

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор Інституту фізичної хімії
ім. Л.В.Писаржевського НАН України
академік НАН України
В.Г. Кошечко



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 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 та назва Проєкту) 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

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2022 рік
Тривалість виконання Проєкту у 2021 році
Початок – 30.04.2021
Закінчення – 15.12.2021

Загальна вартість Проєкту, грн. 9 727 900,00 грн (дев'ять мільйонів сімсот двадцять сім тисяч дев'ятсот грн. нуль копійок)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 2 457 200,00 грн. (два мільйона чотириста п'ятдесят сім тисяч двісті гривень нуль копійок)
2-й рік 4 270 700,00 грн. (чотири мільйони двісті сімдесят тисяч сімсот гривень нуль копійок)
3-й рік 3 000 000,00 грн. (три мільйони гривень нуль копійок)

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 4 виконавців, з них:

доктори наук 1;
кандидати наук 2;
інші працівники 1;
студенти - 3

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

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

Залучення субвиконавців проектом не передбачено.

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

створення Ln(III)-вмісних молекулярних магнетиків і люмінесцентних ансамблів та встановлення впливу їх будови на функціональні властивості для дизайну сполук з керованими характеристиками

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 особливостям електронної будови проявляють унікальні 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 розробку засад раціонального дизайну високо- і електролюмінесцентних комплексів Ln(III) з регульованими властивостями, а також молекулярних магнетиків з високими значеннями бар'єрів анізотропії. Вперше систематично будуть проведені дослідження можливості направлено керування люмінесцентними, електролюмінесцентними і магнітними характеристиками комплексів Ln(III)

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Основу 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 у 2021 р. згідно завдань календарного плану на першому етапі роботи було проведено синтез ряду лігандних систем, необхідних для подальшого отримання комплексів лантаноїдів з унікальними магнітними і люмінесцентними характеристиками. Зокрема, було розроблено три нові та оптимізовано три відомі методики синтезу за якими отримано чотири карбоксилатні та два ацетилацетонатні ліганди з редокс-активними фрагментами дифеніламіну, карбазолу, тетратіафульвалену, фероцену та 2,6-дитретбутилфенолу. Для забезпечення ефективної координації до іонів металів до складу лігандів вводилися карбоксильні або ацетилацетонатні фрагменти, тоді як додаткові функціональні групи у складі ліганду є редокс-активними або характеризуються дірковою провідністю. Введення фрагментів з дірковою провідністю, таких як карбазольний та дифеніламіновий до складу лігандів, і, як наслідок, комплексів лантаноїдів, має забезпечити високу провідність шарів макетів світлодіодів на основі таких сполук, і, відповідно, підвищення характеристик цих систем, зокрема, зменшення напруги початку світіння. З іншого боку, введення редокс-активних фрагментів, таких як фероценовий, тетратіафульваленовий, 2,6-дитретбутилфенольний, дозволить змінювати

електронну будову координаційних сполук, і, як наслідок, їх люмінесцентні характеристики, шляхом прикладання електричної напруги. Також, очікується, що деякі з редокс-фрагментів, зокрема фрагмент 2,6-дитретбутилфенолу, будуть чутливими до опромінення, а отже емісійні характеристики відповідних координаційних сполук будуть залежати від інтенсивності опромінення та довжини хвилі світла. Враховуючи, що редокс-активні фрагменти будуть введені в бічний ланцюг ліганду, можна очікувати, що будова лантаноїдного координаційного центру залишатиметься сталою, а отже буде можливість створення систем, зміна люмінесцентних властивостей яких буде оборотною.

У рамках виконання завдань проекту запланованих на ЄВП1 у 2021 р. нами було синтезовано ряд макроциклічних лігандів типу «1+1» та «2+2» шляхом конденсації ізофталевого альдегіду, диметилового ефіру 2,6-піридиндикарбоксилату з різними аліфатичними або ароматичними поліамінами задля отримання у подальшому на їх основі моноядерних лантаноїд-вмісних комплексів. Отримані лігандні системи системи містять п'ять або шість донорних атомів у макро- або квазімакроциклічному кільці і можуть сприяти формуванню пентагональної або гексагональної екваторіальної координаційної сфери іонів лантаноїдів. Необхідність синтезу макро- і квазімакроциклічних лігандів, що здатні забезпечувати формування пентагональної або гексагональної екваторіальної координаційної сфери зумовлена пошуком лігандних систем придатних до формування моноядерних комплексів лантаноїдів з пентагонально-біпірамідальними і гексагонально-біпірамідальними координаційними оточеннями. Інтерес до таких систем пояснюється притаманним їм пригніченням небажаного явища квантового тунелювання, що сприяє повільній релаксації намагніченості і обумовлює високі значення анізотропного бар'єру намагніченості. Розроблено дві нові та оптимізовано п'ять відомих методик синтезу, за якими отримано 7 квазімакроциклічних лігандів шляхом конденсації 2,6-діацетилпіридину та 2,6-піридиндикарбонової кислоти з ароматичними і аліфатичними діамінами, 2-(амінометил)піридином і 2-гідразинопіридином. Синтезовано 13 макроциклічних лігандів на основі реакцій конденсації 2,6-діацетилпіридину, ізофталевого діальдегіду та 2,6-піридиндикарбонової кислоти з ароматичними і аліфатичними діамінами. Розроблено одну нову та оптимізовано одинадцять відомих методик синтезу. У випадку модифікованих методик синтезу вдалося знайти синтетичні умови, що не потребують використання інертної атмосфери, дозволяють значно скоротити час синтезу і у деяких випадках збільшити виходи цільових продуктів, які було напрацьовано у мультиграмових кількостях, необхідних для подальшого синтезу комплексів лантаноїдів. Склад і будову синтезованих лігандів охарактеризовано методами мікроаналізу, ІЧ- і ЯМР- спектроскопії та мас-спектрометрії.

