

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U000560

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-02-2025

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Воляннюк Катерина Андріївна

2. Kateryna A. Volianiuk

Кваліфікація:

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: 09-05-2024

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 3818

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, 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 "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.01

Тема дисертації:

1. Поліоксазолін- і фтороалкільмісні поверхнево-активні макроініціатори та функціональні мікро- і наноструктури на їх основі.
2. Polyoxazoline- and fluoroalkyl-containing surface-active macroinitiators and functional micro- and nanostructures based on them.

Реферат:

1. Дисертація присвячена синтезу нових поверхнево-активних функціональних макроініціаторів із контрольованими структурними та молекулярно-масовими характеристиками, які містять блоки та/або бічні ланцюги поліоксазолінів (пОкс), фтороалкільних спиртів (ФС) та реакційні кінцеві або бічні фрагменти, а також отриманню на їхній основі функціональних нано- та мікроструктур, міцел та полімерних наночастинок будови «ядро-оболонка». У роботі розвинуто комплексні підходи до синтезу поліамфіфілів – прекурсорів на основі пОкс та ФС із кінцевими та бічними гідроксильними, пероксидними, епоксидними групами, які утворюють вільні радикали або приєднують синтетичні/природні полімерні та низькомолекулярні речовини. Досліджено кінетичні закономірності реакцій утворення, передачі та обриву вільних радикалів у окисно-відновних системах (ОВС) у присутності функціональних передавачів ланцюга (ФПЛ) на основі похідних ізопропілбензену (ІПБ) та вперше отримано похідні пОкс та ФС із пероксидними,

епоксидними та нітроксил-радикальними кінцевими групами. Полімеризація вінільних мономерів, яка ініційована кінцевими гідроксильними або пероксидними групами pOx та FC у присутності ФПЛ, а також реакції приєднання за участю кінцевих епоксидних груп полімерів-прекурсорів забезпечують утворення блок-кополімерів із незмінними структурними та молекулярно-масовими характеристиками блоків-ініціаторів та контрольованими довжинами прищеплених блоків. В роботі вперше досліджено синтез та властивості поверхнево-активних лінійних та розгалужених кополімерів приєднанням pOx по епоксидних групах діанової смоли (ДС) або триепоксиізочіанурату (ТГІЦ). Отримані триблок-кополімери ДС-блок- $(\text{pOx})_2$ або зіркоподібні ТГІЦ-графт- $(\text{pOx})_3$ містять вторинні гідроксильні групи, які у ОВС із сіллю Церію ініціюють полімеризацію функціональних мономерів, у результаті якої утворюються розгалужені або зіркоподібні полімери або дисперсії полімерних частинок будови «ядро-оболонка». Досліджено нові підходи до цільового синтезу гребенеподібних поверхнево-активних полімерів із бічними ланцюгами pOx за реакціями його приєднання до бічних епоксидних груп кополімеру гліцидил метакрилату (ГМА) та (ко)полімеризацією pOx -вмісного метакрилатного макромеру з функціональними вінільними мономерами. В дисертаційній роботі вперше реалізовано підхід до отримання багатоцентрових поверхнево-активних макроініціаторів, які містять блоки pOx або FC та олігомерні блоки з бічними пероксидними та іншими функціональними групами, зокрема, їхні координаційні комплекси з катіонами металів змінної валентності. Встановлено, що вони є ефективними макроініціаторами вододисперсійної полімеризації в широкому діапазоні температур та стабілізаторами дисперсій функціональних частинок будови «ядро-оболонка». Значну увагу в дисертаційній роботі приділено дослідженню колоїдно-хімічних властивостей функціональних поліамфіфілів складної архітектури та морфології утворених ними супрамолекулярних структур, встановленню їх залежності від природи, архітектури, функціональності та структурних і молекулярно-масових характеристик полімерів. Показано, що синтезовані міцелоподібні супрамолекулярні структури є ефективними нетоксичними носіями протиракових препаратів, білків, олігонуклеотидів. Це обумовлює можливість їхнього практичного застосування як носіїв-тераностиків терапевтичних засобів для моніторингу терапії у реальному часі, розпізнавання, мічення та візуалізації біологічних об'єктів, зокрема, мікроорганізмів.

2. The dissertation is devoted to the synthesis of new surface-active functional macroinitiators with controlled structural and molecular mass characteristics, which contain blocks and/or side chains of polyoxazolines (pOx), fluoroalkyl alcohols (FA), and reactive terminal or side fragments, as well as the preparation of functional nano- and microstructures, micelles, and polymer nanoparticles of the core-shell structure. The work developed complex approaches to the synthesis of polyamphiphiles - precursors based on pOx and FA with terminal and side hydroxy, peroxide, and epoxy groups that form free radicals or attach synthetic and natural polymeric and low-molecular weight substances. The kinetic regularities of the formation, transfer and termination of free radicals in redox systems (ROS) in the presence of functional chain transmitters (FCT) based on isopropylbenzene (IPB) derivatives were studied, and derivatives of pOx and FA with peroxide, epoxide, and nitroxyl-radical terminal fragments were obtained for the first time. Polymerization of vinyl monomers initiated by terminal hydroxyl or peroxide groups of pOx and FA in the presence of FCT, as well as addition reactions with the participation of terminal epoxy groups of precursor polymers ensure the formation of block copolymers with unchanged structural and molecular weight characteristics of the initiator blocks and controlled lengths of grafted blocks. In the work, the synthesis and properties of surface-active linear and branched copolymers by attaching pOx to epoxy groups of Dian resin (DR) or triepoxycyanurate (TGIC) were investigated for the first time. The resulting triblock copolymers DR-block-(pOx)₂ or star-shaped TGIC-graft-(pOx)₃ contain secondary hydroxyl groups that initiate the polymerization of functional monomers in ROS with Cerium salt, as a result, branched and star-shaped polymers or dispersions of polymer particles of the 'core-shell' structure were synthesized. New approaches to the targeted synthesis of comb-like surface-active polymers with side pOx chains via addition reactions of side epoxy fragments of glycidyl methacrylate copolymers and (co)polymerization of a pOx-containing methacrylate macromer with functional vinyl monomers are researched. In the dissertation, for the first time, an approach to obtaining multi-center surface-active macroinitiators, which contain blocks of pOx or FA and oligomeric blocks

