основы химии: V.44.1. Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов и проект V.44.1.8. (0267-2019-0004) "Применение магнитно-резонансных, оптических и масс-спектрометрических методов для исследования физико-химических процессов в конденсированных средах". Работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-29-04013 и грант №19-43-543030). Результаты исследования были отмечены стипендией правительства РФ (2019 г.) и стипендией им. М. В. Остроградского Посольства Франции в России (2020 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована научная новизна работы, обозначены ее теоретическая и практическая значимость, определены цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору, в котором рассмотрено текущее состояние исследований структуры, свойств металл-органических координационных полимеров, а также их способов синтеза. Далее описаны основы метода стационарной ЭПР спектроскопии, объяснены способы анализа экспериментальных данных, получаемых с помощью спиновых зондов. Затем рассмотрены особенности введения спиновых зондов в структуру металл-органических каркасов. В последней части первой главы обсуждается применение методов стационарной ЭПР спектроскопии для исследования металл-органических каркасов.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть диссертации, в которой описаны методики синтеза исследуемого металл-органического каркаса ZIF-8 с инкапсулированными спиновыми зондами. Представлены использованные спиновые зонды, обсуждены методики приготовления образцов и детали экспериментального оборудования.

В **третьей главе** описан новый способ введения спинового зонда в структуру МОКП ZIF-8. Показано, что инкапсулированный спиновый зонд обладает значительной чувствительностью к кислороду. Детально рассмотрен процесс вытеснения воздуха из полостей каркаса при сорбции молекул гостя. Продемонстрировано, что сочетание инкапсулированного спинового зонда и стационарной ЭПР спектроскопии позволяет изучать диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей ZIF-8. Определены эффективные апертуры окон полости МОКП ZIF-8 в диапазоне температур 25-90 °С методом стационарной ЭПР спектроскопии. На основании полученных данных описан способ жидкофазного разделения *n*-, *m*- и *o*-ксилолов с высокой эффективностью (92-95 %) в диапазоне температур 25-60 °С.

Получение ZIF-8 с инкапсулированным спиновым зондом

Для исследования МОКП ZIF-8 разработан способ введения нитроксильного радикала в полости каркаса. Впервые было предложено добавлять нитроксильный радикал к реакционной смеси в процессе самосборки МОКП ZIF-8 (рис. 1). Применение данного подхода позволяет получить радикал, инкапсулированный в полость каркаса (нитроксильный радикал@ZIF-8).

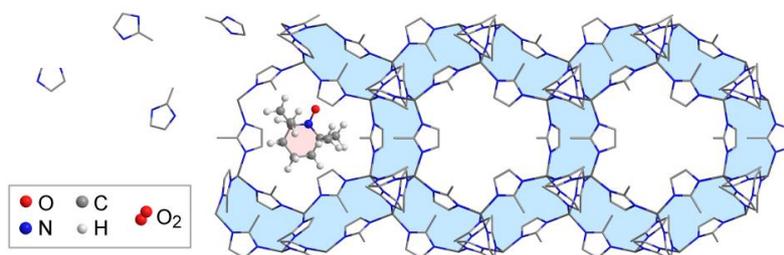


Рис. 1. Встраивание нитроксильного радикала TEMPO в полость ZIF-8 в процессе синтеза каркаса.

Применение TEMPO@ZIF-8 для исследования диффузии внутрь полостей МОКП ZIF-8

Было обнаружено, что TEMPO@ZIF-8 является подходящим объектом для изучения процессов проникновения молекул гостя внутрь полостей ZIF-8 с помощью методов стационарной ЭПР спектроскопии. В основе данного подхода лежит высокая чувствительность нитроксильного радикала в полости МОКП к присутствию/отсутствию атмосферного воздуха. На рис. 2 приведены спектры TEMPO@ZIF-8, вакуумированные (-O₂) и открытые на воздух (+O₂). Можно заметить, что они резко отличаются, поскольку парамагнитный триплетный кислород из воздуха приводит к сильному уширению линий ЭПР. Уширение происходит вследствие диполь-дипольных взаимодействий, модулированных молекулярной подвижностью кислорода. Наблюдаемый эффект имеет большое значение для исследования процессов

диффузии внутрь МОКП, поскольку диамагнитные гостевые молекулы при сорбции в каркас способны замещать и удалять кислород из пор ZIF-8, а, следовательно, приводить к значительному изменению формы линии ЭПР спектра (рис. 2). В качестве иллюстрации данного эффекта на рис. 2 показан спектр TEMPO@ZIF-8, пропитанного бензолом (+C₆H₆). Как можно заметить, заполнение полостей бензолом приводит к значительному сужению линий ЭПР спектра.

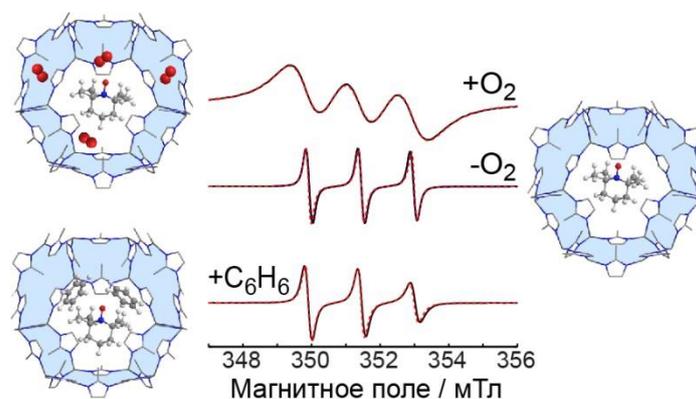


Рис. 2. Стационарные спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре для образца TEMPO@ZIF-8: открытого на воздух (+O₂), вакуумированного (-O₂), пропитанного бензолом в присутствии воздуха (+C₆H₆). Результат моделирования показан красной пунктирной линией.

