

Анотація циклу наукових праць
«СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ»
Домасевич К.В., Зайцев В.М., Миськів М.Г., Павліщук В.В., Трохимчук А.К.,
Фрицький І.О., Холін Ю.В., Шульгін В.Ф.

Від дизайну молекули до дизайну матеріалу з необхідними корисними властивостями – така сучасна тенденція розвитку хімічної науки. Реалізація цієї тенденції здійснюється двома шляхами: зверху вниз (від макро-об'єктів через мікро до нано-) чи знизу вгору - конструюванням складних супрамолекулярних систем і далі- нанооб'єктів з простих молекулярних. Саме другий шлях вважається найбільш перспективним, оскільки дозволяє планувати як склад та будову молекули так і геометрію супрамолекулярного утворення. У 1987 році за розробку та реалізацію ідеї створення супрамолекулярних ансамблів з простих молекул Д. Крам, Ж.-М. Лен і Ч. Педерсен були відзначені Нобелівською премією.

Сьогодні супрамолекулярна хімія – одна з наймолодших галузей хімії. Перспективи її розвитку – це створення нових функціональних матеріалів, зокрема, нецентросиметричних кристалів для нелінійної оптики, виробів для магнітного захисту від низькочастотних полів, молекулярних і нанорозмірних магнітних матеріалів для надщільного запису інформації, високоселективних адсорбентів та сенсорів, контейнерів для зберігання і транспортування газів; у створенні речовин-матриць для молекулярного розпізнавання, селективного вилучення, розділення та концентрації речовин, високоефективних матеріалів для стереоспецифічного селективного гетерофазного каталізу, в інформаційних технологіях, енергетиці, біохімії та медицині. На основі супрамолекулярних сполук вже сьогодні можна створюються нанотрубки, молекулярні проводи, резистори, діоди, випрямлячі, перемикачі та фоточутливі елементи.

Актуальність

Актуальність досліджень в галузі супрамолекулярних координаційних сполук обумовлюється міждисциплінарним характером цього напрямку, оскільки ці дослідження лежать на перетині класичної хімії координаційних сполук, сучасного молекулярного матеріалознавства, фізико-неорганічної хімії, біохімії, фізичної хімії нанорозмірних об'єктів і сучасної мікросенсоріки. Координаційні сполуки виявилися дуже придатними для їх використання в якості «будівельних блоків» у конструюванні супрамолекулярних ансамблів. Вони мають визначену топологію, яку можна спрямовано змінювати в широких межах відомими методами та достатньо «жорсткі» для їх з'єднання містковими фрагментами (спейсерами), тобто для використання в якості «будівельних блоків». Можливість варіювати в широких межах топологію, склад будівельних блоків і спейсерів дозволяє в широких межах здійснювати направлене молекулярне конструювання супрамолекулярних поліядерних систем із заданими властивостями. Асоціація за допомогою такого молекулярного конструктора окремих координаційних сполук спочатку у бі-, а потім у три- та більше супрамолекулярні утворення, дала можливість здійснити перехід кількості – якості. В координаційних сполуках, що мають у своєму складі декілька атомів металу в супрамолекулярному утворенні, між іонами металів виникають специфічні взаємодії, які можуть бути суттєвими і визначати нові властивості ансамблю, призводити до синергізму їх дії.

Невивченість закономірностей формування супрамолекулярних ансамблів з молекулярних блоків, взаємного впливу компонентів ансамблю на властивості всього супрамолекулярного формування та значні перспективи практичного застосування супрамолекулярних координаційних сполук визначає актуальність цього напрямку.

Наукова новизна

Усвідомлення важливості міжмолекулярних взаємодій викликало загальний інтерес до хімії супрамолекулярних сполук. Окремі здобутки у цій галузі відзначено Нобелівськими преміями з хімії за 1989, 1997 та 2001 роки. Після формування засад супрамолекулярної хімії, центр уваги хіміків, фахівців у галузі координаційної хімії змістився із створення окремої молекули на створення ансамблю молекул з контрольованою геометрією, ядерністю по металу та розмірністю. З початку 90-х років дослідження в галузі супрамолекулярних координаційних сполук були розпочаті на теренах колишнього СРСР. Наукові школи, засновані академіками К.Б. Яцимирським та В.В. Скопенком були в авангарді цих досліджень. Сучасні досягнення названих шкіл сформувалися у цикл робіт, що висунуто на здобуття Державної премії України з науки і техніки.

