

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка



професор

Ганна ТОЛСТАНОВА

2021 р.

М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проекту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Нові функціональні матеріали для вилучення і утилізації CO₂»
(назва Проекту)

Назва конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»

Реєстраційний номер Проекту 2020.02/0071

Підстава для реалізації Проекту з виконання наукових досліджень і розробок
(реєстраційний номер та назва Проекту) 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

Загальна тривалість виконання Проекту 2020 рік – 2022 рік

Тривалість виконання Проекту у 2021 році:

Початок – 26 квітня 2021 року

(дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок);

Закінчення – 15 грудня 2021 року.

Загальна вартість Проекту, грн. 3 315 520,00 (три мільйони триста п'ятнадцять тисяч п'ятсот двадцять гривень 00 копійок)

Вартість Проекту по роках, грн.:

1-й рік: 448 910,00 (чотириста сорок вісім тисяч дев'ятсот десять гривень 00 копійок);

2-й рік: 1 434 300,00 (один мільйон чотириста тридцять чотири тисячі триста гривень 00 копійок);

3-й рік: 1 432 310,00 (один мільйон чотириста тридцять дві тисячі триста десять гривень 00 копійок).

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. Рациональне природокористування. Науки про життя, нові технології профілактики та лікування найпоширеніших захворювань. Нові речовини і матеріали.

ПІБ керівника підприємства/установи/організації Бугров Володимир Анатолійович, 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 диоксида 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.

З'ясовані особливості перебігу гідротермальних реакцій у багатокомпонентних системах на основі оксидів та фторидів металів, в тому числі з іонами металів різної природи, розроблені методики синтезу сполук на основі гетерометалічних систем M^{II} (Co, Ni, Cu, Zn), M^{V,VI} (V, Nb, Ta, Mo, W), 1,2,4-тріазольних та піразольних лігандів та методики синтезу гібридних оксо(фторо)металатних каркасів M^{II}/(L)/(M^{V,VI}O_nF_{6-n}) в присутності молекул-гостей різної природи (ароматичні вуглеводні та їх похідні). Оксометалатні будівельні блоки дискретної будови ([Mo₈O₂₆]⁴⁻) виявляються при малих концентраціях оксиду MoO₃ і вищій кислотності розчинів, тоді як кристалізація бажаних гібридних гетероядерних полімерів ([M^{II}(L)Mo₃O₁₀]_n або [M^{II}(L)₂Mo₄O₁₃]_n) відбувається при підвищенні вмісту MoO₃. У фторидних розчинах Nb(V) прогнозовано формує будівельні блоки [NbOF₅]²⁻, тоді як перебіг реакцій Ta(V) ускладнюється утворенням поліядерних фторотанталатів. Вперше отримано сполуки на основі [Ta₆O₉F₁₈]⁶⁻. Для Mo(VI) та W(VI) отримуються комплекси з дискретними оксофтороаніонами [MO₂F₄]²⁻. Показано, що аналіз концентраційних діаграм кристалізації надає особливо багаті

можливість для пошуку нових сполук і розробки методів їх синтезу. З використанням такого підходу отримано нові метал-оксидні, метал-оксофторидні та фторометалатні координаційні каркаси, оптимізовано методики синтезу з огляду на отримання продуктів бажаного складу, фазової чистоти та хімічних виходів реакцій. Досліджено поведінку 4,4'-біпіразолів та їх нітро похідних у розчинах неорганічних основ та розроблено методики синтезу йонних піразолатів металів. Вперше показано, що такі сполуки можна отримувати з водних розчинів, а сильноосновний піразолат-йон хімічно сумісний з молекулами води і утворює гідратовані солі. Визначена гідролітична стабільність нових матеріалів.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову близько 80 нових сполук, в тому числі 40 йонних піразолатів металів та 33 гібридних органо-неорганічних координаційних каркасів тріазольних та піразольних лігандів. Визначено структурну поведінку піразолат-йонів в солях, характер та енергетику йон-дипольних взаємодій. Вперше охарактеризовано поведінку сильноосновних піразолат-йонів в гідратному оточенні як акцепторів множинних водневих зв'язків. Вперше визначено будову піразолатів рубідію та цезію, а також гетерометалічних піразолатів. Показано, що в йонних солях піразолати виявляють виражену схильність до π -координації, яка зростає в ряду $Cs > Rb > K \gg Na$. Якщо для катіонів Na^+ π -координації не спостерігається, то у випадку Cs^+ вона є найважливішим структурним фактором. В гетерометалічних сполуках (Na/Cs ; Na/K ; Na/Rb ; K/Cs) π -зв'язки утворюються селективно з важчим катіоном. Виявлено унікальні приклади хімічного зв'язку в солях лужних металів, такі як фероценоподібні структури π -Cs- π , тригональна $K(\pi)_3$ та тетраедрична $Cs(\pi)_4$ координація. Визначено особливості координаційної геометрії, топологічні та метричні характеристики метал-органічних каркасів. Встановлені наявність та розмір кристалічних мікропорожнин, а також хімічна природа поверхні мікропор, зокрема наявність і конфігурація специфічних центрів взаємодії з CO_2 субстратом (нуклеофільні центри, донори водневих зв'язків). За результатами попередніх випробувань сорбції парів дихлорметану обгрунтований вибір перспективних матеріалів для подальшої реалізації Проєкту, в тому числі $[M^{II}(V^{IV}OF_4)(H_2pztr)_2](F)_2$.

