

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заст.директора Інституту фізичної хімії
ім. Л.В.Писаржевського НАН України
академік НАН України
В.В. Павлішук



(ПІБ)

2020 року

М. П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту із виконання наукових досліджень і розробок

«Розвиток підходів до структурно-функціонального дизайну нових дискретних і супрамолекулярних комплексів лантаноїдів - перспективних одноіонних магнетиків і люмінесцентних матеріалів»

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»

Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0202

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок:
реєстраційний номер: 2020.02/0202, назва Проєкту: «Розвиток підходів до структурно-функціонального дизайну нових дискретних і супрамолекулярних комплексів лантаноїдів - перспективних одноіонних магнетиків і люмінесцентних матеріалів»

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

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту

Початок – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок:

«05» листопада 2020 року № 181/02.2020;

Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн.

9 957 200 грн. (дев'ять мільйонів дев'ятсот п'ятдесят сім тисяч двісті гривень)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 2 457 200 грн. (два мільйони чотириста п'ятдесят сім тисяч двісті гривень)

2-й рік 4 500 000 грн. (чотири мільйони п'ятсот тисяч гривень)

3-й рік 3 000 000 грн. (три мільйони гривень)

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту було залучено 4 виконавці, з них:

доктори наук _____1_____;

кандидати наук _____2_____;

інші працівники _____1_____.

студенти – 3

Інформація про авторів Проєкту (в тому числі особи, які будуть залучені до виконання Проєкту за трудовим договором або угодою цивільно-правового характеру: ПІБ, основне місце роботи, посада, науковий ступінь).

Павліщук Віталій Валентинович, Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, заступник директора з наукової роботи Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, завідувач лабораторією, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України

Міхальова Олена Анатоліївна, Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук

Павліщук Анна Віталіївна, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук

Мішура Андрій Михайлович, Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, провідний інженер

До виконання проєкту залучено 3 студенти:

Борисова Катерина Валеріївна – студентка 1 курсу магістратури хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 1999 року народження.

Шпіхернюк Ірина Миколаївна – студентка 3 курсу бакалаврату хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2001 року народження.

Крейман Данило Сергійович – студент 3 курсу бакалаврату хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2000 року народження.

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

Грантоотримувач: Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Залучення субвиконавців проєктом не передбачено.

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

синтез Ln-вмісних молекулярних магнетиків і люмінесцентних ансамблів та встановлення впливу їх будови на функціональні параметри для дизайну сполук з керованими властивостями

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Розробити стратегію дизайну комплексів Ln(III) з певною симетрією координаційного вузла; встановити вплив природи аксіальних лігандів і будови координаційної сфери на характеристики молекулярних магнетиків; визначити можливість регулювання магнітних, люмінесцентних і електролюмінесцентних характеристик комплексів шляхом варіювання структурних параметрів і зовнішніх фізичних та хімічних факторів

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Комплекси лантаноїдів завдяки унікальній електронній будові проявляють корисні спектрально-люмінесцентні і магнітні властивості, що обумовлює перспективність їх використання як активних шарів світлодіодів, люмінесцентних термометрів, сенсорів, маркерів для біологічних об'єктів, молекулярних охолоджувачів, елементів пам'яті для надщільного збереження інформації та створенні квантових комп'ютерів.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

полягає в спрямованості на створення засад раціонального дизайну молекулярних магнетиків з високими значеннями бар'єрів анізотропії, а також високо- і електро-

люмінесцентних комплексів Ln(III) з регульованими властивостями. Вперше систематично будуть проведені дослідження можливості направлено керування люмінесцентними, електролюмінесцентними і магнітними характеристиками комплексів Ln(III)

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Оснoву методології дослідження складають сучасні теоретичні уявлення і результати квантово-хімічних розрахунків щодо залежності люмінесцентних і магнітних властивостей сполук лантаноїдів від їх електронної будови (величини різниці енергії триплетного рівня ліганду та випромінювального рівня Ln³⁺), молекулярної структури (локальної симетрії координаційної сфери) і організації в кристалічній ґратці.