Розробки авторів циклу мають високий міжнародний рівень. Про це свідчить наступне:

- Значну кількість статей висунутого циклу опубліковано у провідних міжнародних наукових журналах, таких як *Angewandte Chemie*, *J. Amer. Chem. Soc.*, *Chem. Materials*, *Chem. Comm.*, *J. Phys. Chem.*, *Inorg. Chem.*, *Langmuir* та інш. У виданнях з імпаکت-фактором більше двох надруковано понад 70 статей.
- Цитування окремих публікацій циклу перевищує 100.
- Наукові досягнення авторського колективу відзначалися в ряду «найвагоміших досягнень хімічної науки», зокрема, в оглядовій статті у “*Chemical Science*“ 2004, V. 1, Iss. 4, P. 28)
- Статті авторів циклу неодноразово відзначалися як найкращі у номері через розміщення частини результатів на обкладинці журналу (наприклад, статті у *Dalton Transactions* 2004, 695; *Z. Anorg. Allg. Chemie* 2004, 1413).
- Наукові дослідження авторів циклу робіт стали основою для проектів, що фінансувалися з фонду фундаментальних досліджень України, низки довгострокових міжнародних проектів, що фінансувалися НАТО (2 проекти), ІНТАС (2 проекти), DFG та CNRS, DAAD, в яких українські вчені плідно співпрацювали з

провідними науковцями кращих університетів Австрії, Німеччини, Франції, Великої Британії, США та Польщі.

ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ЦИКЛУ РОБІТ

В галузі хімічної будови супрамолекулярних координаційних сполук:

1. Вперше сформульовано положення просторово-конформаційної і функціональної відповідності окремих координаційних структурних блоків та спейсерів, що обумовлюють склад та топологічні особливості супрамолекулярних комплексів та координаційних полімерів, зокрема, кристалічних структур, що містять гігантські поліедричні порожнини, утворених з моноядерних блоків.
2. Встановлено важливу роль специфічних невалентних взаємодій (топологічного переплетення, водневих, гідروفобних і π - π зв'язків) в утворенні супрамолекулярних координаційних ансамблів і координаційних полімерів. Продемонстровано можливість поєднання і співіснування в кристалах підструктур різної хімічної природи (ковалентних і нековалентних). Розроблено підхід до прогнозування будови і властивостей таких сполук. Знайдено можливість контролю кристалічної структури, що виникає за рахунок переплетення і самовключення незв'язаних валентними взаємодіями підструктур. Показано роль в формуванні супрамолекулярних координаційних сполук нових типів взаємодій, зокрема, взаємодії, що відбувається між неподіленою електронною парою субстрату і електронodefіцитними гетероциклами; а також доведено існування нового типу водневих зв'язків за участю азольних гетероциклів
3. Застосування розроблених положень про просторово-конформаційну і функціональну відповідність окремих координаційних структурних блоків та спейсерів дозволило спрогнозувати і реалізувати новий спосіб їх організації у тривимірну структуру, передбачити існування нових поліморфів і умови їх отримання; розроблено підходи до створення макроскопічної хіральності, що виникає при самоорганізації нехіральних компонентів. Встановлено існування супрамолекулярних координаційних сполук, що мають багаторівневу організацію, а також знайдено новий тип ізомерії – ізомерію двовимірних координаційних каркасів.

В галузі фізико-неорганічної хімії супрамолекулярних координаційних сполук

1. Показано, що супрамолекулярним координаційним сполукам 3d-металів притаманне існування специфічного виду електронних взаємодій, не характерне для попереднього рівня організації матерії – моноядерних комплексів, а саме, обмінних взаємодій між спіновими моментами окремих іонів металів, які визначають електронну будову і магнітну поведінку таких об'єктів. Сформульовано критерії виникнення нового явища в супрамолекулярних парамагнітних системах – спінової фрустрації; вперше показано, що для деяких топологій супрамолекулярних координаційних сполук домінуючі антиферромагнітні обмінні взаємодії можуть призводити до локального ферромагнітного впорядкування спінових моментів і стабілізації високоспінового основного стану, що може знайти застосування при направленому дизайні молекулярних магнетиків.
2. Сформульовані положення, згідно з якими супрамолекулярні комплекси являють собою проміжний рівень організації між моноядерними об'єктами класичної неорганічної хімії і нанорозмірними об'єктами, що дозволило здійснити синтез ряду нанорозмірних оксидів структури шпінелі, виходячи з супрамолекулярних координаційних сполук. Показано, що отримані таким чином шпінелі проявляють суперпарамагнітні властивості та відрізняються високими значеннями залишкової намагніченості і, в деяких випадках, високою температурою блокування.

