

**Дисперсійно-стебілізовані вуглеводневі олігомери та їх потенціал для наноспінтроники**

**Дисперсионно-стабилизированные углеводородные олигомеры и их потенциал для наностпинтроники**

**Dispersion-stabilized hydrocarbon oligomers and their potential for nanospintronics**

- 1. Номер державної реєстрації теми 0112U000992, НТУУ «КПІ» № 2520**
- 2. Науковий керівник - д.х.н., професор Фокін А.А., Фокин А.А., Fokin A.A.**
- 3. Суть розробки, основні результати.**  
(укр.)

Розроблено новий клас вуглеводневих матеріалів на основі діамондоїдних олігомерів та досліджено їх спектральні, термічні та електронні властивості. Розроблено методи селективної функціоналізації нижчих та вищих діамондоїдів. Створено методи сполучення нижчих діамондоїдів в олігомери. Зроблено рентгеноструктурні та термогравіметричні спектри олігомерів нижчих діамондоїдів. Запропоновано модель, яка адекватно враховує вплив дисперсійних взаємодій в олігомерах діамондоїдів на їх фізико-хімічні характеристики. Розроблено методи синтезу похідних олігомерів нижчих діамондоїдів. Зроблено фотоелектронні спектри та спектри рентгенівського поглинання отриманих олігомерів. Розроблено ефективні методи отримання симетричних та несиметричних олігомерів вищих діамондоїдів, в яких поєднуються послаблені вуглець-вуглецеві зв'язки з багаточисельними внутрішньомолекулярними Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями між атомами водню діамондоїдних каркасів. Розроблено методи синтезу функціональних похідних олігомерів вищих діамондоїдів для вивчення їх властивостей на поверхнях матеріалів як перспективні сполуки для наноспінтроники та наноелектроніки. Отримано експериментальні та розрахункові дані структури та енергетики олігомерів вищих діамондоїдів. Проведено порівняння різних базисів комп'ютерного моделювання, які можуть адекватно враховувати дисперсійні взаємодії отриманих молекул. Досліджено фізико-хімічні властивості отриманих сполук. Створено концепцію відносних вкладів сильних та слабких взаємодій в енергетику індивідуальних молекул.

(рос.)

Разработан новый класс углеводородных материалов на основе диамондоидных олигомеров и исследованы их спектральные, термические и электронные свойства. Разработаны методы селективной функционализации низших и высших диамондоидов. Созданы методы объединения низших диамондоидов в олигомеры. Сделаны рентгеноструктурные и термогравиметрические спектры олигомеров низших диамондоидов. Предложена модель, которая адекватно учитывает влияние дисперсионных взаимодействий в олигомерах диамондоидов на их физико-химические характеристики. Разработаны методы синтеза производных олигомеров низших диамондоидов. Сделано фотоэлектронные спектры и спектры рентгеновского поглощения полученных олигомеров. Разработаны эффективные методы получения симметричных и несимметричных олигомеров высших диамондоидов, в которых сочетаются ослаблены углерод-углеродные связи с многочисленными внутримолекулярными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между атомами водорода диамондоидных каркасов. Разработаны методы синтеза функциональных производных олигомеров высших диамондоидов для изучения их свойств на поверхностях материалов как перспективные соединения для наноспинтроники и нанoeлектроники. Получены экспериментальные и расчетные данные структуры и энергетики олигомеров высших диамондоидов. Проведено сравнение различных базисов компьютерного моделирования, которые могут адекватно учитывали дисперсионные взаимодействия полученных молекул. Исследованы физико-

химические свойства полученных соединений. Создана концепция относительных вкладов сильных и слабых взаимодействий в энергетику индивидуальных молекул.  
(англ.)

