Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0820U100590

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-12-2020

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Олишевець Ірина Петрівна
2. Olyschevez Iryna P.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 21-12-2020

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 26.001.042

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Координаційні сполуки лантаноїдів з моно- та біс-хелатуючими лігандами карбацил- та сульфоніламідофосфатного типу

2. Lanthanide coordination compounds with mono- and bis-chelating carbacyl- and sulfonylamidophosphate type ligands

Реферат:

1. Дисертаційна робота є продовженням наукового напрямку, присвяченого синтезу та дослідженню фізико-хімічних властивостей координаційних сполук (КС) лантаноїдів з карбацил- та сульфоніламідофосфатами (КАФ та САФ лігандами). Попередні дослідження показали, що координаційні сполуки лантаноїдів з КАФ та САФ лігандами мають низку корисних властивостей, а саме: значну термічну стійкість, інтенсивну та ефективну фотолюмінесценцію, магнітні властивості та біологічну активність, що робить їх перспективними сполуками для створення функціональних матеріалів для сучасних технологій. Особливе місце в представленій роботі займає дослідження аніонних та катіонних комплексів лантаноїдів, що пов'язано з перспективами їх застосування як електропровідних розчинів, які містять люмінесціюючі йони. Такі

комплекси також можуть виступати в якості вихідних речовин для синтезу гетеробіядерних сполук та створення білих світлодіодів (WLED). У рамках даної роботи синтезовано 20 нових аніонних комплексів лантаноїдів з монохелатуючими фосфорильованими сульфамідами та двома типами катіонів. Координаційні сполуки було дослідженно за допомогою інфрачервоної, ЯМР (1H, 13C, 31P), електронної спектроскопії та із застосуванням методів елементного, термогравіметричного, калориметричного, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу. Дану дисертаційну роботу можна вважати початком нового перспективного напрямку досліджень координаційних сполук з біс хелатуючими карбацил- та сульфоніламідофосфатами, оскільки зазначені сполуки надають можливості одержання нових поліядерних комплексів з корисними фізико-хімічними властивостями. У рамках даного дослідження вперше було одержано гелікатні біядерні комплекси з біс-хелатуючим САФ лігандом (тетраметил[оксібіфеніл-4,4п-диїлди(сульфоніл)]діамідофосфатом), структурні особливості та спектральні властивості яких були досліджені за допомогою численних фізико-хімічних методів аналізу. Спроби використання даних КС європію та тербію в технології білих світлодіодів (WLED) призвели до висновку, що наразі фотолюмінофори на основі координаційних сполук (NHEt3)2[Ln2(L3)4] (Ln = Eu, Tb) доцільно використовувати як додаткові люмінофори – коректори спектру випромінювання джерела світла для суттєвого покращення спектральних та колориметричних характеристик випромінюваного білого світла. Важливою частиною дисертаційної роботи є дослідження координаційних сполук на основі нового біс-хелатуючого КАФ ліганду тетраметил[піридин-2,6-диїл(імінокарбоніл)]діамідофосфату (H2L5). Для оцінки кислотно-основних властивостей даного карбациламідофосфату були визначені константи протонування. Методом потенціометричного титрування було досліджено процес комплексоутворення в розчині і визначено константи стійкості та стехіометрію комплексів за різних значень pH. Новий КАФ ліганд є водорозчинним, що робить його перспективним в галузі біологічних досліджень. Після проведення оцінки біологічної активності in silico за допомогою комп'ютерної програми PASS було виявлено протипухлинну (antineoplastic) активність даного карбациламідофосфату. Для H2L5 встановлено in vitro наявність цитотоксичної дії щодо лейкозних клітин та відсутність гемолітичної активності у діапазоні досліджуваних концентрацій, що дозволяє зробити висновок про доцільність подальших біологічних дослідженнь сполук на основі даного ліганду. У координаційних сполуках [Ln(HL5)2(NO3)]·i-PrOH вперше для біс карбациламідофосфатів була зареєстрована тридентатна координація ліганду до йона металу з утворенням комплексів «скорпіонатного» типу. Дослідження термічних властивостей всіх синтезованих КС показали їх значну термічну стійкість (початок розпаду близько 200 °C), що свідчить про можливість практичного використання комплексів лантаноїдів з моно- та біс-хелатуючими карбацил- та сульфоніламідофосфатами в електролюмінесцентній діодній технології. А розчинність отриманих комплексів у воді відкриває перспективу для їх практичного застосування в біології та медицині. Таким чином, результати проведених в рамках даної роботи досліджень: - доповнюють знання щодо координаційно-хімічних властивостей моно- та біс-хелатуючих САФ та КАФ лігандів; - поглиблюють розуміння зв'язку спектральних характеристик лантаноїдів з будовою комплексних сполук; - сприяють розробці підходів до пошуку найбільш ефективних лігандних систем на основі карбацил- та сульфоніламідофосфатів для одержання моно- та біядерних комплексів лантаноїдів з бажаними люмінесцентними характеристиками; - демонструють потенціал практичного використання біядерних комплексів європію та тербію з біс-хелатуючим САФ лігандом в якості люмінофорів в технології білих світлодіодів.