Более того, информация, получаемая с помощью стационарной ЭПР спектроскопии для образца TEMPO@ZIF-8, не ограничивается только выводами о проницаемости окон полости ZIF-8. Разрабатываемый метод инкапсулированного спинового зонда можно применить для исследования кинетических закономерностей проникновения молекул гостя внутрь частиц МОКП ZIF-8. Можно выделить спектры ЭПР, соответствующие начальному и конечному состоянию, а именно “сухому” образцу (в полостях присутствует только воздух, обозначен ранее как “+O₂”) и “пропитанному” образцу (в полостях присутствуют только молекулы растворителя, например, для бензола такой спектр был обозначен как “+C₆H₆”). Примеры спектров “сухого” и “пропитанного” TEMPO@ZIF-8 показаны на рис. 2. Однако временная эволюция спектра ЭПР после добавления растворителя к «сухому» TEMPO@ZIF-8 может занимать достаточно продолжительное время, а, следовательно, может быть легко отслежена с временным разрешением в несколько минут методами стационарной ЭПР спектроскопии. Применение данного подхода для *n*-ксилола продемонстрировано на рис. 3(а). Можно показать, что все спектры ЭПР, полученные в промежуточных ситуациях $I(t)$, могут быть описаны как линейная комбинация двух предельных случаев (“сухой” при времени диффузии $t = 0$ и “пропитанный” при $t = \infty$). Таким образом, $I(t) = (1-\alpha) \cdot I(t=0) + \alpha \cdot I(t=\infty)$, где α - степень перехода «сухого» в «пропитанное» растворителем состояние, а функция $I(t)$ характеризует кинетику проникновения растворителя внутрь МОКП. Используя данный подход, могут быть построены сравнительные профили проникновения различных молекул внутрь МОКП (рис. 3(б)).

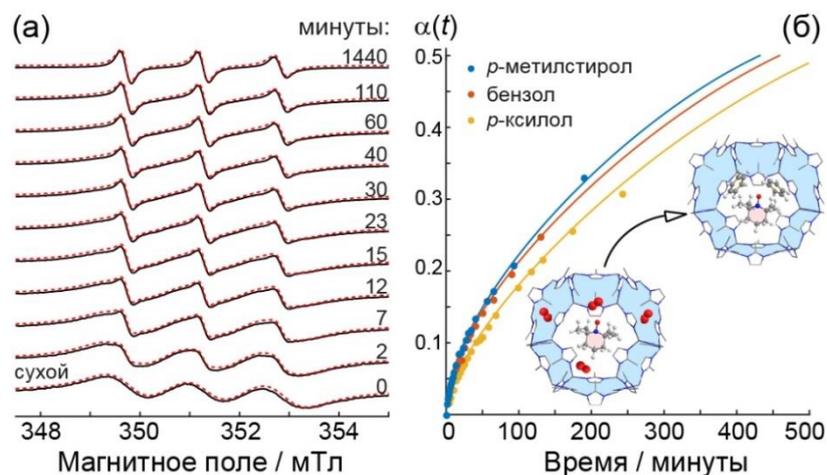


Рис. 3. (а) Стационарные спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре в зависимости от времени после добавления *n*-ксилола к “сухому” TEMPO@ZIF-8. Пунктирные красные линии показывают результат моделирования. (б) Кинетические кривые $\alpha(t)$ заполнения полостей ZIF-8 различными растворителями (указаны на рисунке) при комнатной температуре. Цветные линии приведены для удобства восприятия.

Разработанный подход к исследованию диффузии внутрь МОКП был применен для решения важной прикладной задачи по разделению изомерных ксилолов. На рис. 4(а) показаны спектры ЭПР, измеренные при комнатной температуре для образцов TEMPO@ZIF-8 после длительной пропитки (от 1 до 4 дней) каждым из трех изомеров ксилола.

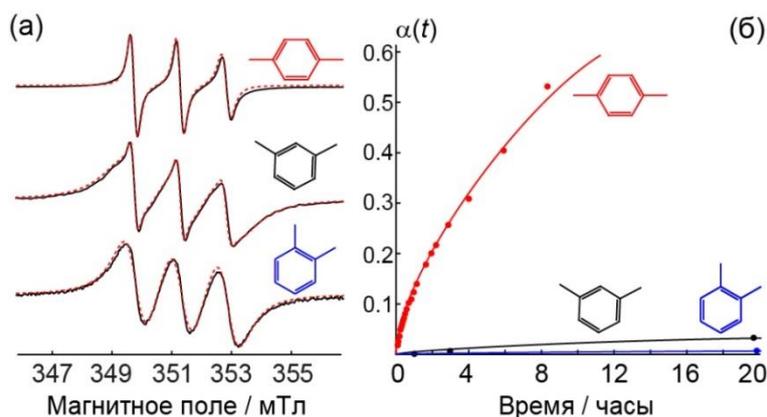


Рис. 4. (а) Стационарные спектры ЭПР образца TEMPO@ZIF-8 после пропитки при комнатной температуре *n*-ксилолом (1 день), *m*-ксилолом и *o*-ксилолом (4 дня). Пунктирные красные линии показывают результат моделирования. (б) Кинетические кривые заполнения полостей $\alpha(t)$ для МОКП ZIF-8 различными ксилолами при комнатной температуре. Цветные линии приведены для удобства восприятия.

На основании полученных спектров ЭПР можно сделать вывод, что *m*- и *n*-ксилол проникают через окна в полости ZIF-8, тогда как в случае *o*-ксилола спектр ЭПР остается идентичен спектру ЭПР для “сухого” образца (рис. 2 и 4). При этом проникновение *n*-ксилола в ZIF-8 происходит в значительной степени быстрее, чем *m*-ксилола (рис. 4). Следовательно, можно сделать вывод, что *n*-ксилол может быть легко отделен от двух других изомеров при пропитке ZIF-8 их смесью в течение нескольких часов. Исследование состава растворителей в полостях ZIF-8 методами спектроскопии ЯМР подтверждает, что эффективность разделения

достигает 93-95 %. Примечательно, что эти значения хорошо согласуются с кинетикой, полученной методами стационарной ЭПР спектроскопии (рис. 4). Например, отношение скоростей диффузии *n*-/*m*-ксилолов (определяемое как отношение касательных в линейной области вблизи $t = 0$) составляет $\sim 18/1$, что соответствует $\sim 94\%$ ожидаемой эффективности разделения смеси.

