

На правах рукописи



Полюхов Даниил Максимович

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МОКП  
МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

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 РАН Российской академии  
наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Куропатов Вячеслав Александрович

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

**Ведущая организация:**

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

Защита состоится «2» июня 2021 г. в 12.00 час.

на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИОНХ СО РАН

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

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

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

Автореферат разослан «6» апреля 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой широкий класс пористых соединений, которые образуются путем координации ионов металлов или кластеров органическими линкерами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур [1].

За прошедшие 25 лет с момента своего открытия область МОКП была отмечена значительным интересом научного сообщества, что обусловило стремительное развитие данного направления. Благодаря широкому многообразию органических линкеров и металлических кластеров МОКП имеют высокую степень функциональной настройки [2]. Это делает МОКП перспективными объектами с постоянно расширяющимся потенциалом приложений в различных областях химической промышленности, таких как хранение газов и разделение смесей трудноразделимых компонентов [3–5], фильтрация токсичных веществ [6], катализ [7,8], химическая технология и детектирование [9], замедленное или контролируемое высвобождение лекарств [10]. Кроме того, МОКП со специальными свойствами, такими как магнетизм [11], люминесценция [12,13], окислительно-восстановительная активность [14–16], переключаемое поведение [9,17], и протонная проводимость [18–20] привлекают все больший интерес сегодня.

Широкое многообразие МОКП, а именно спектр существующих кластеров и органических линкеров, приводит к существованию различных открытых металлических сайтов, пригодных для координации, и различных топологий МОКП, которые обуславливают наличие специфичных функциональных особенностей, таких как структурная гибкость каркаса и селективность сорбции тех или иных гостевых молекул.

Одними из наиболее перспективных приложений МОКП являются сорбция токсичных газов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ) [6] и выделение целевого продукта из смеси трудноразделимых компонентов [21–23]. Однако для направленной разработки материалов для данных приложений критически важным является глубокое понимание взаимодействий каркаса с гостями на молекулярном уровне, которое на данный момент полностью не достигнуто. В связи с этим, исследование сорбции гостевых молекул в ряд МОКП с различными металлическими кластерами является основным направлением работы соискателя.

МОКП достаточно широко изучались самыми разнообразными методами. Так, ранее применялись как структурные методы, например для определения фазовых превращений, так и спектроскопические методы (ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние и др.) для исследования хемосорбции, фазовых превращений и структурной гибкости каркасов. Магнитно-резонансные методы менее широко представлены в литературе, однако существует заметный круг работ по исследованию МОКП методами спектроскопии Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР) и Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР).

**Степень разработанности темы исследования.** Данная работа направлена на исследование

магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии и развитие подходов ЭПР в приложении к исследованию сорбции различных гостевых веществ в МОКП. Несмотря на то, что метод ЭПР является достаточно распространённым методом исследования парамагнитных соединений, а МОКП известны с 1990-х годов и последние 10-15 лет набирают популярность среди научного сообщества, количество публикаций, посвященных исследованию МОКП методами ЭПР спектроскопии, крайне мало и составляет менее 1% от всего количества работ по МОКП. Еще меньше работ посвящено изучению процессов сорбции гостевых молекул методами *in situ* ЭПР.

В литературе можно встретить применение ЭПР спектроскопии для характеристики структуры и окружения парамагнитных ионов металлов по сверхтонкому взаимодействию (СТВ), в том числе с использованием методов импульсного ЭПР (ESEEM, HYSCORE, ENDOR). Подобные исследования требуют наличия магнитно-разбавленной системы, что в свою очередь вынуждает использовать в качестве объекта только диамагнитные системы (в том числе антиферромагнитно-связанные для исследования при низких температурах), допированные парамагнитными ионами или радикалами. При этом исследование магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии встречается достаточно редко.

#### **Цели работы:**

1. Разработка и применение подходов к изучению функциональных свойств магнитно-концентрированных МОКП методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии.
2. Выявление магнитно-структурных особенностей в радикал-допированном каркасе Cu-PCN-306R и взаимодействия радикального линкера с NO в процессе сорбции методами стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии.
3. Разработка подходов для *in situ* изучения сорбции гостевых молекул в магнитно-концентрированный МОКП DUT-49(Cu) методами стационарной ЭПР спектроскопии.
4. Выявление закономерностей и перспективности разделения смеси C8 ароматических углеводородов с использованием МОКП ZIF-67(Co).

Для достижения данных целей решались следующие задачи:

1. Изучение магнитно-структурных особенностей в радикал-допированном МОКП PCN-306R методами ЭПР спектроскопии.
2. Изучение взаимодействия радикала и димеров меди(II) в МОКП PCN-306R с молекулами NO.
3. Изучение фазовых переходов в МОКП DUT-49(Cu), вызванных сорбцией гостевых молекул.

4. Изучение чувствительности ЭПР сигнала димеров меди(II) в МОКП DUT-49(Cu) к фазовому переходу каркаса при физико- и хемосорбции гостевых молекул.
5. Изучение природы селективности ZIF-67(Co) при сорбции C8 ароматических углеводородов.
6. Изучение диффузии C8-ароматических углеводородов в магнитно-концентрированный МОКП.

**Научная новизна.** В данной работе с помощью методов ЭПР впервые обнаружены магнитно-структурные перестройки в радикал-допированном МОКП PCN-306R.

Для МОКП, содержащих димеры меди(II), впервые продемонстрирована возможность регистрации фазовых переходов методом *in situ* стационарной ЭПР спектроскопии в процессе сорбции. Продemonстрирована возможность определения типа сорбции гостевых молекул (физосорбции или хемосорбции) с помощью спектральных и кинетических измерений в рамках данного подхода.

Впервые исследована диффузия C8 ароматических углеводородов в поры МОКП ZIF-67 и показано, что она существенно быстрее по сравнению с ZIF-8.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработаны и апробированы подходы к изучению магнитно-концентрированных МОКП методами ЭПР спектроскопии, в том числе с использованием спиновых зондов. Эти подходы позволили исследовать МОКП, которые ранее были недоступны для комплексного изучения методами ЭПР спектроскопии.

Изучение МОКП PCN-306R показало возможность направленного генерирования дефектов со специфичными магнитными свойствами путем замещения исходного линкера на изоструктурный парамагнитный аналог, что является одним из перспективных направлений модификации МОКП. PCN-306R, допированный стабильным линкером на основе Блаттеровского радикала, проявил способность селективно сорбировать оксид азота(II) (NO), что является перспективным результатом в направлении сорбции токсичных газов. При этом показана стабильность металлических кластеров Cu(II)-Cu(II) к воздействию NO.

Продemonстрирована возможность регистрации фазового перехода на немодифицированном МОКП DUT-49(Cu) в процессе адсорбции гостевых молекул. Обнаруженная в ходе исследования обратимая хемосорбция диэтилового эфира в МОКП DUT-49(Cu), протекающая без разрушения каркаса, открывает новые пути стабилизации данного структурно-гибкого МОКП.

