Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U000145

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 10-01-2025

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бойко Юрій Сергійович
2. Yuriy Boyko

Кваліфікація: 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: 07-02-2024

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 3744

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Києво-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 "Києво-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, 31.21, 31.01, 31.01.05, 31.21.25

Тема дисертації:

1. Синтез та властивості каліксареновмісних сорбентів для зв’язування Eu(III)
2. Synthesis and properties of calixarene-containing sorbents for binding Eu(III)

Реферат:

1. Бойко Ю.С. Синтез та властивості каліксареновмісних сорбентів для зв’язування Eu(III). - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія. – Національний університет «Києво-Могилянська академія», Міністерство освіти та науки України, Київ, 2023. Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей каліксареновмісних сорбентів на основі матриці силікагелю. В даній роботі нами були синтезовані каліксарени, модифіковані по верхньому вінцю макроциклу фосфонатними та фосфіноксидними групами, здатними до ефективної координації металів, та розроблено два методи іммобілізації каліксаренів на поверхню силікагелю. Фосфоровмісні каліксарени були синтезовані за реакцією Арбузова, яка полягає у взаємодії хлорометилкаліксарену з фосфорилюючим агентом. Реакцію проводять у хлороформі за кімнатної температури протягом 8-12 годин. Вона приводить до отримання каліксаренів з високими виходами. Подібно до вихідного хлорометилкаліксарену, його фосфорильовані похідні існують у конформації конус. Про конусоподібну конформацію свідчать результати спектрів 1H та 13C ЯМР. Перший метод іммобілізації

каліксаренів на поверхню силікагелю полягає у взаємодії метоксикарбонілметоксильних груп каліксаренів з аміногрупами на поверхні силікагелю з утворенням амідних зв'язків. Реакцію проводили при кип'ятінні в толуені протягом 30 год. Для цього були синтезовані фосфоровмісні каліксарени, які містять на нижньому вінці макроциклу метоксикарбонілметоксильні групи. Їх отримували з виходами 81-83 % регіоселективним діалкілюванням гідроксильних груп нижнього вінця фосфорильованих тетрагідроксикаліксаренів надлишком метилового естеру бромоцтової кислоти в присутності карбонату калію за реакцією Вільямсона. Синтез амінопропільованого силікагелю проводили при взаємодії силікагелю з 3-амінопропілетоксисиланом в сухому толуені при температурі 110 °С. Другий метод іммобілізації полягає у прищепленні фосфоровмісних тетрагідроксикаліксаренів та їх тіааналогів на поверхню силікагелю. Іммобілізацію тетрафосфорильованих тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів на силікагель проводили у два етапи. На першому етапі силікагель обробляли тетрахлорсиланом у присутності триетиламіну для отримання реакційноздатних трихлорсилільних груп на його поверхні. На другому етапі модифікований силікагель нагрівали з надлишком фосфорильованого тетрагідрокси(тіа)каліксарену та триетиламіну в толуені протягом 24 годин. Отримані силікагелі з ізо-пропоксифосфонатними та ізо-пропоксифосфінатними групами обробляли надлишком триметилбромсилану. Наступна обробка надлишком метанолу триметилсилілових естерів, отриманих в результаті цієї реакції, приводить до силікагелів, модифікованих дигідроксифосфоновими або гідроксифенілфосфіновими кислотами. Для встановлення просторової будови фосфорильованих каліксаренів методом рентгеноструктурного аналізу була досліджена молекулярна структура тетрагідроксикаліксарен фосфіноксиду та біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен фосфіноксиду. Макроциклічний кістяк тетрагідроксикаліксарен фосфіноксиду має конформацію сплощений конус. Для вивчення можливостей практичного використання отриманих сорбентів було досліджено процес сорбції європію(III) з розчинів нітратної кислоти в діапазоні pH 1-7. Були побудовані ізотерми сорбції по моделям Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної регресії. Модель Ленгмюра характеризує одношарову адсорбцію без бічної взаємодії між адсорбатами, тоді як модель Фрейндліха характеризує адсорбцію на сайтах зв'язування з різною спорідненістю до адсорбату. Характер ізотерм сорбції, а також близькі значення R2 для двох моделей вказують на енергетичну неоднорідність поверхонь сорбенту та реалізацію кількох механізмів зв'язування. Для розуміння природи комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з катіонами європію були проведені квантово-хімічні розрахунки ймовірних структр в наближенні DFT (RI-BP86/def-TZVP) для основних станів комплексів каліксарен фосфонатів та Eu(III) з шістьма неспареними електронами. Аналізувалися можливі варіанти координації катіона Eu3+ з різними за своєю природою лігандними групами: фосфонатними групами на верхньому вінці, атомами оксигену карбонільних груп замісників на нижньому вінці та ароматичними л-системами бензенових кілець. Ключові слова: каліксарени, комплексоутворення, сорбенти, силікагель, європій, квантово-хімічні розрахунки, рентгеноструктурний аналіз.