Применение метода инкапсулированного спинового зонда для определения апертуры окон полостей МОКП ZIF-8

Поскольку апертура окон полости ZIF-8 демонстрирует явную зависимость от температуры, на рис. 5 просуммированы данные об апертуре в зависимости от температуры, полученные с использованием как различных ксилолов, так и других молекул гостя. Так, 2,6-лутидин является самой большой молекулой (6.96 Å), которая проходит через окна внутрь полостей МОКП ZIF-8 при 25°C, а перфторбензол (7.53 Å) является самой маленькой из молекул, которые не проходят в полости ZIF-8 даже при температурах выше 90°C.

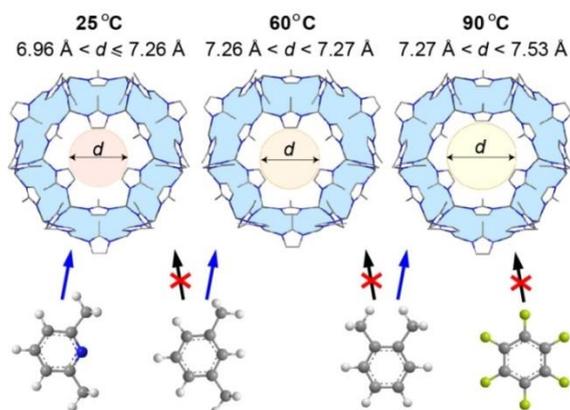


Рис. 5. Эффективная апертура окон полости ZIF-8 (d) в зависимости от температуры при 25-90°C. Молекулы зонда (слева направо: 2,6-лутидин, *m*-, *o*-ксилолы, перфторбензол).

В *четвертой главе* диссертации описано применение нового подхода к исследованию свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Показано, что β -фосфорилированные нитроксильные радикалы позволяют извлечь информацию о наблюдаемой полярности как пустых полостей ZIF-8, так и полостей с адсорбированными молекулами гостя, благодаря чувствительности к окружению констант сверхтонкого взаимодействия на ядрах радикала ^{14}N и ^{31}P . Подтверждено, что полости ZIF-8 являются неполярными. Обнаружено, что пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому изменению наблюдаемой полярности МОКП. Предложено объяснение эффекта изменения наблюдаемой полярности при адсорбции спиртов на внутреннюю поверхность ZIF-8.

Исследование полярности полостей МОКП ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда

Для исследования полярности полостей ZIF-8 в полости каркаса был встроен β -фосфорилированный нитроксильный радикал (S1). Рис. 6 демонстрирует стационарные спектры ЭПР S1, растворенного в воде, а также спектры образца с инкапсулированным нитроксильным радикалом S1@ZIF-8. Очевидно, спектры ЭПР S1 в воде и в МОКП (S1@ZIF-8) сильно различаются вследствие абсолютно разных значений A_N и A_P . Поскольку оба значения константы сверхтонкого расщепления (СТВ) для данного радикала являются чувствительными к полярности среды, существенные различия между водой и внутренней поверхностью МОКП ZIF-8 указывают на значительную гидрофобность полостей ZIF-8. Выполненные ранее исследования для данного класса спиновых зондов показали, что A_N и A_P демонстрируют противоположные тенденции по сравнению с нормированными константами полярности по Рейхарду (E_N^T), а именно: A_N равномерно растет с ростом E_N^T , тогда как A_P резко уменьшается с увеличением полярности растворителя. Полученные значения СТВ для S1@ZIF-8 ($A_N = 1.420$ мТл, $A_P = 4.033$ мТл) являются очень близкими к значениям, полученным ранее для раствора S1 в н-пентане ($A_N = 1.480$ мТл, $A_P = 4.080$ мТл), следовательно, полярность, наблюдаемая зондом, помещенным в полость ZIF-8, очень близка к полярности н-пентана. Таким образом, были впервые получены прямые экспериментальные доказательства того, что внутренняя поверхность ZIF-8 является в значительной степени гидрофобной, что полностью соответствует теоретическим ожиданиям для данного МОКП.

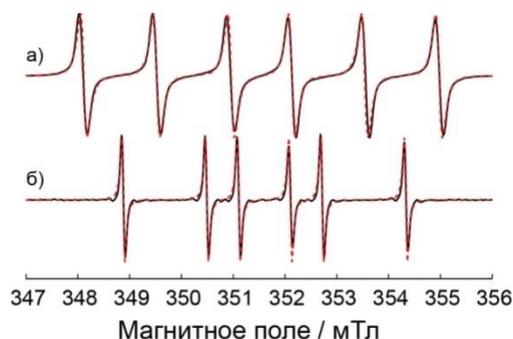


Рис. 6. Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре для S1@ZIF-8 (а) и S1, растворенного в воде (б). Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования – красной пунктирной линией.

Также была изучена полярность внутренней поверхности ZIF-8 при введении молекул гостя. Поскольку значительное количество исследований ZIF-8 имеет прямое отношение к протеканию химических реакций на внутренней поверхности МОКП, информация о наблюдаемой полярности при введении различных молекул гостя является важной для понимания механизмов протекания процессов внутри МОКП.

S1@ZIF-8, пропитанный различными спиртами, был исследован методом стационарной ЭПР

спектроскопии (рис. 7).