Применение ЭПР спиновых зондов к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП ZIF-67 показало высокую селективность выделения п-ксилола из смеси изомерных ксилолов и более высокую скорость разделения по сравнению с ZIF-8. Полученные данные свидетельствуют, что МОКП ZIF-67 имеет высокую перспективу промышленного применения.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В качестве основного экспериментального метода в диссертации была использована ЭПР спектроскопия. Использовались подходы стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии в X и Q диапазонах (9 и 34 ГГц соответственно). Для регистрации эхо-детектированного сигнала использовалась стандартная двухимпульсная последовательность Хана. Определение магнитных ядер в микроокружении парамагнитных дефектов в МОКП проводилось с использованием метода HUSCORE. Для определения структуры МОКП использовались порошковая рентгеновская дифракция и монокристаллическая рентгеновская дифракция. Для определения сорбционных свойств использовались адсорбция азота, бутана и диэтилового эфира. Для определения состава линкеров в МОКП была использована  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия. Для определения состава и количества адсорбата в процессе сорбции в МОКП была использована газовая хроматография. Для измерения распределения частиц МОКП по размерам использовался метод динамического рассеяния света.

**На защиту выносятся:**

1. Метод направленной генерации локальных парамагнитных дефектов в структуре МОКП путем введения изоструктурного радикального линкера, продемонстрированный на примере МОКП PCN-306. Стабильность димерных кластеров меди(II) в структуре PCN-306 при сорбции оксида азота(II) NO.
2. Подход *in situ* ЭПР к исследованию структурных перестроек, физико- и хемосорбции гостевых молекул путем детектирования параметров тензора расщепления в нулевом поле димерных кластеров меди(II), продемонстрированный на примере МОКП DUT-49(Cu).
3. Модифицированный метод ЭПР исследования диффузии гостевых молекул внутри МОКП для применения к магнитно-концентрированным каркасам. Диффузия изомеров ксилола в МОКП ZIF-67(Co) более чем в 2 раза быстрее по сравнению с ZIF-8(Zn), что связано с различием в геометрии окон между полостями каркаса.

**Личный вклад автора.** Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов и написании публикаций по теме диссертационной работы.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на следующих международных научных конференциях: EuroMOF2019 (Paris, France); The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji Island, Japan); Modern Development of Magnetic Resonance 2020” (Казань, Россия)

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 2 научные статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и

индексируемых в системе цитирования Web of Science, а также 5 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность результатов работы и выводов обеспечена комплексным подходом к экспериментальным исследованиям и их интерпретации с использованием современного экспериментального оборудования, экспериментальных и теоретических подходов. Значимость полученных в ходе работы результатов подтверждается их публикацией в международных рецензируемых журналах и представлением на российских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальностей ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения и пяти глав, результатов, выводов и списка используемой литературы, состоящего из 125 наименований. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 2 таблицы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН) при поддержке грантами РФФИ (грант № 19-33-90035, «Аспиранты»; № 18-29-04013).

## 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* посвящена литературному обзору, в котором вначале описывается текущее состояние исследований МОКП; далее описаны основы методов стационарного и импульсного ЭПР, а также приложения ЭПР спектроскопии для исследования окружения парамагнитных центров.

Во *второй главе* диссертации описаны экспериментальные детали ЭПР спектроскопии и симуляции спектров ЭПР, особенности пробоподготовки, устройство экспериментальной установки и методики синтеза МОКП.

В *третьей главе* представлены результаты исследования МОКП PCN-306, допированного органическим блаттеровским радикалом, изоструктурным исходному линкеру, методом стационарного и импульсного ЭПР. Показано, что допирование радикальным линкером приводит к направленной генерации парамагнитных дефектов и изменению магнитного мотива вещества.

В работе представлена характеристика радикал-допированных МОКП серии

$[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$  ( $x = 0; 0.1; 0.2$ ) методами ЭПР спектроскопии, и проведено сравнение с результатами порошковой рентгеновской дифракции и физсорбции азота. При увеличении  $x$  наблюдается существенное уменьшение кристалличности, и при  $x \approx 0.4$  материал становится полностью аморфным (рис. 1).

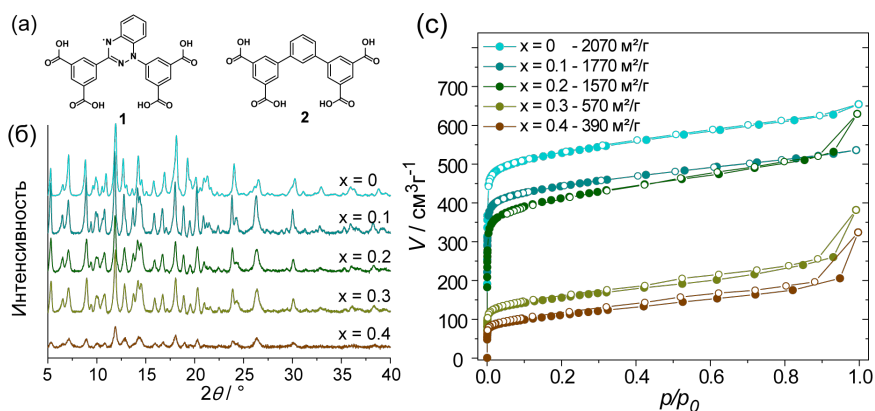


Рис. 1. а) Структура радикального линкера ( $\text{H}_4\text{BDPBTR}$  (1), слева) и оригинального ( $\text{H}_4\text{TPTA}$  (2), справа). б) Дебаеграммы для МОКП  $x = 0-0.4$ . в) изотермы сорбции азота при 77 К, измеренные для МОКП  $x = 0-0.4$ .

Физсорбционные измерения коррелируют с этим результатом и показывают уменьшение пористости уже при  $x \approx 0.2$ . В согласии с этим, стационарная и импульсная ЭПР спектроскопии демонстрируют, что радикальный линкер  $\text{H}_4\text{BDPBTR}$  реагирует с медными ионами отличным образом от оригинального линкера  $\text{H}_4\text{TPTA}$ . В частности, количество мономерной меди(II) увеличивается при добавлении радикального линкера в серии  $x=0, 0.1$  и  $0.2$ , подразумевая увеличение наноразмерных дефектов в структуре. В то же время HSCORE спектры (рис. 2) показывают присутствие ядер  $^{14}\text{N}$  в окружении мономерной меди(II), которые могут соответствовать ядрам радикального линкера  $\text{H}_4\text{BDPBTR}$  либо растворителя (ДМФА). Таким образом, допирование радикальным линкером, близким по структуре к оригинальному  $\text{H}_4\text{TPTA}$ , приводит к генерации точечных дефектов типа «висящий линкер» в каркасе и на малых концентрациях (5-10%) начальная структура, кристалличность и пористость каркаса сохраняются.