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 (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

В рамках проведених науково-дослідних робіт за першим етапом виконання проєкту (ЕВП 1) згідно завдань календарного плану було проведено синтез ряду заміщених триспіразолілборатних і гідроксаматних лігандів за модифікованими літературними методиками, що дозволило спростити синтетичні процедури і суттєво збільшити вихід цільових продуктів. Отримано зразки цих полідентатних лігандів у мультиграмових кількостях, необхідних для виконання подальших етапів проєкту, а саме подальшого синтезу нових комплексів лантаноїдів. Зразки синтезованих лігандів, а також всіх проміжних сполук, охарактеризовано комплексом незалежних фізичних методів (ІЧ- і ЯМР- спектроскопії та мас-спектрометрії), що дало змогу підтвердити утворення цільових продуктів і їх чистоту. Результати мікроаналізу елементів (С, Н, N) додатково підтвердило склад отриманих лігандних систем.

За модифікованими на цьому етапі літературними синтетичними підходами отримано полікристалічні зразки лантаноїд-вмісних гетерополядерних металомакроциклічних сполук, що містять іони лантаноїдів (Gd³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺), у грамових кількостях, необхідних для подальших досліджень, зокрема для направленої зміни додаткових лігандів в аксіальних позиціях і подальших магнетохімічних досліджень. Склад зразків комплексних металомакроциклічних блоків встановлено за допомогою мікроаналізу. Дослідження полікристалічних зразків металомакроциклічних комплексних блоків з іонами Gd³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ методом ІЧ-спектроскопії підтверджують координацію аміно-групи і місткову координацію гідроксаматної групи у складі аміногідроксаматних лігандів. Будову катіонних гетерополядерних металомакроциклічних комплексів з карбонат- або нітрат- протианіонами встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. На прикладі металомакроциклічних комплексів, що містять іони Ho³⁺ і Dy³⁺, показано формування близьких до планарності металомакроциклічних комплексів, що містять іони лантаноїдів у цільовому пентагональному екваторіальному оточенні. Комплекси з карбонат-аніоном [$\{Ln-MC(CO_3)\}_2(\mu-CO_3)$] містять два металомакроциклічні фрагменти поєднані містково-координованим карбонат-аніоном, а координаційні сфери іонів лантаноїдів доповнені термінальними аксіально-координованими карбонат-аніонами. За рахунок відмінностей у координації місткового карбонат-аніону до іонів Ln³⁺ у складі двох металомакроциклічних фрагментів, у комплексах міститься октакоординовані та нонакоординовані іони Ln³⁺. Металомакроциклічні комплекси [Ln-MC(NO₃)₂](NO₃) з нітрат-аніоном не олігомеризовані та містять три нітрат-аніони (два з них термінально координовані до іонів у складі металомакроциклу, а один залишається некоординованим). Іони Ln³⁺ у складі цих комплексів є октакоординованими. Зважаючи на лабільність нітрат-аніонів, реакції заміщення з аксіальними лігандами проводилися з металомакроциклічними комплексами, що містять нітрат-аніони як протиіони. Розроблено оригінальні методики синтезу та встановлено оптимальні умови кристалізації металомакроциклічних комплексів з заміщеними карбоксилатними і сульфатними лігандами у якості аксіальних лігандів. Отримані полікристалічні зразки охарактеризовано методами