Spectral, thermal and electronic properties of a new class of hydrocarbon-based materials diamondoid oligomers was investigated. The methods for the selective functionalization of lower and higher diamondoids were developed. Methods of association lower diamondoids in lower oligomers have been developed. X-ray diffraction and thermogravimetric spectra of lower diamondoid oligomers were made. We propose a model that adequately accounts the effects of dispersion interactions in diamondoid oligomers for their physicochemical characteristics. The methods of synthesis of lower diamondoids oligomers were developed. Photoelectron spectra and X-ray absorption spectra of the oligomers were made. Effective methods for synthesis of symmetric and asymmetric oligomers higher diamondoidov that combine relaxed carbon-carbon bonds with numerous intramolecular van der Waals interactions between the hydrogen atoms diamondoidnyh skeletons were proposed. The methods of synthesis of functional derivatives of higher oligomers diamondoids were created to study their properties on the surfaces of materials as promising compounds for nanospintronics and nanoelectronics. The experimental and calculated data structure and energetics of higher oligomers diamondoids was made. A comparison of the different bases of computer simulation that can adequately take into account the dispersion interactions derived molecules was done. The physicochemical properties of the compounds was made. The concept of the relative contributions of strong and weak interactions in the energy of individual molecules was created.

**4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.**  
немає

**5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Робота відповідає світовому рівню. Одержані результати дозволяють за рахунок контрольованого сполучення ковалентних і дисперсійних внутримолекулярних зв'язувань створити нові вуглецеві матеріали, які знайдуть широке використання у наноспінтроніці. На відміну від існуючих спроб, заснованих на використанні нанотрубок та органічних полімерів, отримані олігомери мають підвищену стійкість та топологічну жорсткість за рахунок хімічної стабільності насичених молекул діамондоїдів, які пропонується використати для їх побудови.

**6. Економічна привабливість для просування на ринок**

Отримані результати дозволяють створити ові органічні сполуки, які можуть стати основою для отримання нових спінтронних наноматеріалів як завдяки стабілізації високоспінових станів, так і топологічній жорсткості каркасних вуглеводневих систем. Розроблена математична модель дозволяє обґрунтовано моделювати нові вуглецеві матеріали з визначеним стерічним навантаженням і, як результат, з заданими електронними властивостями. Це дозволить розробити та отримати парамагнітні молекули – перспективні сполуки для спінтроніки, які мають визначені розміри, передбачувані електронні властивості та являють собою стабільні структури у широкому діапазоні температур та, головне, хімічно інертні до окисників.

**7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).**

Отримані результати можуть бути використані як хіміками-органіками в синтезах похідних діамондоїдів, так і підприємствами хімічної та радіоелектронної промисловості. Запропоновані діамондоїдні олігомери будуть використані в біоелектроніці, як структурні блоки в оптоелектронних системах, в нанофотоніці і в багатьох інших галузях

**8. Стан готовності розробки.**

Розроблено методи синтезу діамондоїдних олігомерів та методи їх селективної функціоналізації. Створена математична модель, яка враховує вплив дисперсійних взаємодій на властивості отриманої сполуки.

#### 9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес: запроваджено новий розділ «Олігомери каркасних сполук» в курсі «Хімія каркасних сполук», оновлено курс «Органічна хімія», створено новий цикл лабораторних робіт з курсу «Хімія каркасних сполук». Захищена одна кандидатська дисертація та підготовлено до захисту одну докторську дисертацію. Видано дві монографії, опубліковано 20 статей, зроблено 17 доповідей на конференціях (з них 17 – на міжнародних). За результатами наукових досліджень студентами захищено 2 магістерські роботи, 5 дипломних проєктів спеціалістів.

#### 10. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ «КПІ», хіміко-технологічний факультет, кафедра органічної хімії та технології органічних речовин, 406-83-51, aaf@xtf.kpi.ua