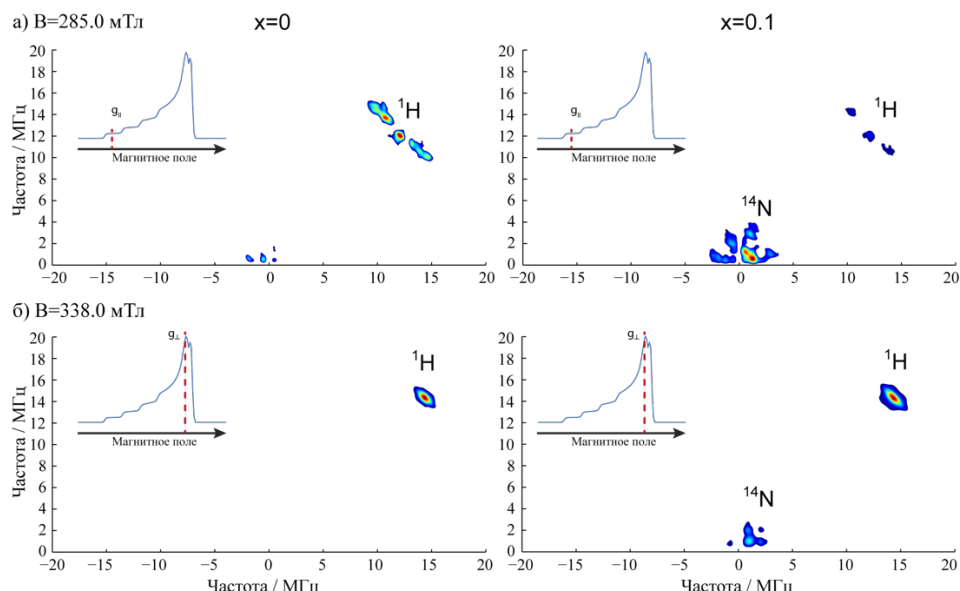


Рис. 2. HYSCORE спектры в X-диапазоне для МОКП с  $x=0$  (слева) и  $x=0.1$  (справа), зарегистрированные в двух положениях по полю 285 мТл (а,в) и 338 мТл (б,г). Области спектра, соответствующие сигналам протонов и азотов, помечены  $^1\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$  соответственно. В левом верхнем углу каждого HYSCORE спектра показано положение магнитного поля на эхо-детектированном спектре дефектов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Примечательно, что для  $x = 0.05\text{--}0.1$  дефекты в МОКП демонстрируют малые структурные перестройки в процессе шоковой заморозки при температурах жидкого гелия. Высокотемпературное структурное состояние может быть кинетически захвачено и далее в течение нескольких часов происходит релаксация в (основное) низкотемпературное структурное состояние. При таких структурных перестройках, которые обратимы при циклировании температуры, магнитные взаимодействия и свойства МОКП изменяются.

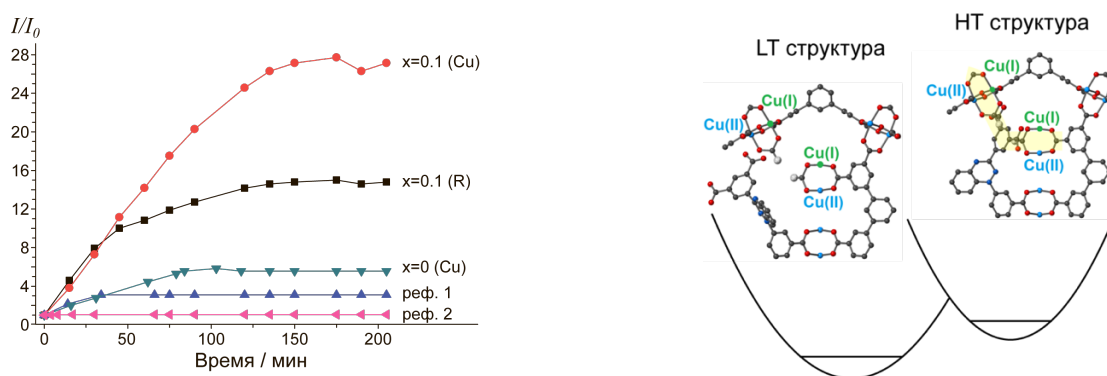


Рис. 3. (Слева) Зависимость интенсивности сигналов эхо-детектированного ЭПР от времени с начала термостатирования при 10 К. Интенсивности сигналов мономерной меди и радикала для  $x=0.1$ ; мономерной меди для  $x=0$ ; и два образца сравнения Cu-допированный  $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})$  - пустой (реф. 1) и заполненный  $\text{CO}_2$  (реф. 2). Ось абсцисс показывает интенсивность сигнала ЭД ЭПР, нормированную на первый спектр в серии (получен сразу после помещения образца в криостат). (Справа) Схематическое изображение двух потенциальных минимумов, соответствующих двум конформациям радикального линкера, которые относятся к высокотемпературной (НТ) и низкотемпературной (ЛТ) конформациям. Такое

Заметное количество работ, опубликованных в последнее время, посвящено роли

наноразмерных дефектов в МОКП. Подобные дефекты, либо присущие, либо специально сгенерированные, могут значительно улучшить свойства материалов для таких применений как разделение и хранение газов, катализ и др. [14-20]. В данной главе показано, что включение радикального линкера, структурно схожего с оригинальным, является многообещающим подходом к направленной генерации дефектов и привнесению новых магнитно-структурных свойств в МОКП.

Также показана малообратимая хемосорбция оксида азота(II) вследствие его реакции с триазинильным радикалом. Модифицированный МОКП PCN-306R был апробирован в качестве сорбента NO. Димеры Cu-Cu показали себя стабильными в атмосфере NO. Блаттеровский триазинильный радикал, включенный в структуру МОКП, реагирует с оксидом азота, что может быть использовано, например, для различных приложений сенсинга.

**В четвертой главе** продемонстрированы информативные возможности *in situ* ЭПР спектроскопии как инструмента для исследования физо-/хемосорбционно индуцированных фазовых переходов в высокопористом МОКП DUT-49(Cu). Разработанный подход базируется на изменении параметров расщепления в нулевом поле (РНП), характерных для кластеров Cu-Cu, в процессе структурных перестроек и/или сорбции/десорбции.

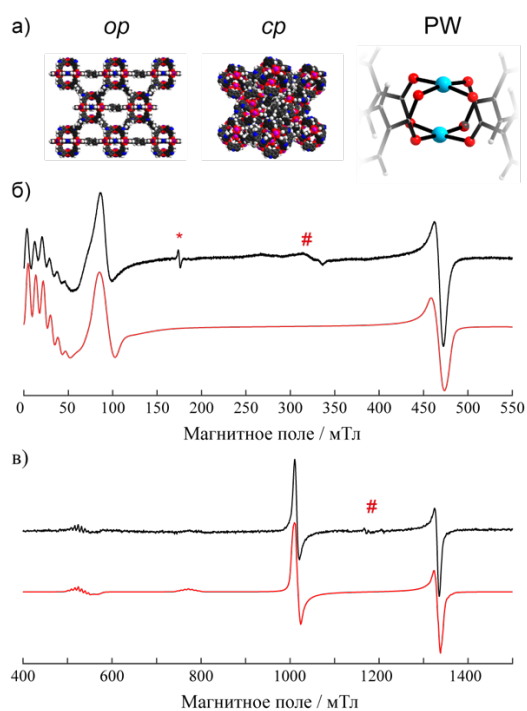


Рис. 4. (а) Структуры DUT-49(Cu) с открытыми и закрытыми порами (op/cp), структура кластера Cu-Cu (Cu: светло-голубой; O: красный; C: серый). (б) ЭПР спектр X-диапазона, (в) ЭПР спектр Q-диапазона активированного пустого DUT-49(Cu) (op состояние) при комнатной температуре. Красными линиями показаны симуляции, использующие значения РНП  $D = 318$  мТл,  $E = 0$ ,  $g = [2.045 \ 2.045 \ 2.285]$ , СТВ на ядре иона  $\text{Cu}^{2+}$   $[3.03 \ 3.03 \ 9.39]$  мТл. Звездочка (\*) показывает реперный сигнал базовой линии резонатора X-диапазона, знаком “#” обозначены несущественные примеси (<1%) мономерной меди(II).