Показано, що тривимірні координаційні каркаси $[Cu(Me_4bpz)_2\{M^V OF_5\}]_n$ мають виражену схильність до клатратоутворення і виявляють спорідненість до ароматичних молекул-гостей. У випадку гостей різного молекулярного розміру (тіофен порівняно до мезитилену) можливі варіації просторової симетрії, але тривимірна топологія каркасу зберігається. Супрамолекулярні взаємодії забезпечуються набором слабких водневих зв'язків CN -донорів та F -акцепторів. Показано, що катіонні частки $M^{II}(піразол)_4^{2+}$ є багатоцентровими рецепторами оксофторидних аніонів, причому координаційні і водневі зв'язки $NH \cdots F$ діють у синергії для забезпечення щільного поєднання компонентів в $[M^{II}(піразол)_4\{M^V OF_5\}]_n$. За даними термічного аналізу встановлена можливість вилучення молекул-гостей з структури каркасів, причому повна десольватація ґраток відбувається до температури 200-220 °C і найлегше для клатратів з тіофеном і бензолом. Десольватовані каркаси стійкі до 320°C і вище, що обгрунтовує вибір ґраток $[Cu(Me_4bpz)_2\{M^V OF_5\} \cdot Guest]_n$ для отримання постійно поруватих матеріалів і подальшого дослідження сорбційних властивостей.

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

Здатність органічних містків 1,2,4-тріазолів та піразолатів поєднувати йони металів на коротких відстанях є ключовою передумовою отримання термічного стійких постійно поруватих матеріалів, в тому числі сполук гібридної природи з органічними і неорганічними містками. Отримані в даному Проєкті матеріали виявляють стійкість вище

320°C (до 450 °C для 4,4'-біпіразолатів цинку та гібридних сполук на основі оксиду молібдену), що відповідає кращим аналогам. Отримані йонні піразолати, що є перспективними хемосорбентами CO₂, на відміну від відомих аналогів є стійкими до вологого повітря, причому їх можна отримувати навіть з водних розчинів. Підвищена термічна та гідролітична стійкість розроблених матеріалів є суттєвою перевагою для їх використання в технології зв'язування CO₂.

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

Розроблені методики гідротермального синтезу дозволять отримати нові матеріали для застосування в технологіях сорбції та каталізу, а оптимізація процесів синтезу сприятиме зменшенню вартості таких матеріалів для практичних застосувань. Результати являють значний інтерес також і для суміжних областей. Значне накопичення нітро експлозофорів в структурі 3,3',5,5'-тетранітро-4,4'-біпіразолу та його солей є шляхом до перспективних матеріалів подвійного призначення (вибухові та піротехнічні матеріали). Виявлені множинні взаємодії $M^{II}(\text{піразол})_4^{2+} / M^V\text{OF}_5^{2-}$ надають механізм прецизійного контролю орієнтації полярних октаедрів $M^V\text{OF}_5^{2-}$ в кристалічних структурах, що закладає методологію отримання полярних структур вищої вимірності та, врешті, створення нецентросиметричних кристалів для застосування в електрооптиці. Нові дані щодо π -координації катіонів лужних металів та її селективності щодо Na та K важливі для біохімії, зокрема для кращого розуміння селективності взаємодії в калієвих каналах клітин. Розроблені методики синтезу органічних сполук, зокрема дериватизації амінокислот та функціоналізації остова адамантану можуть знайти використання в фармацевтичній хімії для отримання біологічно активних препаратів. Окремі результати виконання Проєкту будуть використані для підготовки докторської дисертації та випускної роботи студента магістратури.

Науковий керівник Проєкту

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

Домасевич Костянтин Валентинович

(ПІБ)



(підпис)