

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U003757

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-12-2024

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гіюк Володимир Миколайович

2. Volodymyr Giyuk

Кваліфікація: д.філософ, 102

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 03-02-2023

Спеціальність за освітою: 102 Хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 703

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

Код за ЄДРПОУ: 16459396

Місцезнаходження: вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

Код за ЄДРПОУ: 16459396

Місцезнаходження: вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31

Тема дисертації:

1. Спіновий перехід в металоціанідних комплексах Fe(II) з біциклічними азиновими лігандами
2. Spin crossover in Fe(II) cyanometallic complexes with bicyclic azine ligands

Реферат:

1. Гіюк В.М. Спіновий перехід в металоціанідних комплексах Fe(II) з біциклічними азиновими лігандами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «102 – Хімія» (галузь знань – «10 Природничі науки»). – Національний університет «Кієво-Могилянська академія», Міністерство освіти і науки України, Київ, 2022. Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню фізичних властивостей нових комплексних сполук Fe(II) зі спіновим переходом (СП) на основі біциклічних азинових лігандів та лінійних або плоскочватратних ціанометалатних ко-лігандів, встановленню їхньої кристалічної будови та дослідженню кінетичних ефектів перебігу СП. У результаті виконання роботи було отримано 7 нових металоціанідних комплексів Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів, таких як фталазин (pht), піридазино[4,5-d]піридазин (pdzpdz), 2-фенілпіразин (Phpz), 1,6-нафтиридин (1,6-naphthy). Показано, що комплекси на основі pht та pdzpdz з плоскочватратними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються одноетапним СП за низьких температур з широкою петлею термічного гістерезису. Комплекси на основі Phpz з лінійними ціанометалатними ко-лігандами

характеризуються двоетапним СП за низьких температур без гістерезису, а металоціанідному комплексу на основі 1,6-naphthy властивий одноетапний СП з широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури. Таким чином, показано що варіація пари азиновий ліганд/ко-ліганд приводить до отримання комплексів Fe(II) із кардинально різним набором основних параметрів СП (температура, різкість, завершеність та гістерезис). На основі результатів монокристалного рентгеноструктурного аналізу показано, що всі отримані сполуки мають схожі структурні мотиви, які притаманні аналогам клатратів Гофманна: йони феруму(II) мають псевдооктаедричне координаційне оточення $[FeN_6]$ з двома азиновими лігандами в аксіальному положенні та чотирма диціанометалатними $[MI(CN)_2]^-$ (де MI = Ag або Au) або тетраціанометалатними $[MII(CN)_4]^{2-}$ (де MII = Pd або Pt) фрагментами, що займають екваторіальні позиції. Вперше було отримано дві кристалічні структури у різних спінових станах за кімнатної температури для одного і того ж комплексу (комплекс на основі 1,6-naphthy). Було показано, що 3D каркаси на основі pdzpdz з плоскочватратними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються високою поруватістю, маючи доступні для гостей молекул пори. Шляхом порівняння властивостей фталазинових комплексів із сполуками на основі піридазину та фенілпіразинових комплексів із сполуками на основі піразину було показано, що структурна модифікація аксіального ліганду дозволяє отримати нові сполуки Fe(II) із кардинально різним набором параметрів СП. Виявлено, що перебіг СП у всіх отриманих комплексах Fe(II) супроводжується різкою зміною забарвлення комплексів (термохромним ефектом) при переході між ВС та НС станами. Показано, що ширина петлі термічного гістерезису та різкість СП у монокристалах металоціанідного комплексу Fe(II) на основі 1,6-naphthy залежить від швидкості зміни температури, що свідчить про наявність кінетичних ефектів перебігу СП в даній сполуці. Виявлено, що при швидкості зміни температури 0.1 K·хв⁻¹ комплекси характеризуються найнижчою швидкістю поширення фази (3 нм·с⁻¹) серед відомих для комплексів Fe(II) зі СП. Причиною цих кінетичних ефектів є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даної сполуки. Ключові слова: спіновий перехід, комплекси Fe(II), аналоги клатратів Гофманна, біциклічні азинові ліганди, кристалічна структура, магнітні властивості, оптичні властивості, кінетичні дослідження.