На первом этапе была апробирована принципиальная возможность регистрации фазовых переходов в DUT-49(Cu) методами стационарной ЭПР спектроскопии. Спектры ЭПР X/Q-диапазонов (рис. 4) соответствуют классическим спектрам димера Cu-Cu с заметным расщеплением в нулевом поле (zero-field splitting, РНП). Спектр ЭПР может быть описан с использованием спин Гамильтониана:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \hat{\mathbf{g}} \mathbf{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) + S \hat{\mathbf{A}} (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (1)$$

где  $S=1$  – спин димера,  $\mathbf{B}$  – магнитное поле,  $\hat{\mathbf{g}}$  – g-тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $D$  и  $E$  – параметры РНП,  $\mathbf{I}_i=3/2$  – ядерный спин меди и  $\hat{\mathbf{A}}$  – тензор СТВ. Когда  $D \gg E$ ,  $B$ ,  $\hat{\mathbf{A}}$ , расщепление между основными спектральными линиями (например  $\sim 100$  и  $\sim 470$  мТл, рис. 4) близко к  $D$ .

В кластерах Cu-Cu параметр  $D$  определяется вкладом двух компонент: диполь-дипольного взаимодействия ( $D_{dip}$ ) и анизотропного обменного взаимодействия ( $D_{ex}$ ), которые могут быть оценены как [24,25]:

$$D_{dip} = -\frac{2g_z^2 + (g_x^2 + g_y^2)/2}{2r_{Cu-Cu}^3} \beta^2; \quad D_{ex} \approx \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J \quad (2)$$

где  $g_{x,y,z}$  – компоненты g-тензора,  $\Delta g$  – характерное отклонение значений  $g_{iso}$  ( $g = (g_x + g_y + g_z)/3$ ),  $r_{Cu-Cu}$  – расстояние между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в кластере Cu-Cu, и  $J$  – изотропное обменное взаимодействие между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  для кластеров Cu-Cu) [26,27]. Оба параметра  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$  могут меняться с изменением геометрии кластера Cu-Cu в процессе фазового перехода. Основываясь на результатах EXAFS ( $r_{Cu-Cu} \approx 2.471 \text{ \AA}$ ) и ЭПР данных ( $g_{x,y,z} = [2.045 \ 2.045 \ 2.285]$ ), может быть рассчитан  $D_{dip} \approx 225$  мТл. Следовательно,  $D_{dip}$  составляет  $\sim 2/3$  из суммарного наблюдаемого  $D = 318$  мТл, полученного из симуляции, и вклады  $D_{dip}$  и  $D_{ex}$  сравнимы. Таким образом, довольно сложно предсказать, как именно структурные перестройки повлияют на результирующее значение  $D$ ; для этого необходимо провести экспериментальные измерения.

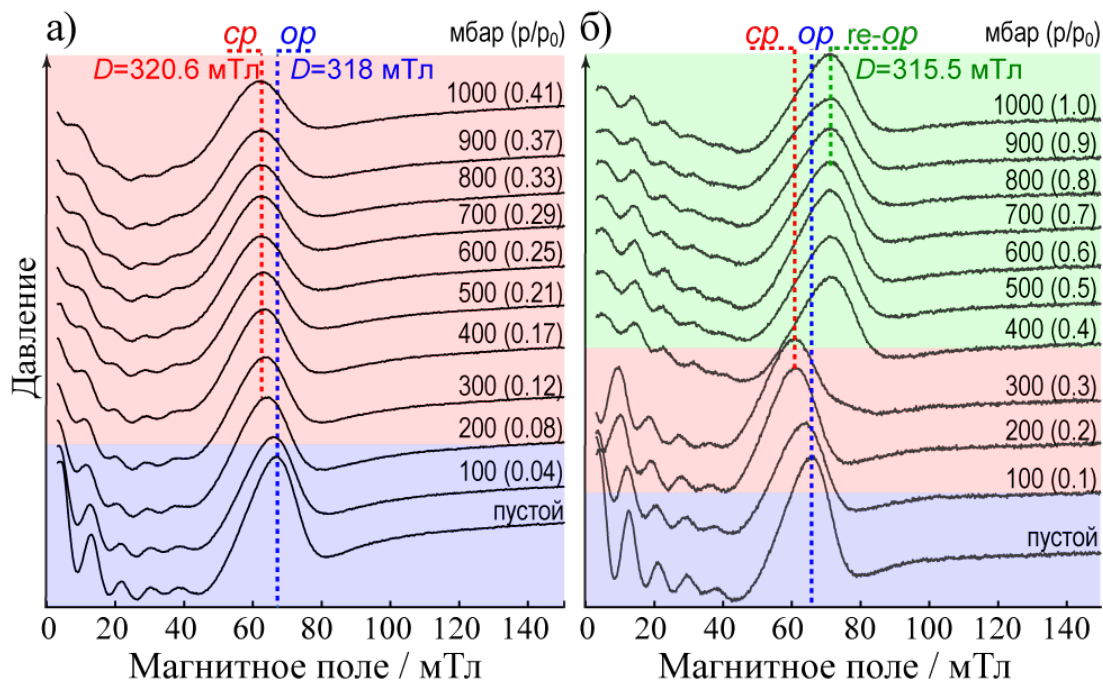


Рис. 5. Спектры стационарного ЭПР X-диапазона DUT-49(Cu) в зависимости от давления адсорбтива (*n*-бутана) при 298 К (а) и 273 К (б). Частота СВЧ  $\nu_{mw} \approx 9.39$  ГГц. Образец был активирован перед началом измерений (12 часов под динамическим вакуумом  $10^{-3}$  мбар и при 423 К). Цветные пунктирные линии показывают положения ключевой спектральной линии. Закрашенные области соответствуют начальной фазе (*ор*, сиреневый), закрытые поры (*ср*, красный) и открывшиеся поры (*ге-ор*, зеленый). Значения *D*, соответствующие каждой фазе, определены по симуляциям спектров.

Примечательно, что для таких исследований не требуются парамагнитное допирование либо введение молекул-зондов. Дополнительным преимуществом подхода является высокая чувствительность и возможность проведения измерений в широком диапазоне температур: от 100 К до комнатной температуры, и даже вплоть до 400 К. Последнее является важным моментом для релевантных измерений по сорбции гостевых молекул. В дополнение, кинетика медленного процесса адсорбции/десорбции, сопровождающегося или не сопровождающегося фазовыми переходами, легко регистрируется с помощью ЭПР. Этот подход может быть расширен для исследования структурных переходов в других гибких МОКП, содержащих кластеры  $\text{Cu}^{2+}$ , которые магнитно-разделены длинными органическими линкерами, а также хемосорбции в гибкие и жесткие МОКП.