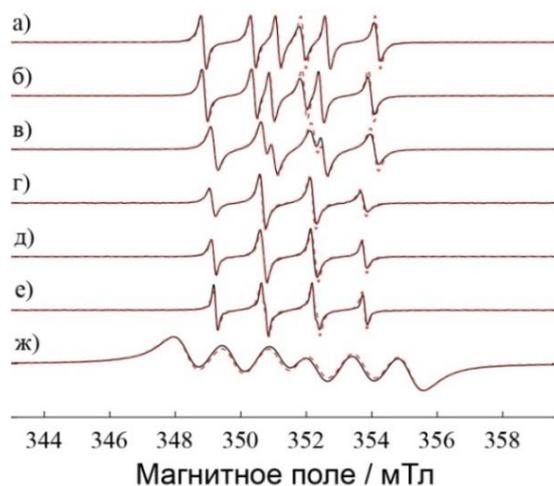


Рис. 7. Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре для S1@ZIF-8, пропитанного: изопропанолом (а), пропанолом-1 (б), этанолом (в), метанолом (г), этиленгликолем (д), 2,2,2-трифторэтанолом (е). S1@ZIF-8 на воздухе, до пропитки растворителем (ж). Экспериментальные спектры показаны черным, результат моделирования – красной пунктирной линией.

Следует отметить, что полярность, наблюдаемая методом стационарной ЭПР спектроскопии внутри ZIF-8, пропитанного спиртами, заметно отличается от данных, измеренных при растворении спинового зонда в объеме тех же растворителей. Например, для S1@ZIF-8, пропитанного метанолом, мы наблюдаем $A_N = A_P = 1.553$ мТл, тогда как для S1, просто растворенного в метаноле, измерены другие значения СТВ $[A_N \ A_P] = [1.570 \ 2.190]$ мТл. Поскольку A_P уменьшается при увеличении полярности по Рейхарду, а A_N увеличивается, отношение A_N/A_P хорошо описывает взаимосвязь обоих параметров с наблюдаемой полярностью (рис. 8).

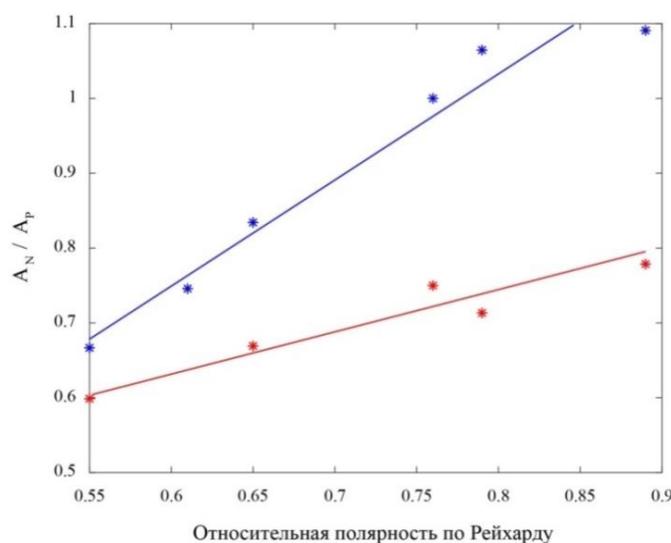


Рис. 8. Линейная корреляция между A_N/A_P и относительной полярностью по Рейхарду (E_N^T). Экспериментальные данные для S1@ZIF-8, пропитанного различными спиртами, показаны черным, линейный коэффициент корреляции Пирсона для выборки равен 0.97. Литературные данные для S1 в различных растворителях показаны красным, линейный коэффициент корреляции Пирсона для выборки равен 0.96.

В обоих случаях мы наблюдаем линейную зависимость соотношения A_N/A_P от относительной полярности по Рейхарду для соответствующих спиртов. Следовательно, зонд сохраняет чувствительность к полярности даже после инкапсулирования его в полости МОКП. Поскольку наблюдаемая полярность в случае растворителя в полостях ZIF-8 имеет более резкую зависимость от полярности спиртов, можно предположить, что происходит локальное упорядочение молекул спиртов внутри полости ZIF-8. Наиболее вероятно, что гидрофобные алкильные цепи ориентируются к стенкам полости МОКП, а полярные гидроксильные группы, наоборот, направлены к центру полости. В этом случае эффективная полярность, воспринимаемая молекулами, адсорбированными на внутреннюю поверхность МОКП, должна быть действительно выше и иметь более резкую зависимость от структуры молекул, чем в растворителе, где все молекулы статистически разупорядочены. Таким образом, незначительное увеличение полярности, наблюдаемое в растворе, приводит к более резкому увеличению полярности, создаваемой теми же молекулами при помещении их в гидрофобную полость МОКП.

Пятая глава посвящена новому способу исследования процессов аморфизации ZIF-8 под давлением методами стационарной ЭПР спектроскопии. Показано, что анализ формы линии спектров ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, полученных в результате прессования при различных давлениях, позволяет количественно оценить степень аморфизации МОКП. Продемонстрирована стабилизация пористой структуры МОКП в процессе прессования посредством включения молекул растворителя в полости ZIF-8. Проведен сравнительный анализ стабилизации МОКП ZIF-8 молекулами гостя различной природы и обнаружены различные пути стабилизации пористой системы ZIF-8 при воздействии механического давления.

Применение метода инкапсулированного спинового зонда для исследования аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления

Как было показано выше, для образца TEMPO@ZIF-8 на воздухе линии ЭПР значительно уширены вследствие присутствия кислорода в полостях МОКП в больших локальных концентрациях (рис. 9, 0 ГПа - без воздействия внешнего механического давления). Было обнаружено, что формование данного материала при различном механическом давлении (0.38, 0.76 и 1.15 ГПа) приводит к частичному разрушению полостей каркаса, и, как следствие, изменению окружения нитроксильного зонда и его подвижности, а значит и к изменению формы линии спектра ЭПР (рис. 9, 0.38, 0.76 и 1.15 ГПа). Для образцов, подвергшихся различному механическому давлению, наблюдается разная степень разрушения каркаса, что приводит к различной степени изменения ЭПР спектров зонда.