2. Hiiuk V.M. Spin crossover in Fe(II) cyanometallic complexes with bicyclic azine ligands. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript. Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 –Chemistry (10 – Natural sciences). – National University of «Kyiv-Mohyla Academy», Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2022. The thesis is devoted to synthesis and study of physical properties of new spin-crossover (SCO) Fe(II) complexes based on bicyclic azine ligands and linear or square-planar cyanometallate co-ligands, establishment of their crystal structure and study of kinetic effects upon SCO. Seven new Fe(II) cyanometallic complexes based on bicyclic azine ligands, such as phthalazine (phth), pyridazino[4,5-d]pyridazine (pdzpdz), 2-phenylpyrazine (Phpz), 1,6-naphthyridine (1,6-naphthy), have been synthesized. It is shown that complexes based on phth and pdzpdz with square-planar cyanometallate co-ligands are characterized by a one-step SCO with a wide thermal hysteresis loop at low temperatures. Phpz complexes with linear cyanometallate co-ligands are characterized by a two-step SCO without hysteresis at low temperatures, and cyanometallic complex based on 1,6-naphthy is characterized by a one-step SCO with a wide thermal hysteresis loop centred at room temperature. Thus, it is shown that the variation of azine ligand/co-ligand pair leads to Fe(II) complexes with different SCO parameters (temperature, sharpness, completeness, and hysteresis). Based on the results of single-crystal X-ray diffraction analysis, it is shown that all the obtained compounds have similar structural features, which are inherent in Hofmann clathrate analogues: Fe(II) ions have a pseudo-octahedral coordination environment $[FeN_6]$ with two azine ligands in the axial positions and four dicyanometallic $[MI(CN)_2]^-$ (where MI = Ag, Au) or tetracyanometallic $[MII(CN)_4]^{2-}$ (where MII = Pd, Pt) fragments occupying equatorial positions. Two crystal structures of the same complex (1,6-naphthy complex) in different spin states at room temperature have been obtained for the first time. It was shown that 3D SCO frameworks based on pdzpdz with square-planar cyanometallate co-ligands are characterized by high porosity having guest available pores. By comparing the properties of complexes with phthalazine and with pyridazine or complexes with phenylpyrazine and with pyrazine, it was shown that the structural modification of the axial ligand allows to obtain new Fe(II) compounds

with different SCO parameters. It was found that SCO in all the obtained Fe(II) complexes is accompanied by a sharp change in the colour of the complexes (thermochromic effect) upon transition between the high-spin (HS) and the low-spin (LS) states. It is shown that the sharpness and width of the thermal hysteresis loop of SCO in single crystals of Fe(II) cyanometallic complex based on 1,6-naphthy depends on the temperature sweep rate, which indicates the existence of kinetic effects of the SCO in this compound. It was found that at a temperature change rate of 0.1 K min⁻¹ the complex is characterized by the lowest phase-boundary propagation velocity (3 nm·s⁻¹) among those known for SCO Fe(II) complexes. The reason for these kinetic effects is the presence of numerous microstructural defects in single crystals, which is an intrinsic characteristic of this compound. Key-words: spin crossover, Fe(II) complexes, Hofmann clathrate analogues, bicyclic azine ligands, crystal structure, magnetic properties, optical properties, kinetic studies.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- Two-step spin crossover in Hofmann-type coordination polymers [Fe(2-phenylpyrazine)₂{M(CN)₂}₂] (M = Ag, Au) / Hiiuk V.M., Shylin S.I., Barakhtii D.D., Korytko D.M., Kotsyubynsky V.O., Rotaru A., Shova S., Gural'skiy I.A. // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, No. 4. – P. 5302–5311.
- Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals / Hiiuk V.M., Ridier K., Gural'skiy I.A., Golub A.A., Fritsky I.O., Molnár G., Nicolazzi W., Bousseksou A. // Chemical Physics Letters. – 2021. – Vol. 770 – P. 138442.
- Spin crossover in 2D iron(II) phthalazine cyanometallic complexes / Hiiuk V.M., Shova S., Rotaru A., Golub A.A., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49, No. 16. – P. 5302–5311.
- Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework / Hiiuk V.M., Shova S., Rotaru A., Ksenofontov V., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55, No. 23. – P. 3359–3362.
- Crystal structure of catena-poly[[[tetraaquairon(II)]-trans-μ-1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene-η²N:η¹N] bis(p-toluenesulfonate) methanol disolvate] / Hiiuk, V.M., Barakhty, D.D., Shova, S., Polunin, R.A., Gural'skiy I.A. // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2017. – Vol. E73, Part 12. – P. 1977–1980.
- Координаційні сполуки феруму(II) зі спіновим переходом: створення функціональних матеріалів та їхня інтеграція у мікро- та наноконструкції / Гіюк В.М., Сулейманов Ю.М., Фрицький І.О. // Український хімічний журнал. – 2021. – Том 87, № 11. – С. 3–20.

Наукова (науково-технічна) продукція: отримання 7 нових металоціанідних комплексів fe(ii) на основі біциклічних азинових лігандів

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Голуб Олександр Андрійович
2. Alexander Golub

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-1823-2523

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

Код за ЄДРПОУ: 16459396

Місцезнаходження: вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фрицький Ігор Олегович
2. Igor Fritsky

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1092-8035

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Черній Віктор Ярославович
2. Viktor Chernii

Кваліфікація: д. х. н., пров.н.с., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2057-1639

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Радіо Сергій Вікторович

2. Serhii Radio

Кваліфікація: к. х. н., доцент, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9808-0392

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код за ЄДРПОУ: 02070803

Місцезнаходження: вул. 600-річчя, буд. 21, Вінниця, Вінницький р-н., 21021, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вітушкіна Світлана Василівна

2. Svitlana Vitushkina

Кваліфікація: к. х. н., доцент, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6765-4859

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вакулюк Поліна Василівна
2. Polina Vakuliuk

Кваліфікація: д. т. н., професор, 05.17.06

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-7828-1349

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

Код за ЄДРПОУ: 16459396

Місцезнаходження: вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Бурбан Анатолій Флавіанович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Бурбан Анатолій Флавіанович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Басенко Олена Едуардівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна