



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Нові функціональні матеріали для вилучення і утилізації CO₂»
(назва Проєкту)

Назва конкурсу _«Підтримка досліджень провідних та молодих учених» _____
Реєстраційний номер Проєкту _2020.02/0071 _____

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) _2020.02/0071 _____
«Нові функціональні матеріали для вилучення і утилізації CO₂»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу _«Підтримка досліджень провідних та молодих учених» _____ (назва конкурсу)
протокол від «16-17» вересня 2020 року № 21.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту
Початок – 30 жовтня 2020 року;
Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн. _3,392,650 _____
(три мільйони триста дев'яносто дві тисячі шістсот п'ятдесят) _____

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік _448,910 _____
2-й рік _1,511,430 _____
3-й рік _1,432,310 _____

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено _7_ виконавців, з них:
доктори наук _1_____
кандидати наук _5_____
інші працівники _1_____.

**3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї)
СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ**

Грантоотримувач: Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Організаційно-правова форма підприємства /установи/організації
 Державна організація (установа, заклад, підприємство)
Підпорядкованість підприємства/установи /організації
 Міністерство освіти і науки України
Код ЄДРПОУ 02070944
Код(и) КВЕД 72.11, 72.19, 72.20

Стратегічні напрями наукової діяльності Відповідають пріоритетним напрямам розвитку науки й техніки (Закон України № 2519-VI від 09.09.10): Фундаментальні наукові дослідження з найважливіших проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу. Інформаційні та комунікаційні технології. Енергетика та енергоефективність. Раціональне природокористування. Науки про життя, нові технології профілактики та лікування найпоширеніших захворювань. Нові речовини і матеріали.

ПІБ керівника підприємства/установи/організації Губерський Леонід Васильович, академік НАН України, доктор наук, професор

Юридична адреса підприємства/установи/організації

вул. Володимирська, 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Поштова адреса

Україна, 01601, місто Київ, вул. Володимирська, 64/13

Фактична адреса

Україна, 01601, місто Київ, вул. Володимирська, 64/13

Телефон 044-239-31-41

Адреса електронної пошти office.chief@univ.net.ua

Посилання на веб сторінку підприємства/установи/організації <http://www.univ.kiev.ua>

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

Розробити принципи дизайну структури та методології супрамолекулярного синтезу нових гібридних ультрамікропоруватих матеріалів для сучасних екологічних технологій вилучення і утилізації диоксиду карбону.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Синтезувати нові гібридні матеріали на основі неорганічних оксидів, фторидів, (оксо) фторометалатів і органічних лігандів, встановити їх кристалічну структуру, термічну стійкість і здатність до включення малих молекул. Визначити параметри питомої поверхні і сорбційної ємності та з'ясувати придатність матеріалів для вилучення CO₂ та їх каталітичні властивості в реакціях хімічної конверсії CO₂.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Контроль вмісту атмосферного диоксиду карбону являє глобальний виклик. Розроблені теоретичні основи його вилучення з повітря та вимоги до функціональних характеристик перспективних для цього матеріалів. Встановлені сорбційні властивості мікропоруватих метал-органічних каркасів та їх потенційна придатність як селективних фізіосорбентів диоксиду карбону та каталізаторів його хімічної конверсії.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Бажані характеристики матеріалів для поглинання диоксиду карбону буде досягнуто для нового покоління гібридних ультрамікропоруватих сполук та іонних піразолатів. Новизна підходу до дизайну структури матеріалів полягає в раціональному поєднанні компонентів різної природи шляхом вбудовування органічних блоків у полімерні неорганічні мотиви, що властиві структурам оксидів та фторидів.

- **Методологія дослідження** (до 400 знаків)

Нові гібридні матеріали будуть отримані шляхом супрамолекулярного синтезу з органічними лігандами, що поєднуюватимуть неорганічні підструктури у тривимірні каркаси. Будуть визначені термічні, спектральні та кристалохімічні особливості. Параметри сорбції отримуватимуть для диоксиду карбону та модельних субстратів, а каталітичні властивості матеріалів будуть встановлені для реакції епоксидування.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту.

Створено бібліотеку поліфункціональних органічних сполук – похідних 1,2,4-тріазолу та піразолу, що придатні як місткові ліганди для зв'язуванні йонів металів у полімерні структури, виявляють задовільну термічну стабільність та надають необхідні метричні, конформаційні та функціональні передумови подальшого отримання мікропоруватих координаційних каркасів для реалізації Проєкту. Головними особливостями отриманих лігандів є спорідненість до катіонів перехідних металів та здатність утворення містків між близько розташованими металічними центрами. Це має забезпечити можливість інтегрувати органічний компонент у типові неорганічні метал-оксидні (фторидні) мотиви для отримання хімічно і термічно стійких гібридних каркасів, що виявляють постійну поруватість.

Для цього були досліджені умови органічних реакцій, розроблено методики синтезу та отримано біфункціональні похідні 1,2,4-тріазолу в тому числі біс-тріазоли, що включають ароматичні, аліфатичні та аліциклічні молекулярні молекулярні платформи різної геометрії та ефективною довжини, нові біс-(1,2,4-тріазоли) кутової будови, гетерофункціональні 1,2,4-тріазолілкарбоксилати та 4-(3,5-диметилпіразол-4-іл)-1,2,4-тріазол. Розроблено нові методики реакції трансамінування легкодоступного N,N-диметилформамід азину для дериватизації аліфатичних та ароматичних амінів, в тому числі природних амінокислот. Розроблено синтетичні шляхи функціоналізації остова 4,4'-біпіразолу, методика синтезу якого була оптимізована і опробована для укрупнених загрузок. Досліджені реакції нітрування 4,4'-біпіразолу та відновлення нітро сполук в аміні. Знайдено умови, що забезпечують селективність і високі виходи реакцій заміщення по декількох стадіях, в тому числі регіоселективність заміщення одного або двох наявних гетероциклів, результаті чого розроблені методики та отримані різноманітні нітро та аміно заміщені похідні 4,4'-біпіразолу, що містять від однієї до чотирьох функціональних груп. Показано, що амінопіразоли отримуються з високими виходами при каталітичному відновленні нітропіразолів гідразином в присутності нікелю Ренея. При цьому легко відновлюються декілька наявних нітро груп, що дозволило розробити зручні методики синтезу гетероциклічних поліамінів. Отримано алкіл заміщені 4,4'-біпіразоли, в тому числі покращені та оптимізовані методики синтезу 3,3',5,5'-тетразаміщених 4,4'-біпіразолів. З використанням реакцій циклоприєднання динітродієнів отримано дизаміщені 4,4'-біпіразоли. Нові органічні сполуки синтезовано з високою практичними виходами, вони були ідентифіковані за результатами мікроаналізу, спектральними методами (ЯМР, ІЧ) та рентеноструктурно.

Дані термоаналітичного дослідження (диференційний термічний аналіз) вказують на придатність нових органічних сполук як лігандів для синтезу термічно стійких координаційних полімерів і йонних сполук. Всі типи досліджених органічних матеріалів на основі 1,2,4-тріазолу та 4,4'-біпіразолу виявляють задовільну термічну стабільність, що типово перевищує 250 °С, а найкращі отримані показники досягають 382 °С. При цьому термічний розклад зазвичай відбувається лише після топлення матеріалів, а тому слід очікувати на додаткову стабілізацію органічних лігандів при утворенні полімерних координаційних сполук.

За даними дифракційних досліджень визначено повні кристалографічні параметри та встановлено кристалічну і молекулярну будову п'яти нових органічних сполук та двох йонних

солей на основі 1,2,4-тріазолу та 4,4'-біпіразолу. Показано, що функціональні та конформаційні особливості цих речовин роблять їх привабливими об'єктами для дослідження координаційно – хімічних властивостей по відношенню до йонів перехідних металів. Виявлені особливості міжмолекулярних взаємодій різної природи в кристалічних структурах (від типових сильних водних зв'язків до слабких π -взаємодій ароматичних систем і нітро груп), що важливі для можливості специфічної функціоналізації поверхонь кристалічних порожнин в структурах координаційних полімерів. Показано, електронозбагачені амінопіразоли здатні виступати π -акцепторами водневих зв'язків, причому NH_2 -групи аміно-4,4'-біпіразолів схильні до утворення слабких зв'язків $\text{N-H}\cdots\pi$, тоді як для самих піразольних груп лігандів більш типові сильні водневі зв'язки $\text{N-H}\cdots\text{N}$. Для структуроутворення нітро заміщених 4,4'-біпіразолів важливі як водневі зв'язки, так і невалентні взаємодії NO_2 -груп. Різний спосіб таких супрамолекулярних взаємодій веде до виникнення кристалічних поліморфів 3,3',5,5'-тетранітро-4,4'-біпіразолату піридинію, причому переродження структури метастабільного поліморфу супроводжується зменшенням числа $\text{NO}_2\cdots\text{NO}_2$ зв'язків та утворенням більшої кількості $\text{CH}\cdots\text{O}$ зв'язків. Розгляд внесків міжмолекулярних контактів різних типів до поверхонь Хіршфельда надає можливість кількісного аналізу взаємодій у таких системах.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Функціональні особливості синтезованих органічних лігандів, а саме їх здатність 1,2,4-тріазолів, піразолатів та карбоксилатів поєднувати близько розташовані йони металів та інтегруватися в неорганічні оксидні (фторидні) структури, надають значні переваги для отримання термічно стійких гібридних неорганічно-органічних матеріалів для реалізації Проєкту. Розроблено технологічно привабливі методики синтезу сполук, що можуть знайти практичне використання. Зокрема, хімічний вихід принципової стадії синтезу 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-біпіразолу покращено від 41% до 80%, а для ключового інтермедіату 4,4'-біпіразолу знайдено умови синтезу без використання підвищеного тиску. Термічна стабільність отриманих органічних лігандів (найкращі показники 382 °C) досягає або перевищує кращі прототипи серед споріднених систем (250-300 °C).

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Нові методики синтезу 1,2,4-тріазолів можуть знайти використання в фармацевтичній хімії для отримання біологічно активних похідних природних амінокислот. Розроблені ефективні методики синтезу 4,4'-біпіразолу та його 3,3',5,5'-тетразаміщених похідних дозволяють здешевити вартість матеріалів і відкривають нові перспективи практичного використання метал-органічних каркасів на основі біпіразолів в процесах сорбції та розділення речовин. Отримані результати, зокрема щодо перебігу реакцій нітрування гетероциклічних сполук, можуть бути використані для навчального процесу. Вони є внеском до розробки лекційних курсів та нових лабораторних робіт з хімії гетероциклічних сполук, що привернуть увагу студентів до аспектів специфічної реакційної здатності та протолітичних властивостей азолів. Окремі результати виконання Проєкту будуть використані для підготовки магістерської випускної роботи студента.


Анотований звіт не містить відомостей, що заборонені до відкритого опублікування.

Науковий керівник Проєкту

Провідн. наук. співроб. Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Домасевич Костянтин Валентинович

(ПІБ)



(підпис)

11.12.2020р.