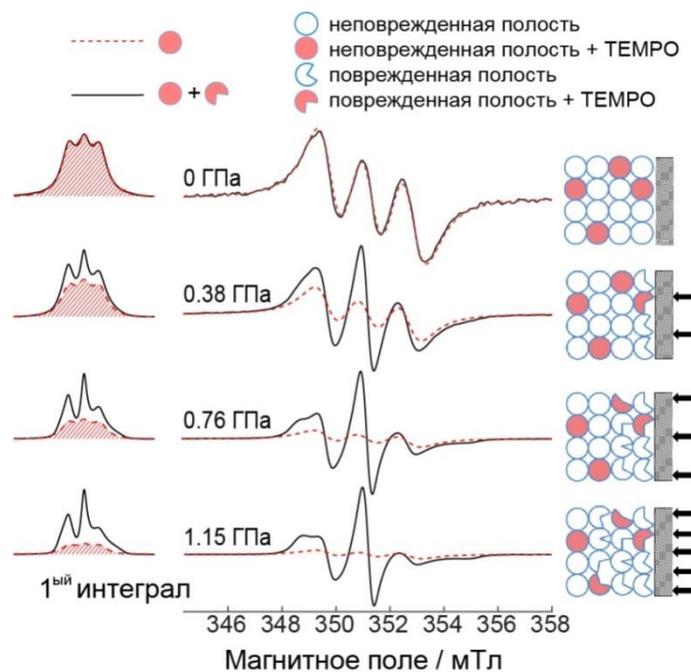


Рис. 9. Спектры стационарного ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, измеренные при комнатной температуре после формования при давлениях от 0 (неформованные) до 1.15 ГПа. Иллюстрация процесса повреждения структуры пор МОКП при формовке показана справа. (—) экспериментальные спектры; (----) расчетный вклад от нитроксильного радикала, находящегося в неповрежденных полостях МОКП. Слева приведены первые интегралы спектров ЭПР для лучшей визуализации вклада неповрежденной фракции МОКП.

Таким образом, спектр ЭПР до формования представляет собой 100 % нитроксильных радикалов в неповрежденных полостях каркаса. Однако после формования под давлением мы наблюдаем искажение спектра нитроксильного радикала. Полученные спектры представляют собой суперпозицию спектров от нитроксильных радикалов, расположенных в поврежденных и неповрежденных полостях. Определяя вклад исходного спектра, форма которого известна, мы получаем количественную оценку степени разрушения каркаса в процессе формования под давлением. Как правило, повреждение пор либо приводит к уменьшению свободного объема, доступного для вращения радикалов, либо к разрушению полости и, как следствие, свободной диффузии радикалов и их адсорбции на внешней поверхности частиц. Оба возможных сценария приводят к замедлению подвижности радикалов и наблюдению ЭПР спектров от медленно вращающихся или неподвижных нитроксильных радикалов (аналогично случаю 1.15 ГПа на рис. 9).

Вклад фракции нитроксильных радикалов в неповрежденных полостях ZIF-8, очевидно, составляет 100% до приложения давления, и далее уменьшается до 70% после приложения давления 0.38 ГПа, до 50% - после 0.76 ГПа и 30% после 1.15 ГПа. Соответственно, доля поврежденной фракции, соответствующая степени аморфизации МОКП, определяется как разность 100% полостей и доли неповрежденной фракции. Вес каждой фракции соответствует части площади под первым интегралом спектра ЭПР.

Поскольку формирование ZIF-8 под давлением приводит к значительному разрушению пористого материала, и, как следствие, потере функциональных свойств каркаса, то важной задачей является разработка способа стабилизации данного МОКП. Тщательный анализ литературы показал, что введение в пористую систему молекул гостя может приводить к увеличению стабильности пористого материала при механических нагрузках. В связи с этим, было детально изучено влияние молекул гостя различной природы, расположенных как внутри, так и снаружи каркаса, на процесс аморфизации при формировании МОКП.

Для выполнения данной задачи нами был выбран следующий набор молекул гостя для стабилизации ZIF-8 при формировании: (1) *o*-ксилол - растворитель, который не может диффундировать внутрь ZIF-8 при комнатной температуре, но легко перемещается внутри каркаса при температурах выше 90 °С, как было показано выше; (2) толуол – растворитель, медленно диффундирующий между полостями ZIF-8 при комнатной температуре; (3) изопропанол – растворитель, демонстрирующий высокую скорость диффузии между полостями каркаса.

На следующем этапе были приготовлены образцы TEMPO@ZIF-8, пропитанные толуолом, изопропанолом и *o*-ксилолом. В случае *o*-ксилола были приготовлено три различные группы образцов. Первая группа – это TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при комнатной температуре; в данном случае молекулы растворителя находятся только снаружи каркаса в межчастичном пространстве. Вторая группа – TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при 120 °С, что приводит к присутствию *o*-ксилола как внутри, так и снаружи МОКП. Третья группа представляет собой TEMPO@ZIF-8, пропитанный *o*-ксилолом при 120 °С, а затем вакуумированный в течение суток с нагревом до 60 °С. В случае третьей группы повторный нагрев позволяет удалить молекулы *o*-ксилола, адсорбированные на внешнюю поверхность МОКП. Таким образом, образцы третьей группы содержат *o*-ксилол только в полостях МОКП.

Полученные образцы были сформованы при давлениях: 0.38 ГПа, 0.76 ГПа и 1.15 ГПа. После этого следы растворителей были удалены вакуумированием в течение 12 часов. Получившиеся гранулы были охарактеризованы методом стационарной ЭПР спектроскопии (рис. 10).