У рамках виконання завдань проекту запланованих на ЄВП2 у 2021 р. нами було розроблено методики синтезу 46 нових лантаноїд-вмісних сполук, причому будову 14 з них було встановлено методом монокристалічного рентгеноструктурного аналізу. Зокрема розроблено методики синтезу 8 моноядерних комплексів Dy^{3+} і Ho^{3+} з пентадентатними N- та N,O-донорними макроцилічними лігандами, 4 моноядерних комплексів Dy^{3+} і Ho^{3+} з гексадентатним N-донорним макроцилічним лігандом та 4 моноядерних комплексів Dy^{3+} і Ho^{3+} з пентадентатним N-донорним квазімакроцилічним лігандом. У якості аксіальних лігандів для формування пентагонально- і гексагональнобіпірамідальних геометрій використовували монодентатні заміщені фосфіносіди. Склад синтезованих полікристалічних зразків комплексів встановлено на основі мікроаналізу. На основі даних ІЧ-спектроскопії підтверджено координацію макро- і квазімакроциклічних лігандів, а дослідження комплексів методом рентгенофлюоресцентної спектроскопії підтверджують формування комплексів і вміст у зразках синтезованих сполук йонів лантаноїдів. Взаємодія макроциклічних комплексних блоків $[Ln-MC(NO_3)_2](NO_3)$ з карбоксилатними лігандами дозволила отримати 4 нові комплекси, будову яких встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Показано, що при взаємодії $[Ln-MC(NO_3)_2](NO_3)$ (Gd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}) з 4,4'-азодибензойною кислотою формуються димерні комплекси, в яких макроциклічні комплексні блоки зв'язані містковим полікарбоксилатним лінкером. Йони лантаноїдів у цих димерах є гептакоординованими, а розрахунки оптимізованої геометрії координаційних вузлів іонів Ln^{3+} у цих комплексах показали, що у комплексах реалізується цільова пентагонально-біпірамідальна (D_{5h}) локальна симетрія координаційного оточення іонів Ln^{3+} . Внаслідок взаємодії $[Ho-MC(NO_3)_2](NO_3)$ з 2,6-нафталендикарбоновою кислотою утворюється 2D-координаційний полімер у якому реалізується аксіальна монодентатна координація об'ємних карбоксилатних лігандів до

йонів Ho(III). Згідно розрахунків оптимізованої геометрії координаційних вузлів гептакоординованих іонів гольмію(III) у комплексі реалізується пентагонально-біпірамідальна геометрія. Розроблено методики синтезу моно- та поліядерних комплексів лантаноїдів на основі трис(піразоліл)боратних лігандів і 4,4'-біс(2-сульфонатостирил)біфенілом діаніону (Ssp^{2-}) або заміщеними карбоксилат-аніонами на основі яких синтезовано 26 нових сполук, будову 10 з яких встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Синтезовані комплекси досліджено методами ІЧ спектроскопії, вольтамперометрії, порошкового рентгенофазового аналізу, а їх склад встановлено методом елементного аналізу.

Опубліковано оглядову узагальнюючу статтю з одноіонного магнетизму та дві статті за результатами, отриманими в рамках проекту, в peer-reviewed журналах що рецензуються у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus.

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. Опубліковано оглядову узагальнюючу статтю з одноіонного магнетизму та дві статті за результатами, отриманими в рамках проекту, в peer-reviewed журналах що рецензуються у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus.

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

Цінність проєкту 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 лігандні системи можуть використовуватися як функціональні платформи для дизайну нових комплексів лантаноїдів. Синтезовані комплекси лантаноїдів можуть потенційно 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 наукової роботи 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 ними курсових робіт.

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

Розроблені методики синтезу отриманих лігандних систем будуть використовуватися для раціонального синтезу нових лігандів і комплексів лантаноїдів на їх основі. Інформація щодо одержаних координаційних сполук лантаноїдів створить засади для 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 проєкту після опублікування у наукових фахових виданнях 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 Проєкту
академік НАН України

В.В.Павліщук

(підпис)