Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U002085

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 02-06-2025

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ Установи 107 від 08.08.2025

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Мяснікова Дар'я Юріївна
2. Daria Miasnikova

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: 23-07-2025

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 9377

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

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

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.27.05

Тема дисертації:

1. Дослідження супрамолекулярних комплексів типу “гість хазяїн” на основі циклодекстринів та кукурбіт[n]урилів

2. Study of host guest supramolecular complexes based on cyclodextrins and cucurbit[n]urils

Реферат/анотація:

1. Дисертація присвячена встановленню закономірностей зв’язування похідних дііндолілметану (DIM) і триазолілтіооцтових кислот (ТТК) з макроциклічними рецепторами (кукурбіт[n]урилами (CBn) і циклодекстринами (CD)), а також розробці методів кількісного визначення 1-метилциклопропену (1-МЦП) у комплексах та у газоповітряних сумішах. У першому розділі узагальнено літературні відомості, що стосуються характеристик об’єктів дослідження і сфер їх використання. Обрані молекули гостей хоча і відносяться до різних класів органічних сполук, усі є гідрофобними молекулами і мають доведене практичне значення в агропромисловості, ветеринарії та фармації, що дає можливість дослідити різноманітність використання супрамолекулярних систем та розширити фундаментальні знання щодо умов утворення супрамолекулярних комплексів на основі CD та CBn, їх стабільності і властивостей. У другому розділі

описано розробку нового аналітичного методу визначення кількості 1 МЦП у супрамолекулярних комплексах, що включає вивільнення 1 МЦП з комплексу, його екстракцію у відповідний органічний розчинник, хімічне перетворення в більш стабільну похідну, виділення та подальший аналіз методом HPLC. Розроблений метод дозволяє надійно визначати кількісний вміст 1 МЦП у комплексах з CB6 і □ CD шляхом відносно простої процедури синтезу з використанням комерційно доступних реагентів і подальшого HPLC аналізу похідної, яка є нелеткою і стабільною протягом щонайменше 10 днів за нормальних умов зберігання. Для контролю вмісту 1 МЦП у повітрі яблукосховищ адаптовано з літератури газо-хроматографічний метод аналізу кількісного визначення 1 МЦП в газоповітряних сумішах. Було досліджено та порівняно три різні препарати: супрамолекулярні комплекси 1 МЦП з CB6, □ CD, а також експериментальний багатокомпонентний препарат на основі супрамолекулярного комплексу 1 МЦП з □ CD. Розроблено комплексну процедуру, яка включає пробовідбір газоповітряних сумішей, їх транспортування та аналіз, що забезпечує надійне кількісне визначення 1 МЦП в повітрі сховищ. Препарати показали порівняну ефективність, однак новий багатокомпонентний препарат на основі супрамолекулярного комплексу □-CD з 1-МЦП відрізняється простотою використання в умовах сховища, так як не потребує наявності спеціалізованого обладнання і є розчинним у воді. Третій розділ присвячено вивченню комплексоутворення похідних DIM з макроциклічними рецепторами. З використанням молекулярного докінгу показано, що зв'язування відбувається з □ CD у його відкритій конформації з афінністю зв'язування в діапазоні 7,7... 7,6 ккал/моль. Зв'язування з □ CD у його закритих конформаціях енергетично менш вигідне на ~2 ккал/моль і відбувається без глибокого проникнення лігандів у порожнину хазяїна з менш стерично навантаженими похідними DIM. Використання сукупності методів (УФ спектрометричне титрування, 1H ЯМР спектроскопія, SEM (сканувальна електрона мікроскопія)) дозволило встановити факт комплексоутворення DIM та його похідних з рецепторами (□ CD, □ CD, гідроксипропіл □ циклодекстрин (HP □ CD), CB6). Константи утворення комплексів, розраховані за рівнянням Бенесі Гільдебранда, варіюються в діапазоні 10 1400 M 1, що можна охарактеризувати як помірне зв'язування. При дослідженні стабільності DIM з □ CD у розчинах, ми встановили, що у ДМСО спостерігаються помітні зміни при зберіганні (через місяць), контрольний розчин набуває більш яскравого забарвлення внаслідок окиснення DIM, в присутності □ CD процес окиснення сповільнюється, що ймовірно відбувається за рахунок стабілізації DIM при зв'язуванні з □ CD. У четвертому розділі, використовуючи комбінацію молекулярного докінгу, напівемпіричних квантово хімічних (PM6, PM7) і високорівневих розрахунків DFT (density functional theory) разом із молекулярно динамічним (МД) моделюванням було охарактеризовано комплексоутворення типу хазяїн гість між CBn (n=6 8) з похідними ТТК (PTTA (2 [[5 (4 pyridinyl) 4H 1,2,4 triazol 3 yl]thio]acetic acid та MTTA (2 [[5 (4 methyl) 4H 1,2,4 triazol 3 yl]thio]acetic acid). Результати показали, що стабільність комплексу включення PTTA з CBn зменшується в ряду CB6>CB7>CB8, найбільш стабільні структури утворюються при входженні тіооцтового фрагменту у порожнину рецепторів. Для MTTA, за результатами DFT розрахунків, зв'язування є найсильнішим з CB7. MTTA утворює стабільні комплекси з CB6 і CB7, в той час як з CB8 можуть існувати слабо зв'язані структури вищого порядку. Утворення стабільних комплексів з CB6 і CB7 обох кислот з CB6 і CB7 підтверджено з використанням різних експериментальних методів, таких як TGA, диференціальна сканувальна калориметрія (DSC), ЯМР спектроскопія та SEM. П'ятий розділ містить методики синтезу та фізико-хімічні характеристики досліджуваних сполук.