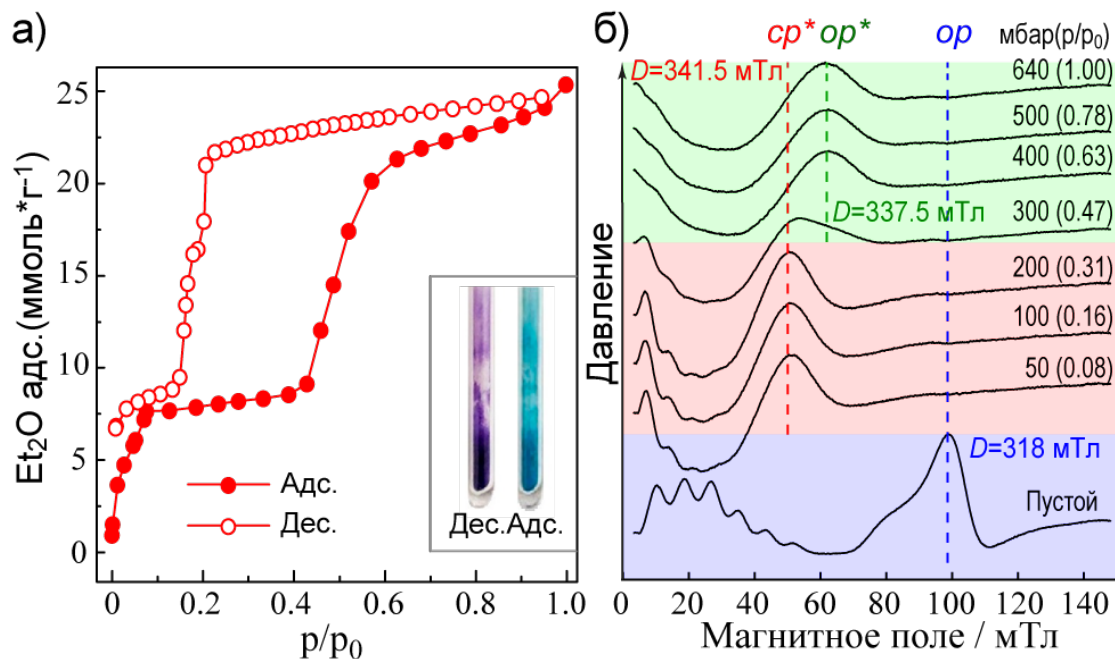


Рис. 6. (а) Изотерма сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  в DUT-49(Cu) при 298 К. (б) Стационарные ЭПР спектры X-диапазона в зависимости от давления при *in situ*  $\text{Et}_2\text{O}$  сорбции (298 К). Эксперимент начинался с активированного образца, затем давление  $\text{Et}_2\text{O}$  ступенчато увеличивалось до 640 мбар.  $\nu_{\text{mw}} \approx 9.87$  ГГц. Цветные пунктирные линии показывают положения ключевой спектральной линии. Закрашенные области соответствуют начальной фазе (*op*, сиреневый), закрытые поры (*cr\**, красный) и открывшиеся поры (*ge-op\**, зеленый). Значения  $D$ , соответствующие каждой фазе, определены по симуляциям спектров. Вставка в (а) показывает изменения цвета порошка DUT-49(Cu) в ЭПР ампуле до и после сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  (после десорбции цвет возвращается к активированному состоянию).

Следует отметить, что в ходе работы по данным ЭПР спектроскопии обнаружена обратимая хемосорбция  $\text{Et}_2\text{O}$  (рис. 7).  $\text{Et}_2\text{O}$  успешно удаляется в процессе активации в динамическом вакууме при комнатной температуре ( $1 \cdot 10^{-3}$  мбар, 298 К) без разложения МОКП (спектр возвращается к активированному состоянию). Полная десорбция  $\text{Et}_2\text{O}$  из DUT-49(Cu) требует вакуумирования в течение 3 дней (рис. 7), в то время как десорбция *n*-бутана происходит моментально в условиях динамического вакуума. Это также подтверждает, что происходит именно хемосорбция диэтилового эфира наряду с его физосорбцией, в то время как для *n*-бутана наблюдается только физосорбция. Также следует отметить, что ранее для МОКП DUT-49(Cu) не наблюдалось процессов обратимой, неразрушающей каркас, хемосорбции.

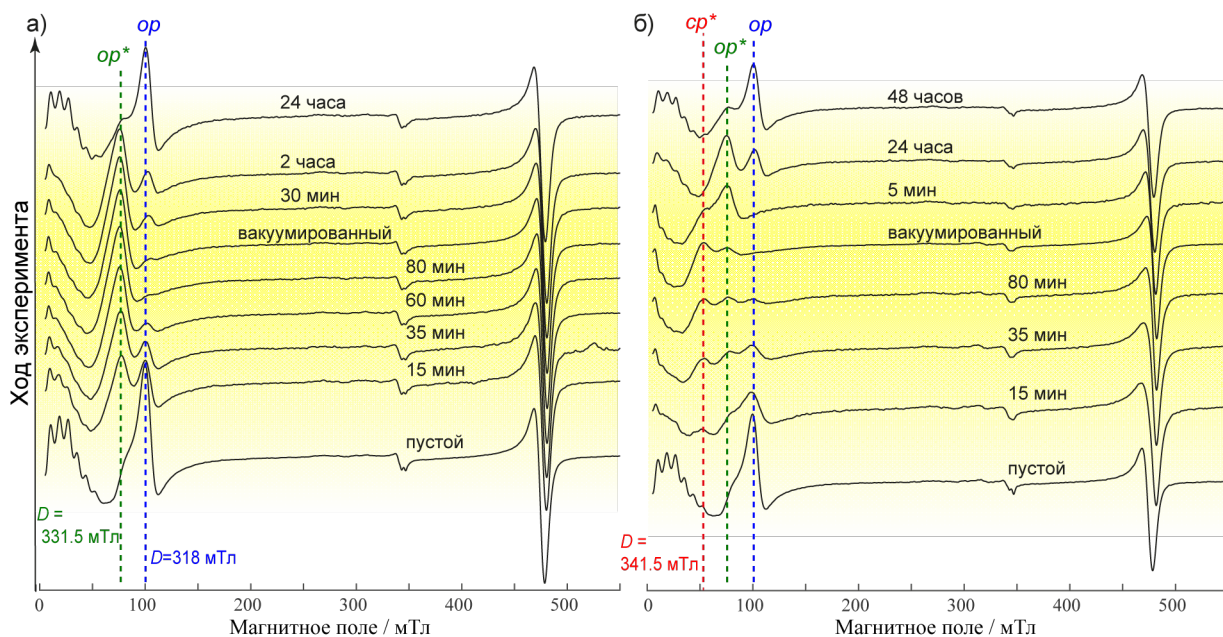


Рис. 7. Спектры стационарного ЭПР в X-диапазоне от времени в процессе сорбции  $\text{Et}_2\text{O}$  при 298 К. Эксперимент был начат с активированного DUT-49(Cu), и затем были приложены давления: 25 мбар ( $p/p_0 = 0.03$ ) и 200 мбар ( $p/p_0 = 0.3$ ); рисунки (а) и (б) соответственно. Через 80 минут образец был вакуумирован и далее выдерживался под динамическим вакуумом ( $\sim 10^{-3}$  мбар).  $\nu_{mw} \approx 9.87$  ГГц. Интенсивность желтого заполнения фона отражает количество адсорбированного  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Стоит отметить, что ЭПР спектрометры X-диапазона на данный момент доступны в компактных настольных версиях и даже в виде чипов. Дальнейшее развитие техники ЭПР в направлении микрорезонаторов и устройств типа “*lab-on-a-chip*” способно реализовать возможности разработанного подхода в industrially актуальных приложениях. Следует отметить, что положение наиболее чувствительной к структурным изменениям линии ЭПР находится в диапазоне  $\sim 50\text{-}100$  мТл, что является слабым магнитным полем и может быть достигнуто дешевыми малогабаритными постоянными магнитами. Поэтому, с учетом возможных применений DUT-49(Cu) и других МОКП на основе кластеров Cu-Cu в качестве сенсоров, метод ЭПР является одним из наиболее оптимальных опций по простоте практической реализации подхода. В общем и целом, в данной главе обозначены новые перспективы для применения *in situ* ЭПР спектроскопии в фундаментальных и прикладных исследованиях структурно-гибких МОКП и хемосорбции гостевых молекул.