with side peroxide and other functional groups, in particular, their coordination complexes with cations of metals of variable valence, was implemented. It was established that they are effective macroinitiators of waterdispersion polymerization in a wide temperature range and stabilizers of dispersions of functional particles of the "core-shell" structure. Considerable attention was paid in the dissertation to the study of the colloidal-chemical properties of functional polyamphiphiles with complex architecture and the morphology of the supramolecular structures formed by them, establishing their dependence on the nature, architecture, functionality and structural and molecular mass characteristics of the polymers. It is shown that the synthesized micelle-like supramolecular structures are effective non-toxic carriers of anticancer drugs, proteins, and oligonucleotides. This makes it possible to use them as theranostic carriers of therapeutic agents for real-time monitoring of therapy, recognition, labeling, and visualization of biological objects, including microorganisms.

Державний реєстраційний номер ДіР: 0118U000260, 0122U000861

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: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- K. A. Volianiuk, O. L. Paiuk, N. Ye. Mitina, A. S. Zaichenko, N. I. Kinash (2019). Luminescent oligonucleotide containing block-copolymers as markers of bacteria and cells based on telechelatic poly(*n*-vinylpyrrolidone) with the terminal epoxy and fluoroalkyl fragment. *Chemistry technology and application of substances*, Vol 2(1). P 166-172
- Paiuk, O. L., Mitina, N. Y., Myagkota, O. S., Volianiuk, K. A., Musat, N., Stryganyuk, G. Z., ... & Zaichenko, A. S. (2018). Fluorine-containing polyamphiphiles constructed from synthetic and biopolymer blocks. *Biopolymers and Cell*, 34(3). P 207-217
- Mitina, N. Y., Riabtseva, A. O., Garamus, V. M., Lesyk, R. B., Volyanyuk, K. A., Izhyk, O. M., & Zaichenko, O. S. (2020). Morphology of the Micelles Formed by a Comb-Like PEG-Containing Copolymer Loaded with Antitumor Substances with Different Water Solubilities. *Ukrainian Journal of Physics*, 65(8), 670-677.
- Kozak, M. R., Ostapiv, D. D., Mitina, N. Y., Petruh, I. M., Volianiuk, K. A., Zaichenko, A. S., & Vlizlo, V. V. (2021). An influence of complexes of therapeutic antisense oligodeoxynucleotides with cationic polymers on cell respiration. *Biopolymers and Cell*, 37(5), 357-368.
- Volianiuk, K., Mitina, N., Kinash, N., Harhay, K., Dolynska, L., Nadashkevich, Z., ... & Zaichenko, A. (2022). Telechelic Oligo (N-Vinylpyrrolidone) s with Cumene Based Terminal Groups for Block-Copolymer and Nanoparticle Obtaining. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 34-41.
- Finiuk, N.; Klyuchivska, O.; Mitina, N.; Kuznietsova, H.; Volianiuk, K.; Zaichenko, A.; Rybalchenko, V.; Stoika, R. Antineoplastic Activity of Water-Soluble Form of Novel Kinase Inhibitor 1-(4-Chlorobenzyl)-3-Chloro-4-(3-Trifluoromethylphenylamino)-1H-Pyrrole-2,5-Dione Immobilized on Polymeric Poly (PEGMA-co-DMM) Carrier. *Sci. Pharm.* 2022, 90, 7.
- Izhyk, O., Balaban, O., Mitina, N., Volianiuk, K., Harhay, K., Grygorchak, I., & Zaichenko, A. Unexpected Resistance of Polyelectrolyte Brushes Formed via Surface-Initiated Polymerization on Glass and SiO₂. *ACTA PHYSICA POLONICA A*. 2022, No. 4 Vol. 141 pp.293-297

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Заїченко Олександр Сергійович
2. Oleksandr S. Zaichenko

Кваліфікація: д.х.н., доц., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Савченко Ірина Олександрівна
2. Iryna O. Savchenko

Кваліфікація: д.х.н., доц., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

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. Желтоножська Тетяна Борисівна
2. Tetiana B. Zheltonozhs'ka

Кваліфікація: к.х.н., с.н.с., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417041

Місцезнаходження: Харківське шосе, буд. 48, Київ, 02160, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Будішевська Ольга Григорівна
2. Olha G. Budishevskya

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Когут Ананій Михайлович
2. Ananiy M. Kohut

Кваліфікація: д.х.н., доц., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

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

Скорохода Володимир Йосипович

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

Скорохода Володимир Йосипович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Гнатів З.Я.

Реєстратор

УкрІНТЕІ

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



Юрченко Тетяна Анатоліївна