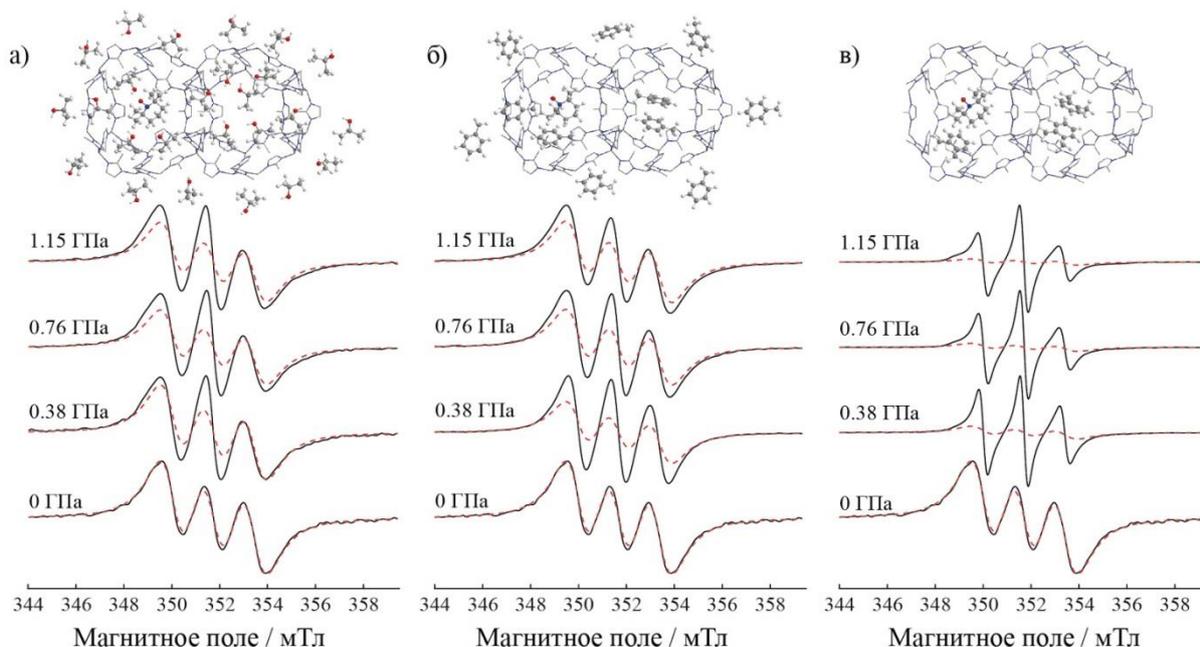


Рис. 10. Спектры стационарного ЭПР, записанные при комнатной температуре для образцов TEMPO@ZIF-8, содержащих внутри полости один из следующих растворителей: изопропанол (а), толуол (б) или *o*-ксилол (третья группа образцов) (в). Полученные образцы были сформованы при указанных давления, а затем активированы (вакуумированы с прогревом при 60°C (или 90°C в случае *o*-ксилола) в течение 12 часов) для удаления следов растворителя из полостей МОКП. Спектры ЭПР были измерены для образцов, открытых на воздух. Экспериментальные спектры изображены черным цветом (—). Вклады исходной компоненты TEMPO@ZIF-8 в экспериментальные спектры показаны пунктирной красной линией (---). В верхней части рисунка схематически изображены МОКП ZIF-8, молекула TEMPO и гостевые молекулы. Молекулы расположены внутри и снаружи (а, б) или только внутри (в) ZIF-8 перед процессом формования под давлением.

Спектры ЭПР для образца TEMPO@ZIF-8, пропитанного изопропанолом или толуолом, перед обработкой давлением демонстрируют значительное сходство (рис. 10(а,б)). В то же время, они сильно отличаются от образцов с *o*-ксилолом, находящимся только в полости МОКП (рис. 10(в)). Примечательно, что в случае изопропанола или толуола приложение давления приводит к очень низкой степени аморфизации даже при высоких давлениях. В случае *o*-ксилола мы обнаружили меньший стабилизирующий эффект по сравнению с двумя другими растворителями, однако весьма заметный по сравнению с ZIF-8, прессованным без растворителя.

Также была изучена стабилизация пористой системы ZIF-8, содержащей как внутри, так и снаружи каркаса молекулы гостя, неспособные диффундировать между полостями каркаса. Было выполнено формование при 1.15 ГПа образцов TEMPO@ZIF-8, содержащих *o*-ксилол как внутри полостей каркаса, так и снаружи МОКП (вторая группа). Таким образом, присутствие растворителя как внутри, так и снаружи МОКП приводит к существенной стабилизации структуры каркаса. Более того, если молекулы растворителя способны диффундировать через

окна каркаса при температуре выполнения формования, то можно наблюдать наибольшую степень стабилизации.

Таким образом, можно сформулировать следующие принципы стабилизации пористого материала в процессе формования под давлением: (I) уменьшение повреждающих взаимодействий между частицами МОКП посредством заполнения межчастичного пространства растворителем; (II) стабилизация структуры каркаса введением в полости МОКП молекул гостя; (III) частичный или полный перевод анизотропного механического давления в изотропное гидростатическое. Вклады указанных способов стабилизации МОКП ZIF-8 под воздействием внешнего давления проиллюстрированы на рис. 11.