2. Boyko Yu.S. Synthesis and properties of calixarene-containing sorbents for binding Eu(III). - Qualification scientific work on manuscript rights. Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 102 – Chemistry. National University "Kyiv-Mohyla Academy", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023. The dissertation is devoted to the synthesis and investigation of the properties of calixarene-containing sorbents based on the silica gel matrix. In this work we synthesized calixarenes modified on the upper rim of the macrocycle with phosphonate and phosphine oxide groups capable to effective coordination of metals. At the same time, two methods of immobilization of calixarenes on the surface of silica gel were developed. Phosphorus-containing calixarenes were synthesized by the Arbuzov reaction, which consists in the interaction of chloromethylcalixarene with a phosphorylating agent. The reaction proceeds in a chloroform solution at room temperature for 8-12 hours and leads to the corresponding tetraphosphorylated calixarenes in high yields. Similar to the original chloromethylcalixarene, its phosphorylated derivatives exist in a cone conformation. The results of the 1H and 13C NMR spectra evidence the cone-like conformation. The molecular structure of tetrahydroxycalixarene phosphine oxide and bis-methoxycarbonylmethoxycalixarene phosphine oxide were confirmed by X-ray structural analysis.The first method of calixarenes immobilization on the silica gel surface

consists in the interaction of methoxycarbonylmethoxy groups of calixarenes with amino groups on the silica gel surface with the formation of amide bonds. The reaction was carried out by boiling in toluene for 30 hours. The phosphorus-containing calixarenes with methoxycarbonylmethoxy groups on the lower rim were synthesized with yields of 81-83%. Regioselective dialkylation of the hydroxyl groups of phosphorylated tetrahydrocalixarenes with an excess of bromoacetic acid methyl ester in the presence of potassium carbonate is occurred according to Williamson reaction. The synthesis of aminopropylated silica gel was carried out by reaction of silica gel with 3-aminopropylethoxysilane in dry toluene at 110°C. The second method of immobilization consists in the direct grafting of phosphorus-containing tetrahydroxycalixarenes onto the surface of silica gel (without an alkylamide spacer). Immobilization of tetraphosphorylated tetrahydroxy(thia)calix[4]arenes on silica gel was carried out in two stages. Silica gel was treated with tetrachlorosilane in the presence of triethylamine, at the first stage, to obtain reactive trichlorosilyl groups on its surface. In the second step, the modified silica gel was heated with an excess of phosphorylated tetrahydroxy(thia)calixarene and triethylamine in toluene for 24 hours. The resulting silica gels with iso-propoxyphosphonate and iso-propoxyphosphinate groups were treated with an excess of trimethylbromosilane. Subsequent treatment of obtained trimethylsilyl esters with methanol excess leads to silica gels modified with dihydroxyphosphonic or hydroxyphenylphosphinic acids. For a better understanding of the spatial structure of phosphorylated calixarenes, the molecular structure of tetrahydroxycalixarene phosphinoxide and bis-methoxycarbonylmethoxycalixarene phosphineoxide was investigated by X-ray analysis. The macrocyclic skeleton of tetrahydroxycalixarene of phosphine oxide has the conformation of a flattened cone.To test the possibilities of practical use of the obtained sorbents, the process of europium(III) sorption from nitric acid solutions in the pH range of 1-7 was investigated. Sorption isotherms with Langmuir and Freundlich models were constructed using nonlinear regression. The Langmuir model characterizes monolayer adsorption without lateral interaction between adsorbates, while the Freundlich model characterizes adsorption at binding sites with different affinities for the adsorbate. The behavior of the sorption isotherms as well as the close values of R2 for the two models indicate the energetic heterogeneity of the sorbent surfaces and the application of several binding mechanisms. To understand the nature of metal complexation by synthesized phosphorylated calixarenes, quantum chemical modeling was carried out. Calculations in the DFT approximation (RI-BP86/def-TZVP) were performed for the ground states of complexes of calixarene phosphonates and Eu(III) with six unpaired electrons. Possible variants of Eu3+ cation coordination by ligand groups of different nature were analyzed: phosphonate groups on the upper rim, carbonyl oxygen atoms on the lower rim and aromatic π-systems of benzene rings.
Keywords: calixarenes, complexing agents, sorbents, silica gel, europium, quantum chemical calculation, X-ray structural analysis.

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:

- Boiko, Yu.S.; Belikov, K.N.; Bryleva, K. Yu.; Bunina, Z. Yu.; Varchenko, V.V.; Rozhenko, A. B.; Drapailo, A. B.; Rodik, R. V.; Golub, A. A.; Katz, A.; Kalchenko, V. I. Grafting of phosphorus-containing tetrahydroxy(thia)calixarenes on silica enhances europium(III) adsorption. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2023, 198:9, 715-722.
- Boiko, Yu.S.; Belikov, K.N.; Bryleva, K. Yu.; Bunina, Z. Yu.; Varchenko, V.V.; Rozhenko, A. B.; Drapailo, A. B.; Rodik, R. V.; Golub, A. A.; Katz, A.; Kalchenko, V. I. Silica gels grafting with upper rim tetraphosphorylated

tetrahydroxy(thia)calixarenes. Europium (III) sorption. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2022, 197:5-6, 579-582.
- Esypenko, O.A., Boiko, Y.S., Belikov, K.N. et al. Surface Modification of Aminopropylated Silica Gel with Tetraphosphorylated bis-Methoxycarbonylmethoxycalix[4]Arenes for Effective Europium(III) Sorption. Theor. Exp. Chem. 2020, 56, 252–260.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

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. Oleksandr Golub

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

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-1823-2523

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Києво-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. Родік Роман Васильович
2. Roman Rodik

Кваліфікація: к. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2258-6957

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Костюк Олександр Миколайович
2. Oleksandr Kostyuk

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ляпунов Олександр Юрійович
2. Alexander Lyapunov

Кваліфікація: к. х. н., доцент, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7538-303X

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

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Горбик Петро Петрович

2. Petro Gorbyk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4954-336X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03291669

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 17, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Коновалова Вікторія Валеріївна

2. Victoria Konovalova

Кваліфікація: к. т. н., старший науковий співробітник, 05.17.18

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Києво-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