мікроаналізу і ІЧ-спектроскопії, а кристалічну будову комплексів встановлено методом монокристалного рентгеноструктурного аналізу. Показано, що при взаємодії з амінобензойною кислотою утворюється комплекс, в якому іони Ln^{3+} у складі металомакроциклічного комплексу октакоординовані. Задля отримання цільової пентагонально-біпірамідальної геометрії координаційних вузлів іонів Ln^{3+} у якості аксіальних лігандів нами були обрані ароматичні карбоксилати і сульфонати з об'ємними замісниками у бічних ланцюгах. Показано, що при взаємодії з 4,4'-азодибензойною кислотою та татразином у лужному середовищі, утворюються комплекси у яких в складі металомакроциклічних комплексів іони лантанодів гептакоординовані. Розрахунки оптимізованої геометрії координаційних вузлів іонів Ln^{3+} у цих комплексах показали, що в рамках виконання ЕВП №1 виконано його завдання, а саме одержано пентагонально-біпірамідальну (D_{5h}) локальну симетрію координаційного оточення іонів Ln^{3+} .

Розроблено підходи до синтезу моноядерних люмінесцентних комплексів Eu^{3+} та Tb^{3+} з трис(піразоліл)боратними лігандами, складу Tr_2LnCl , $\text{Tr}^{4\text{Me}}_2\text{LnCl}$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{LnCl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$). Оскільки до складу отриманих комплексів входять монодентантні ліганди - Cl^- , H_2O , піразол, які можуть легко заміщуватися полідентантними аніонами, синтезовані сполуки можна розглядати в якості «будівельних блоків» для подальшого одержання поліядерних комплексів. Показано, що комплекси Tr_2LnCl , $\text{Tr}^{4\text{Me}}_2\text{LnCl}$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{LnCl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) проявляють інтенсивну метал-центровану люмінесценцію червоного (Eu^{3+}) або зеленого (Tb^{3+}) кольорів за рахунок відігравання ролі лігандів-антен трис(піразоліл)боратними аніонами. Це дозволяє очікувати прояву поліядерними комплексами, що будуть отримані з використанням зазначених моноядерних сполук в якості «будівельних блоків» на наступних етапах виконання проекту, інтенсивної метал-центрованої емісії

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

Наукова робота проведена на рівні, що відповідає найкращим зарубіжними науковим дослідженням у цій сфері. За результатами, отриманими в рамках виконання даного проекту готуються до подачі статті у високореєтингових зарубіжних та вітчизняних фахових журналах, а також патенти України.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проекту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Цінність проекту обумовлена постійно зростаючою суспільною та економічною необхідністю у створенні нових технологій, зокрема, спінтроніки, квантових комп'ютерів і нового покоління елементів пам'яті для надщільного запису інформації та мініатюризації електроніки. Синтезовані нові молекулярні і супрамолекулярні системи, які можуть використовуватися як функціональні блоки для отримання модифікованих комплексів, які потенційно можуть знайти застосування при створенні елементів пам'яті з надщільним записом інформації, в квантових комп'ютерах, спінтроніці. Даний проєкт має фундаментальний характер, проте ряд з результатів може мати практичну цінність, що зазначено вище. До проведення досліджень у рамках проєкту долучено трьох студентів, що дозволить підготувати нових молодих фахівців в галузі неорганічної, фізичної та супрамолекулярної хімії. Отримані студентами результати будуть представлені на молодіжних конференціях і використані при написанні дипломних робіт.

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

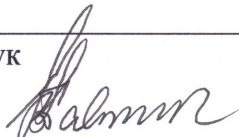
Отримані металомакроциклічні і моноядерні люмінесцентні комплекси лантанодів будуть використані при цілеспрямованому дизайні поліядерних сполук, які можуть бути покладені в основу створення матеріалів для активних компонентів електролюмінесцентних пристроїв: екранів, дисплеїв, інформаційних табло, люмінесцентних термометрів та барвників, квантових

комп'ютерів і пристроїв для надщільного запису і зберігання інформації. Фундаментальні результати проекту після опублікування будуть включені до ряду курсів, що викладаються на хімічних факультетах університетів, і до сучасних підручників з неорганічної і фізико-неорганічної хімії, а також фізичних методів дослідження неорганічних сполук.

Примітка: Анотований звіт не повинен містити відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проекту
академік НАН України

В.В.Павліщук



(підпис)