В пятой главе, был модифицирован подход к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП методом ЭПР спектроскопии спинового зонда для изучения магнитно-концентрированных МОКП. Возможность исследования диффузии гостевых молекул внутри МОКП с парамагнитными ионами в структуре каркасов с одной стороны, и многообразие спиновых зондов с различными размерами с другой – позволит применять используемый подход к большому количеству каркасов.

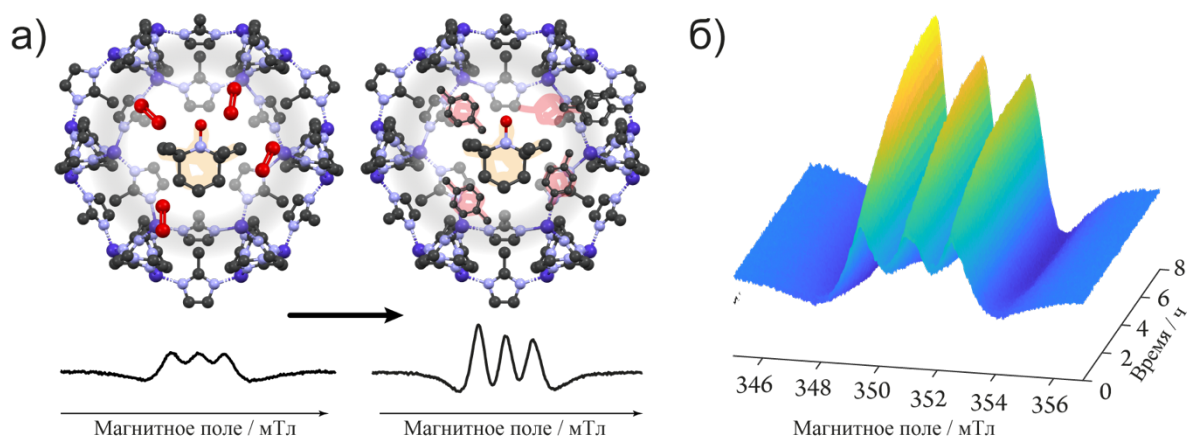


Рис. 8. Схематичное изображение каркаса ZIF-67 с нитроксильным радикалом внутри, заполненного кислородом воздуха (начальное состояние) или парахилолом (конечное состояние) и соответствующие данным состояниям спектры стационарного ЭПР, записанные в режиме второй гармоники (а). Пример получаемого время-разрешенного спектра ЭПР спинового зонда в процессе диффузии парахилола внутрь МОКП ZIF-67 (б).

На рисунке 8 приведены полученные кривые диффузии изомеров ксилолов в МОКП ZIF-67 и ZIF-8. Полученные кривые показывают, что скорость диффузии внутрь каркаса ZIF-67 для веществ в ряду п-ксилол > м-ксилол > о-ксилол уменьшается (рис. 8а) с увеличением их кинетического диаметра (6.62 Å, 7.26 Å, 7.27 Å соответственно [28]). Такая же закономерность наблюдается для МОКП ZIF-8 ([22] и рис. 8б).

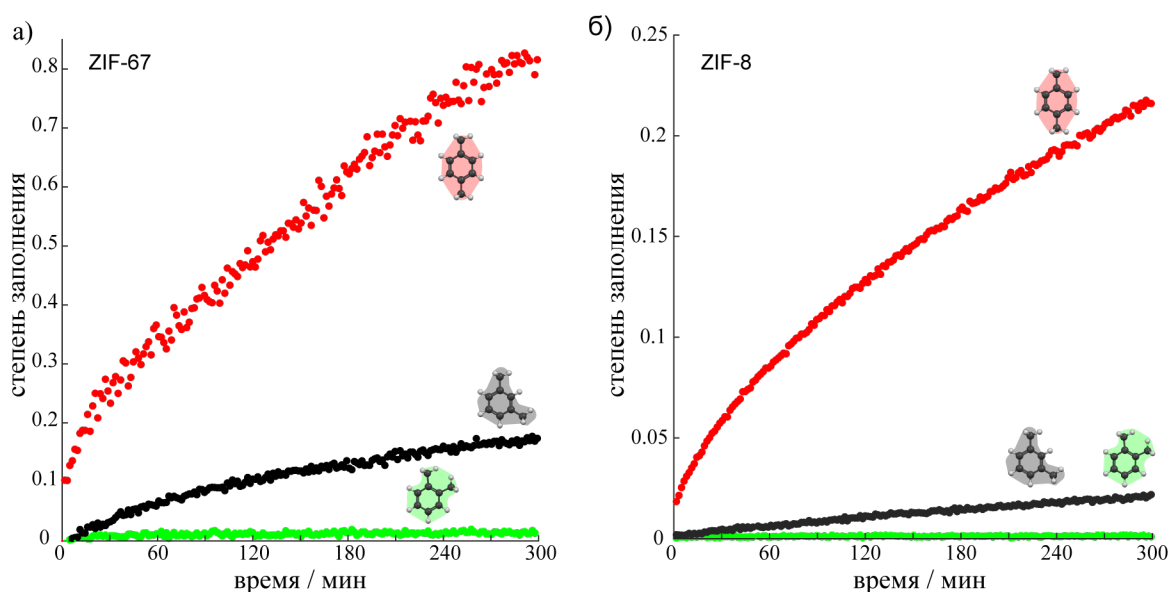


Рис. 9. Кривые диффузии ксилолов в МОКП ZIF-67 и ZIF-8, записанные при температуре 295 К.

Примечательно, что скорость заполнения пор ZIF-67 значительно выше, чем МОКП ZIF-8. Апробация моделирования формы получаемых кинетик диффузии классическими моделями диффузии в твердых телах [29] не дала удовлетворительного результата. В связи с этим для количественной оценки скорости диффузии была выбрана степень заполнения пор каркаса на 90-ой минуте эксперимента, когда заметная часть адсорбата уже находится внутри пор. Для проведения измерений был выбран парахилол, так как для него наблюдается наибольшая

скорость диффузии внутрь каркасов. Например, для ZIF-67 и ZIF-8 степень заполнения каркаса параксилолом на 90-ой минуте составила 40.4% и 10.7% соответственно. Такое различие соответствует увеличению скорости заполнения в 3.8 раз.

Следует отметить, что на наблюдаемую в данном подходе кинетику диффузии также должен влиять размер частиц. Поэтому для образцов полученных МОКП были измерены распределения частиц по размерам методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Полученные результаты показали, что для МОКП ZIF-67 основной пик распределения частиц по размерам имеет максимум на 800 нм (объемное содержание данной фракции 95%, разброс 300 нм), а для ZIF-8 основной пик находится на 1100 нм (объемное содержание данной фракции 83%, разброс 300 нм). Такое отличие между образцами является незначительным и не может обеспечить изменение скорости заполнения полостей ZIF-67 параксилолом в 3.8 раз.