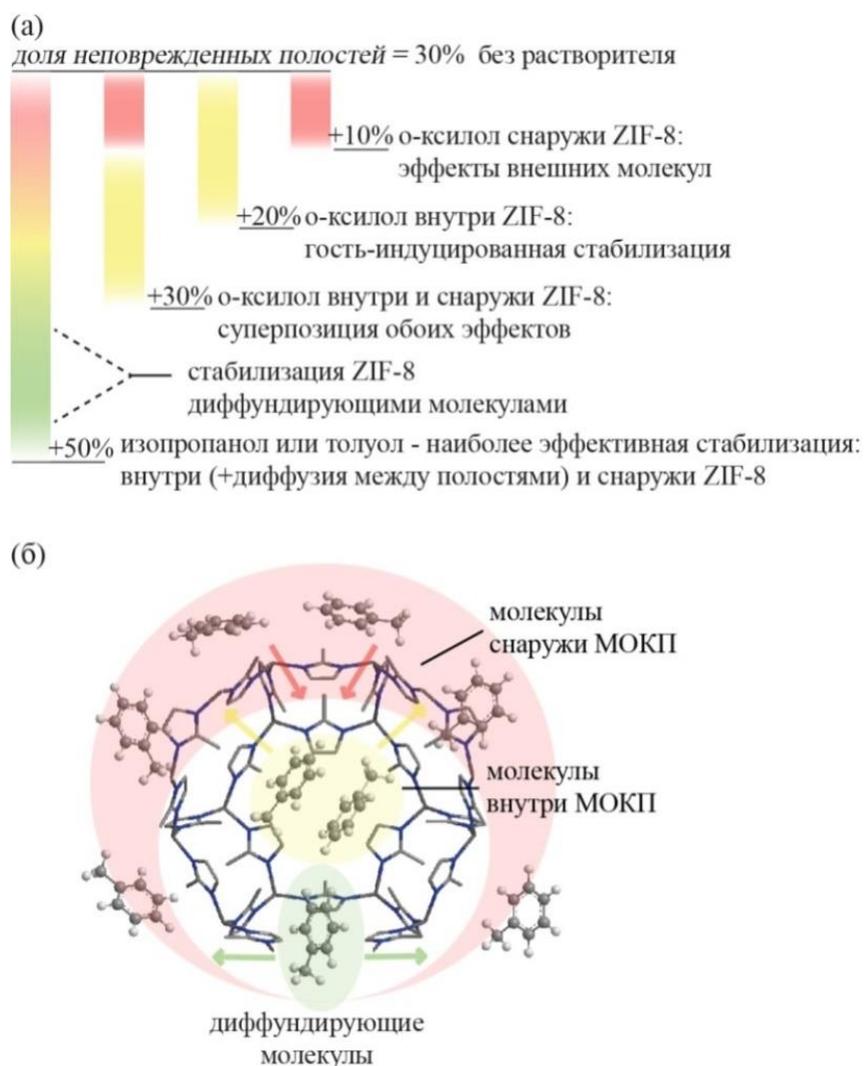


Рис. 11. (а) Диаграмма показывает вклады способов стабилизации МОКП ZIF-8 при формовании под давлением 1.15 ГПа. (б) Схематичная иллюстрация трех групп гостевых молекул. Цвета соответствуют вкладу в стабилизацию на диаграмме в верхней части картинке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе был разработан новый способ введения спинового зонда в структуру МОКП ZIF-8. Обнаружено, что инкапсулированные внутрь МОКП молекулы

спинового зонда обладают значительной чувствительностью к кислороду, что легко детектируется методами стационарной ЭПР спектроскопии. Показано, что сорбция гостевых молекул в полости МОКП приводит к вытеснению воздуха из полостей каркаса, и, следовательно, к значительному сужению линий в стационарных спектрах ЭПР. Обнаружено, что применение метода инкапсулированного спинового зонда позволяет не только ответить на вопрос, могут ли те или иные молекулы проникать в полость каркаса, но также определить относительную скорость диффузии молекул гостя в полости ZIF-8. Определены эффективные апертуры окон полости МОКП ZIF-8 в зависимости от температуры. Обнаружено, что варьирование температуры в довольно узком диапазоне 25-90 °С позволяет осуществить тонкую подстройку эффективной апертуры окон полости ZIF-8 для решения конкретных прикладных задач. Разработан подход для жидкофазного разделения *n*-, *m*- и *o*-ксилолов с высокой эффективностью (92-95 %) в диапазоне температур 25-60 °С. Предложен и апробирован новый подход к исследованию свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β -фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Определено, что полости ZIF-8 являются неполярными. Показано, что пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому изменению наблюдаемой полярности МОКП, а именно от неполярного состояния к высоко полярному. Обнаружено, что незначительное увеличение полярности в объемном растворителе приводит к существенному увеличению наблюдаемой полярности в полостях ZIF-8. Предложено обоснование наблюдаемого эффекта наноупорядочением молекул спирта внутри полости ZIF-8 вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными хвостами молекул спирта и внутренней поверхностью МОКП ZIF-8. Разработан новый способ исследования процессов аморфизации под давлением, а также стабилизации пористой системы ZIF-8 при воздействии механического давления. Выполнен анализ формы линии спектров ЭПР для образцов TEMPO@ZIF-8, полученных в результате прессования при различных давлениях, который позволил количественно оценить степень аморфизации в каждом случае. Достигнута стабилизация пористой структуры МОКП в процессе прессования путем включения молекул растворителя в полости ZIF-8. Обнаружено, что присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи частиц МОКП (между частицами ZIF-8) способствуют снижению степени аморфизации. Определено, что решающим фактором является способность молекул растворителя свободно диффундировать между полостями МОКП. Показано, что в отсутствие растворителя, при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа происходит разрушение 70 % полостей каркаса, а при пропитке такими растворителями как толуол или изопропанол, которые легко диффундируют в пористой системе МОКП, наблюдается значительное снижение степени аморфизации ZIF-8. Обнаружено, что при прессовании ZIF-8 под давлением 1.15 ГПа наблюдается лишь 20 % поврежденных полостей,

тогда как проницаемость МОКП остается аналогичной исходному ZIF-8 до приложения давления. Таким образом, разработанный способ стабилизации может быть применен для повышения механической стабильности МОКП как в процессе формования сорбента под давлением, так и при дальнейшей эксплуатации материала.

Разработанная методология инкапсулированного спинового зонда может быть распространена на исследования других металл-органических каркасов, обладающих соответствующей топологией пористой системы. Широкие возможности выбора спиновых зондов позволят изучить эффекты структурирования в пористой системе не только для классических органических растворителей, но также и для ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, адсорбированных на внутреннюю поверхность МОКП.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ введения спинового зонда (нитроксильного радикала) в полости металл-органического координационного полимера (МОКП) ZIF-8 путем инкапсулирования в процессе самосборки. Продемонстрировано, что применение стационарной ЭПР спектроскопии к ZIF-8 с инкапсулированным радикалом позволяет изучать диффузию различных молекул непосредственно внутрь полостей ZIF-8. Определена эффективная апертура окон полостей МОКП ZIF-8 в диапазоне температур 25-120°C.