2. This work continues the scientific direction devoted to the study of physicochemical properties of lanthanide coordination compounds with sulfonyl- and carbacylamidophosphates. Previous studies have shown that lanthanide coordination compounds with CAPh and SAPh ligands have a number of useful properties, namely: high thermal stability, intense and efficient photoluminescence, magnetic properties and biological activity, which makes them promising compounds for creating functional materials for modern technologies. A special place in the presented work is occupied by the study of anionic and cationic complexes of lanthanides, which is associated with the prospects of their use as electrically conductive solutions containing luminescent ions. Metal containing ionic liquids based on ionic complexes can be precursors for the new types of materials. Such complexes can also

act as starting materials for the synthesis of heterobinuclear compounds for white electrodiodes (WLED). In the framework of this study, 20 new anionic complexes of lanthanides with monochelating sulfonylamidophosphates and two types of cations were synthesized and characterized by the means of IR, NMR (1H, 13C, 31P) and electronic spectroscopy as well as elemental, thermogravimetric, calorimetric and X-ray diffraction methods. This work can be considered as the beginning of a new promising area of research of coordination compounds with bis-chelating carbacyl- and sulfonylamidophosphates, as these ligands provide opportunities for obtaining the new polynuclear complexes with unique physicochemical properties. This study was the first to obtain helicate binuclear complexes with bis-chelating SAPh ligand, which were investigated by the means of infrared, NMR (1H, 13C, 31P) and electronic spectroscopy, as well as by the methods of elemental, thermogravimetric and X-ray diffraction analyses. Attempts to use these europium and terbium complexes in the WLED technology have led to the conclusion that (NHEt3)2[Ln2(L3)4] (Ln = Eu, Tb) complexes can be used as additional phosphors for the light source spectrum correction. This will significantly improve the spectral and colorimetric characteristics of the white light emitted. An important part of this work is the study of coordination compounds based on the new bis-chelating CAPh ligand tetramethylpyridine-2,6-diyl-(iminocarbonyl)diamidophosphate. Its acid-base properties in methanol/water solution were studied, stability constants and stoichiometry of complexes at different pH values were determined. The new CAPh ligand is water-soluble, which makes it promising in the field of biological research. After evaluation of biological activity using the computer program PASS the antitumor (antineoplastic) activity of this carbacylamidophosphate was detected. For tetramethylpyridine-2,6-diyl-(imino-carbonyl)diamidophosphate, the presence of cytotoxic effects on leukemic cells and the absence of hemolytic activity (in the range of concentrations used) were found. That allows us to conclude that further biological studies of compounds based on this ligand are appropriate. For the first time the tridentate coordination of the ligand to the metal ion with the formation of scorpionate-type complexes was estabilished in the coordination compounds [Ln(HL5)2(NO3)]·i-PrOH based on bis carbacylamidophosphates. Studies of the thermal properties of all coordination compounds obtained have shown their high thermal stability (the beginning of decay is about 200 °C), which indicates the prospects for practical use of lanthanide complexes with mono- and bis-chelating carbacyl- and sulfonylamidophosphates in LED technology. And a good solubility in water opens the perspective for their practical application in biology and medicine. Thus, the results of research conducted in this work • supplement knowledge of the coordination and chemical properties of mono- and bis-chelating SAPh and CAPh ligands; • deepen the understanding of the relationship between the spectral characteristics of lanthanides with the structure of complex compounds; • encourage the development of approaches to find the most effective ligand systems based on carbacyl- and sulfonylamidophosphates for mono- and binuclear complexes of lanthanides with the desired luminescent characteristics; • demonstrate the perspective for practical use of binuclear europium and terbium complexes with bis-chelating SAPh ligand as phosphors in the WLED technology.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Амірханов Володимир Михайлович
2. Amirkhanov Volodymyr Mikhailovich

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бережницька Олександра Степанівна
2. Berezhnytska Oleksandra Stepanivna

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Колотілов Сергій Володимирович
2. Kolotilov Sergey

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кокозей Володимир Миколайович
2. Kokozay Volodymyr M.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Маханькова Валерія Григоріївна
2. Маханькова Валерія Григоріївна

Кваліфікація: к.х.н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Фрицький Ігор Олегович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Фрицький Ігор Олегович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.