В целом, применение модифицированного подхода и его дополнение традиционным хроматографическим подходом к исследованию адсорбата показало, что заполнение МОКП ZIF-67 C8-ароматическими углеводородами протекает существенно быстрее (более чем в 2-3 раза), чем в ZIF-8 при соизмеримом размере частиц. При этом не происходит ухудшения селективности разделения. Такая характеристика МОКП ZIF-67 выгодно отличает его для задачи промышленного применения в качестве адсорбента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе были развиты подходы ЭПР к исследованию магнитно-концентрированных МОКП. Так, было исследовано введение радикального линкера, изоструктурного оригинальному, в магнитно-концентрированный МОКП PCN-306. Установлено, что введение радикального линкера инициирует образование наноразмерных дефектов. Благодаря совмещению традиционных методов и ЭПР подходов, был определен тип этих дефектов и выдвинута гипотеза о природе их образования. Также в данной диссертационной работе продемонстрирована информативность стационарного *in situ* ЭПР при исследовании структурных перестроек в гибких магнитно-концентрированных МОКП на примере DUT-49(Cu). Разработанный подход основан на изменении параметров расщепления в нулевом поле (РНП), характерных для кластеров Cu-Cu, в процессе структурных перестроек и/или сорбции/десорбции гостевых молекул. Следует отметить, что для таких исследований не требуется парамагнитное допирование либо введение молекул-зондов. Еще одним преимуществом подхода является высокая чувствительность и возможность проведения измерений в широком диапазоне температур от 100 К до комнатной, и даже вплоть до 400 К. В данной диссертации описана модификация подхода к исследованию диффузии гостевых молекул в МОКП методом ЭПР, и развитый подход применен к магнитно-концентрированному каркасу ZIF-67(Co). Использование



модифицированного подхода, совместно с традиционными хроматографическими измерениями, позволило заключить, что при соизмеримом размере частиц скорость заполнения МОКП ZIF-67(Co) адсорбатом происходит более чем в 2-3 раза быстрее по сравнению со структурным аналогом ZIF-8(Zn). Такая характеристика МОКП ZIF-67(Co) выгодно отличает его для промышленного применения.

**Перспективы дальнейшего развития темы исследования.** В рамках дальнейшего развития темы исследования целесообразно уделить особое внимание применению развитых подходов ЭПР к широкому кругу МОКП и, при необходимости, провести дальнейшее усовершенствование данных подходов. В фокусе исследований могут быть глубокое понимание аспектов сорбции гостевых молекул и взаимодействия гость-хозяин в магнитно-концентрированных МОКП. Кроме того, использованные в работе подходы к исследованию структурных перестроек в МОКП могут быть расширены на другие структурно-гибкие каркасы. Наконец, модернизированный подход к исследованию диффузии гостевых молекул в магнитно-концентрированных каркасах может быть применен для решения ряда практически важных задач разделения с использованием МОКП.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Исследовано влияние радикального линкера, введенного в МОКП PCN-306 в различных концентрациях, на магнитные и структурные свойства каркаса. С помощью стационарных и импульсных методов ЭПР определен магнитный мотив данного МОКП и показано формирование точечных дефектов по типу «висящий» линкер. Обнаружены низкотемпературные структурные перестройки, связанные с изменением конформации «висящего» линкера. Показано, что допирование радикальным линкером является эффективным методом направленного создания локальных дефектов в структуре МОКП. Установлено, что димерные кластеры меди(II) в структуре PCN-306 устойчивы к сорбции оксида азота(II) NO, в то время как радикальные фрагменты взаимодействуют с NO уже при субатмосферном давлении.
- 2) Разработан подход ЭПР к исследованию структурных перестроек в магнитно-концентрированном гибком МОКП DUT-49(Cu). Данные перестройки индуцируются сорбцией гостевых молекул и детектируются методом *in situ* стационарного ЭПР по изменению параметров тензора расщепления в нулевом поле. Развитый подход имеет высокую чувствительность и применим в широком диапазоне температур ( $T > 100$  K), подходящем для изучения сорбции широкого круга газов и летучих веществ.
- 3) Исследованы процессы физо- и хемосорбции гостевых молекул в МОКП DUT-49(Cu) на примере н-бутана и диэтилового эфира. Показаны различные проявления физо- и хемосорбции в спектрах ЭПР и их временной зависимости, что позволяет надежно идентифицировать данные процессы, во многих случаях трудноразличимые другими методами.
- 4) Модифицирован метод ЭПР исследования диффузии гостевых молекул внутрь МОКП для применения к магнитно-концентрированным каркасам. Показано, что диффузия изомеров ксилола в МОКП ZIF-67(Co) более чем в 3 раза быстрее по сравнению с ZIF-8(Zn), что связано с различием в

геометрии окон между полостями каркаса. Данные ЭПР подтверждены хроматографическими исследованиями. Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности использования МОКП ZIF-67(Co) для выделения параксилола из смеси C8 ароматических углеводородов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Polyukhov D.M., Krause S., Bon V., Poryvaev A.S., Kaskel S., Fedin M. V. Structural Transitions of the Metal – Organic Framework DUT-49(Cu) upon Physi- and Chemisorption Studied by in Situ Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2020. — V. 49. — P. 5856-5862.
2. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M. V. Radical-Doped Metal-Organic Framework: Route to Nanoscale Defects and Magnetostructural Functionalities // *Inorg. Chem.* — 2019. — V. 58, — № 13. — P. 8471–8479.
3. Gjuzi E., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Hoffmann F., Fedin M.V., Fröba M., Nitroxide radicals entrapped by ZIF-8 cavity: catalysis and sensing // *EPR studies of mixed-linker MOFs containing a paramagnetic linker “EuroMOF-2019”, Paris, France.* – 2019. – P. 142
4. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., EPR Study of Radical-Doped Metal-Organic Framework // *The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, Awaji island, Japan.* – 2019.
5. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Gjuzi E., Hoffmann F., Fröba M., EPR of metal-organic frameworks: from defects elucidation to new functionalities // *XI EFEP conference 2019, Bratislava, Slovakia.* – 2019.
6. Fedin M.V., Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Ivanov M.Y., Spin-probe EPR of Nanoheterogeneous Media: MOFs and IIs // *Rocky Mountain Conference, 42nd International EPR Symposium, Denver, Colorado, USA* – 2019
7. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Fedin M.V., EPR Measurements of Guests Diffusion in Magneto-Concentrated Porous Metal Organic Frameworks (MOFs) // *Modern Development of Magnetic Resonance 2020, Kazan, Russia* – 2020 – P. 182