2. С помощью развитой методологии изучена относительная скорость диффузии изомеров ксилола внутрь полостей ZIF-8 и разработан подход для жидкофазного разделения *n*-, *m*- и *o*-ксилолов с высокой эффективностью (92-95 %) в диапазоне температур 25-60 °С.

3. Разработан способ исследования свойств внутренней поверхности МОКП ZIF-8 с использованием β-фосфорилированных нитроксильных радикалов и метода стационарной ЭПР спектроскопии. Установлено, что полярность полостей ZIF-8 сравнима с полярностью гексана. Пропитка ZIF-8 различными спиртами приводит к резкому увеличению эффективной полярности внутри полостей ZIF-8 и проявлениям эффектов нанопорядочения молекул растворителя в полостях.

4. Разработан подход к исследованию процессов аморфизации МОКП ZIF-8 при воздействии механического давления. Анализ формы линии спектров ЭПР инкапсулированного зонда позволяет количественно оценивать степень аморфизации структуры МОКП. Прессование ZIF-8 при давлении 1.15 ГПа приводит к разрушению 70% полостей МОКП.

5. Исследованы механизмы стабилизации МОКП ZIF-8 под давлением с помощью обратимого введения в полости различных гостевых молекул. Присутствие молекул растворителя как внутри пор, так и снаружи (между частицами ZIF-8) способствует снижению степени аморфизации. Наиболее эффективная стабилизация МОКП (20 % аморфизации при 1.15

ГПа) достигается при использовании молекул гостя, способных свободно диффундировать между полостями каркаса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. D.M. Polyukhov, A.S. Poryvaev, S.A. Gromilov, M.V. Fedin «Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes» // Nano letters. – 2019. – V. 19. – №. 9. – P. 6506-6510.
2. A.S. Poryvaev, D.M. Polyukhov, M.V. Fedin «Mitigation of Pressure-Induced Amorphization in Metal–Organic Framework ZIF-8 upon EPR Control» // ACS applied materials & interfaces. – 2020. – V. 12. – №. 14. – P. 16655-16661.
3. Poryvaev A., Sheveleva A., Kuzmina D., Fedin M. Metal-organic frameworks studied using paramagnetic probes // III International conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology – 2018”, Novosibirsk. –2018–P. 89.
4. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. Penetration of small molecules through the windows pf ZIF-8 monitored by Electron Paramagnetic Resonance // International conference “ORGEL-2019”, Novosibirsk.– 2019.– P.76.
5. Полюхов Д.М., Порываев А.С., Громилов С.А., Федин М.В. Измерение и контроль апертуры окон ZIF-8 для эффективного разделения ксилолов // V школа-конференция молодых ученых “ICFM-2019”, Новосибирск. – 2019. –С. 93.
6. Порываев А.С., Полюхов Д.М., Jacoutot S., Marque S., Федин М.В. Изучение самоорганизации молекул растворителя в полостях ZIF-8 методами ЭПР спектроскопии // V школа-конференция молодых ученых “ICFM-2019”, Новосибирск. – 2019–С. 94.
7. Poryvaev A., Polyukhov D., Prikhod’ko S., Jacoutot S., Adonin N., Marque S., Fedin M. Nitroxide radicals entrapped by ZIF-8 cavity: catalysis and sensing // 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers “EuroMOF-2019”, Paris , France. –2019.– P. 107
8. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. Penetration of small molecules through the windows pf ZIF-8 monitored by Electron Paramagnetic Resonance // 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers “EuroMOF-2019”, Paris, France.– 2019.– P. 147
9. Polyukhov D., Poryvaev A., Fedin M. ZIF-8 window aperture temperature dependence and application for xylenes separation // The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, Awaji island, Japan.– 2019.– P. 32.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину Матвею Владимировичу за научное руководство, приветствующее свободу творчества, за всестороннюю поддержку в реализации научных идей и за помощь при выполнении диссертационной работы.

Автор признателен коллегам – сотрудникам лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. М.Ю. Иванову и аспиранту Д.М. Полюхову за совместное творчество, увлекательные дискуссии и моральную поддержку, С.Л. Веберу, О.А. Крумкачевой, С.В. Туманову и И.О. Тимофееву за плодотворные дискуссии, А.М. Шевелевой за помощь в освоении методов ЭПР спектроскопии, а также студентам А.А. Ефремову и А.А. Языковой за активное участие в выполнении экспериментов.

Автор также выражает благодарность коллегам-соавторам д.ф.-м.н. С.А. Громилову из ИНХ СО РАН, профессору С. Марку и аспиранту С. Жакуто из Университета Экс Марселя.

Автор выражает признательность всем сотрудникам Международного томографического центра СО РАН за создание дружественной атмосферы.

Автор выражает благодарность учителю химии Куган Рахиме Галеевне и научному руководителю курсовой по органической химии Коневу Василию Николаевичу за любовь к химии и к исследовательской работе.

Автор выражает благодарность тестю Волкову Василию Петровичу и теще Волковой Елене Валерьевне за всестороннюю поддержку.

Особую благодарность Автор выражает маме Порываевой Елене Ананьевне, папе Порываеву Сергею Владимировичу и сестре Азаровой Дарье Сергеевне за достойное воспитание, всестороннюю поддержку и увлекательные дискуссии.

Автор искренне благодарен своей жене Порываевой Алене Васильевне и дочери Порываевой Нике Артемовне за вдохновение, заботу и внимание.

ПОРЫВАЕВ Артем Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОКП ZIF-8 МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 01.04.2021.

Формат 60x84/16. Бумага офсет № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,2. Тираж 120.

Отпечатано в типографии ООО «Академ-принт»

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Инженерная, 20

тел.: +7 (383) 292-06-11

+7 (383) 292-06-11

academ-print.ru

info@academ-print.ru