В галузі молекулярного матеріалознавства:

3. Показано, що супрамолекули, утворені поліядерними комплексами певної будови 3d- металів, включені у міцели, можуть виступати в ролі темплатів в синтезі мезопоруватих матеріалів, які при подальшій обробці утворюють наночастинки металів або оксидів в мезопорах, що відкриває широкі можливості для дизайну та створення наномагнітних матеріалів різної будови і призначення. Розроблені положення лягли в основу дизайну ферімагнітного нанокомпозиту, який завдяки утворенню супрамолекулярного аддукту з імуноглобулінами дозволяє здійснювати експрес концентрування і подальше видалення цього класу протеїнів з сироватки, що суттєво спрощує процес виділення препаратів імуноглобулінів для біохімії і медицини.
4. Знайдені ключові фактори, що визначають відмінність процесів комплексоутворення в розчині і на поверхні, а саме:
 - o для адекватного опису кислотно-основних та комплексоутворюючих властивостей органокремнеземів необхідно використовувати спеціальні моделі, які враховують кооперативний характер кислотно-основних рівноваг та рівноваг комплексоутворення за участю ансамблю закріплених груп,
 - o іммобілізація призводить до зниження основності лігандів, виявлено, що причинами цього ефекту є міжмолекулярні взаємодії в іммобілізованому шарі та зменшенням ступенів свободи лігандів при закріпленні.
5. Запропоновано та термодинамічно обґрунтовано змістовні моделі, що можуть застосовуватися для фізико-хімічного опису рівноваг на межі фаз супрамолекулярний ліганд – метал у розчині.
6. Розроблено методи вивчення характеру розподілу іммобілізованих лігандів та їх густини.
7. Встановлено основні особливості процесів комплексоутворення на поверхні.
8. Закладено основи металокомплексного каталізу поліядерними супрамолекулярними комплексами. Проказано, що ефективність таких каталізаторів обумовлена мультисайтовим зв'язуванням субстратів і їх більш ефективною і селективною активацією.

В галузі біонеорганічної хімії:

1. Проведено структурне і функціональне моделювання активних центрів поліядерних металовмісних протеїнів, зокрема СО-Н₂ – гідрогеназ, алканоксидаз, уреаз, поліядерних переносників електрону тощо. Зокрема, показано, що екстраординація вільних радикалів до металоцентру призводить до їх термодинамічної стабілізації.
2. Досліджено структуру перших прикладів комплексів з монодентано координованими гідразидними лігандами. Встановлено, що причиною аномальної координації ліганду є невалентні стекінг-взаємодії;
3. Встановлено, що в нанорозмірних спейсерованих біядерних комплексах Cu(II), незважаючи на велику відстань між моноядерними субдиницями (до 1 нм), реєструються слабкі обмінні взаємодії між парамагнітними центрами, найбільш яскравим проявом яких є спостереження у спектрах ЕПР семи ліній надтонкої структури за рахунок взаємодії обох непарних електронів з двома ядрами міді;
4. Зроблено висновок про можливість використання нанорозмірних спейсерованих димерів міді при конструюванні так званих супрамолекулярних пристроїв, будівельні блоки яких зв'язані ковалентно, але зберігають, хоча би частково, свої властивості.

Практичне застосування розробок

1. Встановлені специфічні для хімії іммобілізованих комплексів ефекти дали змогу запропонувати унікальні адсорбенти для селективного вилучення з розчинів іонів благородних металів.
2. Розроблені матеріали були використані для пошуку рудопроявів паладію в Україні. Їх застосування дозволило виявити паладій в рудних мінералах балки Широка Кіровоградської області із вмістом паладію 1 г/т.
3. Розроблено, атестовано на галузевому рівні та впроваджено методику визначення золота в природній воді для пошуку ореолів знаходження золота з одночасним визначенням важких металів. Одержані результати використані при створенні карти прогнозу знаходження благородних металів в Україні.
4. Розроблено підходи до синтезу координаційних каркасів мікропоруватої будови. Такі сполуки виявляють властивості цеолітів – вони здатні зворотно адсорбувати значні кількості газів, зокрема, компонентів повітря і природного газу, і є перспективними для вилучення, концентрування, розділення і зберігання речовин, становлячи альтернативу роботі із газами під високим тиском.
5. Раціональний вибір молекулярних блоків дозволив отримати кристалічні каркаси, в яких об'єм поліедричних порожнин сягає тисяч кубічних ангстремів – рекордних значень для молекулярних сполук і комплексів іонів металів з нейтральними лігандами. Ця властивість є ключовою для створення не лише адсорбентів для зберігання газів, але й унікальних мікроскопічних реакторів для проведення взаємодії між окремими ізольованими молекулами.
6. Показано, що в гетерополіядерних комплексах діамагнітний метал може впливати на характер магнітного обміну між парамагнітними центрами. Таким чином, відкриваються нові можливості у створенні магнітних матеріалів з регульованим магнітними властивостями шляхом зміни природи діамагнітного металу.
7. Встановлено, що спейсеровані біядерні комплекси міді(II) на основі ацилдігідразонів трифторацетилацетону виявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону при достатньо низькій температурі (150-250 °С).

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ

Результати циклу наукових праць узагальнені в 5 монографіях, 370 наукових статтях, захищені 28 авторськими свідоцтвами і патентами. Вони були представлені на багатьох авторитетних міжнародних симпозіумах та конференціях.