### Список используемой литературы.

1. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science* — 2013. — V. 341, — № 6149. — P. 1230444.
2. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites // *Chem. Rev.* — 2012. — V. 112, — № 2. — P. 933–969.
3. Smith G.L., Eyley J.E., Han X., Zhang X., Li J., Jacques N.M., Godfrey H.G.W., Argent S.P., McCormick McPherson L.J., Teat S.J., Cheng Y., Frogley M.D., Cinque G., Day S.J., Tang C.C., Easun T.L., Rudić S., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S., Schröder M. Reversible coordinative binding and separation of sulfur dioxide in a robust metal–organic framework with open copper sites // *Nat. Mater.* — 2019. — V. 18, — № 12. — P. 1358–1365.
4. Knebel A., Geppert B., Volgmann K., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Twiefel J., Heitjans P., Volkmer D., Caro J. Defibrillation of soft porous metal-organic frameworks with electric fields // *Science* — 2017. — V. 358, — № 6361. — P. 347–351.
5. Qazvini O.T., Babarao R., Shi Z.-L., Zhang Y.-B., Telfer S.G. A Robust Ethane-Trapping Metal–Organic Framework with a High Capacity for Ethylene Purification // *J. Am. Chem. Soc.* — 2019. — V. 141, — № 12. — P. 5014–5020.
6. Islamoglu T., Chen Z., Wasson M.C., Buru C.T., Kirlikovali K.O., Afrin U., Mian M.R., Farha O.K. Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals // *Chem. Rev.* — 2020. — V. 120, — № 16. — P. 8130–8160.
7. Liao P.Q., Shen J.Q., Zhang J.P. Metal–organic frameworks for electrocatalysis // *Coord. Chem. Rev.* — 2018. — V. 373. — P. 22–48.
8. Jiao L., Wang Y., Jiang H.L., Xu Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30, — № 37. — P. 1–23.
9. Allendorf M.D., Dong R., Feng X., Kaskel S., Matoga D., Stavila V. Electronic Devices Using Open Framework Materials // *Chem. Rev.* — 2020. — V. 120, — № 16. — P. 8581–8640.
10. Sun C.Y., Qin C., Wang X.L., Yang G.S., Shao K.Z., Lan Y.Q., Su Z.M., Huang P., Wang C.G., Wang E.B. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle // *Dalt. Trans.* — 2012. — V. 41, — № 23. — P. 6906–6909.
11. Perec M., Bagglo R., Sartoris R.P., Santana R.C., Peña O., Calvo R. Magnetism and structure in chains of copper dinuclear paddlewheel units // *Inorg. Chem.* — 2010. — V. 49, — № 2. — P. 695–703.

12. Hao Z., Song X., Zhu M., Meng X., Zhao S., Su S., Yang W., Song S., Zhang H. One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu<sup>2+</sup> ion // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — V. 1, — № 36. — P. 11043–11050.
13. Cui Y., Zhang J., He H., Qian G. Photonic functional metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* — 2018. — V. 47, — № 15. — P. 5740–5785.
14. Li J., Kuang Y., Meng Y., Tian X., Hung W.-H., Zhang X., Li A., Xu M., Zhou W., Ku C.-S., Chiang C.-Y., Zhu G., Guo J., Sun X., Dai H. Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Formate on a Copper-Based Electrocatalyst at High Pressures with High Energy Conversion Efficiency // *J. Am. Chem. Soc.* — 2020. — V. 142, — № 16. — P. 7276–7282.
15. Xiao J.-D., Jiang H.-L. Metal–Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis // *Acc. Chem. Res.* — 2019. — V. 52, — № 2. — P. 356–366.
16. Steves J.E., Stahl S.S. Copper(I)/ABNO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Alleviating Steric and Electronic Constraints of Cu/TEMPO Catalyst Systems Scheme 1. Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols with a (bpy)Cu I /TEMPO/NMI Catalyst System Scheme 2. Simplified Catal // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 1. — P. 15742–15745.
17. Park J., Kim H., Jung Y. Origin of selective guest-induced magnetism transition in Fe/MOF-74 // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — V. 4, — № 15. — P. 2530–2534.
18. Xu G., Otsubo K., Yamada T., Sakaida S., Kitagawa H. Superprotonic conductivity in a highly oriented crystalline metal-organic framework nanofilm // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135, — № 20. — P. 7438–7441.
19. Ye Y., Gong L., Xiang S., Zhang Z., Chen B. Metal–Organic Frameworks as a Versatile Platform for Proton Conductors // *Adv. Mater.* — 2020. — V. 32, — № 21. — P. 1–28.
20. Hwang S., Lee E.J., Song D., Jeong N.C. High Proton Mobility with High Directionality in Isolated Channels of MOF-74: research-article // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — V. 10, — № 41. — P. 35354–35660.
21. Shekhah O., Chernikova V., Belmabkhout Y., Eddaoudi M. Metal–Organic Framework Membranes: From Fabrication to Gas Separation // *Crystals.* — 2018. — V. 8, — № 11. — P. 412.
22. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Gromilov S.A., Fedin M. V. Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes: rapid-communication // *Nano Lett.* — 2019. — V. 19. — P. 6506–6510.
23. Peralta D., Chaplais G., Paillaud J.L., Simon-Masseron A., Barthelet K., Pirngruber G.D. The

separation of xylene isomers by ZIF-8: A demonstration of the extraordinary flexibility of the ZIF-8 framework // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2013. — V. 173. — P. 1–5.

24. Bencini A., Gatteschi D. EPR of exchange coupled systems. — 2012.
25. Pöppl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and pulsed ESR spectroscopy of cupric ions in the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
26. Pöppl A., Kunz S., Himsl D., Hartmann M. CW and Pulsed ESR Spectroscopy of Cupric Ions in the Metal– Organic Framework Compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, — № 7. — P. 2678–2684.
27. Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G., Bogomyakov A., Fedin M., Dolganov A., Magdesieva T., Novotortsev V., Eremenko I. Influence of the nature of organic components in dinuclear copper (II) pivalates on the composition of thermal decomposition products // *Polyhedron.* — 2010. — V. 29, — № 7. — P. 1734–1746.
28. Webster C.E., Drago R.S., Zerner M.C. Molecular dimensions for adsorptives // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120, — № 22. — P. 5509–5516.
29. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — V. 110, — № 35. — P. 17315–17328.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину Матвею Владимировичу за научное руководство, поощрение свободы творчества, возможность реализации идей, помощь и всестороннюю поддержку.

Автор выражает признательность коллегам – сотрудникам лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. Иванову Михаилу Юрьевичу и аспиранту Порываеву Артему Сергеевичу за совместную работу, творчество, времяпровождение и дружбу; С.Л. Веберу, А. Р. Мельникову и И.О. Тимофееву за полезные дискуссии.

Автор также выражает благодарность коллегам-соавторам: профессору Михаэлю Фроба (Michael Fröba), Франку Гофману (Frank Hoffmann), Еве Гузи (Eva Gjuzi) из университета Гамбурга (*University of Hamburg*); профессору Стефану Каскелю (Stefan Kaskel), Володимиру Бону (Volodymyr Bon), Саймону Краузе (Simon Krause) из университета Дрездена (*Technische Universität Dresden*); д.ф.-м.н. С.А. Громилову, к.ф.-м.н. Сухих Александру Сергеевичу из ИНХ СО РАН за совместную работу по научным проектам.

Автор благодарит всех сотрудников Международного томографического центра СО РАН за дружественную атмосферу.

Автор выражает благодарность школьному преподавателю физики Турцевой Ирине Владимировне и школьному преподавателю химии Спиридоновой Елене Геннадьевне за то, что привили любовь к науке и познанию.

Особую благодарность Автор выражает семье: маме – Мжельской Людмиле Ивановне, отцу – Полухову Максиму Викторовичу, бабушке – Полуховой Наталье Иннокентьевне за достойное воспитание; жене Полуховой Юлии Андреевне за вдохновение и всестороннюю поддержку.



ПОЛЮХОВ Даниил Максимович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МОКП  
МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

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](http://academ-print.ru)

[info@academ-print.ru](mailto:info@academ-print.ru)