#### 11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Fokina, N. A.; Tkachenko, B. A.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokin, A. A.; Schreiner P. R. Synthesis of diamondoid carboxylic acid. *Synthesis*, **2012**, *44*, 259–264.
2. Gunchenko, P. A.; Fokin, A. A. Mechanisms of activation of C–H bonds in framework compounds: Theory and experiment. *Theoret. and Experim. Khim.* **2012**, *47*, 6, 343–360.
3. Fokin, A. A.; Chernish, L. V.; Gunchenko, P. A.; Tikhonchuk, E. Yu.; Hausmann, H.; Serafin, M.; Dahl J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R. Stable alkanes containing very long carbon–carbon bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13641–13650.
4. Ishiwata, H.; Acremann, Y.; Scholl, A.; Rotenberg, E.; Hellwig, O.; Dobisz, E.; Doran, A.; Tkachenko, B.A.; Fokin, A.A.; Schreiner, P.R.; Dahl, J.E.P.; Carlson, R.M.K.; Melosh, N.; Shen, Z.-X.; Oldag, H. Diamondoid coating enables disruptive approach for chemical and magnetic imaging with 10 nm spatial resolution. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 163101 (5 p).
5. Clay, W. A.; Maldonado, J. R.; Pianetta, P.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Melosh, N.; Shen, Z.-X. Photocathode device using diamondoid and cesium bromide films *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 241605 (5p).
6. Fokin, A. A.; Butova, E. D.; Barabash, A. V.; Huu, N. N.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Schreiner, P. R. Preparative synthesis of vinyl diamondoids. *Synth. Comm.* **2013**, *43*, 1772–1777.
7. Zimmermann, T.; Richter, R.; Knecht, A.; Fokin, A. A.; Koso, T. V.; Chernish, L. V.; Gunchenko, P. A.; Schreiner, P. R.; Moller, T.; Rander, T. Exploring covalently bound diamondoid aggregates with valence photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 084310 (6 p).
8. Gunawan, M. A.; Hierso, J.-C.; Poinso, D.; Fokin, A. A.; Fokina, N. A.; Tkachenko, B. A.; Schreiner, P. R. Diamondoids: Functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 28–41.
9. Kahl, P.; Tkachenko, B. A.; Novikovskiy, A. A.; Backer, J.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. Efficient preparation of alically substituted diamondoid derivatives, *Synthesis*, **2014**, *46*, 787–798.
10. Meinke, R.; Richter, R.; Merli, A.; Fokin, A. A.; Koso, T. V.; Rodionov, V. N.; Schreiner, P. R.; Thomsen, C.; Maultzsch, J. UV resonance Raman analysis of trishomocubane and diamondoid dimers. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 034309 (5p).
11. Fokin, A. A.; Zhuk, T. S.; Pashenko, A. E.; Osipov, V. V.; Gunchenko, P. A.; Serafin, M.; Schreiner, P. R. Functionalization of Homodiamantane: Oxygen Insertion Reactions without Rearrangement with Dimethyldioxirane. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1861–1866.
12. Fokin, A.A. Ultralong alkane CC bonds. Abstracts of papers Humboldt-Conference “Chemistry and Life” – Poltava, Ukraine – May, 16–19, 2013, p. 34.

13. Fokin, A.A. Steric Effect Revisited. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. L-3.
14. Fokin A.A., Gerbig D., Schreiner, P.R. Graphane as Multylayered Material. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. C-2.
15. Zhuk T.S., Pashenko A.E., Osipov V.V., Fokin A.A. Routes to Homodiamantane derivatives. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. D-19.
16. Fokin A.A., Chernish L.V., Gunchenko P.A., Tikhonchuk E.Y., Hausmann H., Schreiner P.R. Stable Alkanes with Ultralong CC Bonds. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. D-40.
17. Gunchenko P.A., Novikovskiy A.O., Prihodchenko P.G., Serguchev Yu.A., Fokin A.A. Comparative Experimental and Computational Analysis of Hydrocarbon  $\sigma$ -Radical Cations. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. C-46.
18. Pashenko A.E., Zhuk T.S., Kurchenko K.S., Fokin A.A. Selective Functionalization of Alkanes with Highly-Electrophilic Radicals. Abstracts of papers XXIII All-Ukrainian Conference on Organic Chemistry, Chernovci, – September 16–20, 2013, p. C-142.
19. О.Є.Пашенко, А.А. Фокін, Т.С. Жук. Функціоналізація гомодіамантану зарядженими електрофілами / XIV Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2013», Львів, 26-29.05.2013, с. O50
20. T.S. Zhuk, O.O. Metka, A.A. Fokin, E. Nicol, L. Benyahia Polyethylene oxide modified by diamondoids / 11<sup>th</sup> International Workshop on Polymer Reaction Engineering, University of Hamburg, Germany, 21-24.05.2013, p. 112.
21. Черниш Л.В. Синтез, структурні особливості та реакційна здатність поліамантанів. Дис. канд. хім. наук. – Київ, 2012. – 141 с.