2. The dissertation is dedicated to establishing the laws governing the binding of diindolylmethane (DIM) and triazolylthioacetic acid (TTA) derivatives to macrocyclic receptors (cucurbit[n]urils (CBn) and cyclodextrins (CD)) as well as the development of methods for the quantitative determination of 1-methylcyclopropene (1-MCP) in complexes and in gas-air mixtures. The first chapter summarizes the literature on the properties of the objects of study and their areas of application. Although the selected guest molecules belong to different classes of organic compounds, they are all hydrophobic molecules and have proven to be of practical importance in the agricultural industry, veterinary medicine and pharmacy. This makes it possible to explore the diversity of applications of supramolecular systems and to extend the fundamental knowledge of the conditions for the formation of supramolecular complexes based on CD and CBn, their stability and their properties. The second chapter

describes the development of a new analytical method for the determination of the amount of 1-MCP in supramolecular complexes, which includes the release of 1 MCP from the complex, its extraction into a suitable organic solvent, chemical conversion into a more stable derivative, isolation and subsequent analysis by HPLC. The developed method enables the reliable quantitative determination of the content of 1-MCP in complexes with CB6 and □-CD by a relatively simple synthesis procedure using commercially available reagents and subsequent HPLC analysis of the derivative, which is non-volatile and stable for at least 10 days under normal storage conditions. In order to control the content of 1-MCP in the air of apple storage facilities, a gas chromatographic analysis method for the quantitative determination of 1-MCP in gas-air mixtures was adapted from the literature. Three different preparations were investigated and compared: supramolecular complexes of 1-MCP with CB6, □-CD and an experimental multicomponent preparation based on the supramolecular complex of 1-MCP with □-CD. A comprehensive procedure was developed that includes the sampling of gas-air mixtures, their transportation and analysis and ensures a reliable quantitative determination of 1-MCP in the air of storages. The preparations showed comparable efficiency, but the new multicomponent preparation based on the supramolecular complex □-CD with 1-MCP is characterized by its ease of use under storage conditions, as it does not require special equipment and is water-soluble. The third chapter is dedicated to the study of the complex formation of DIM derivatives with macrocyclic receptors. Using molecular docking, it is shown that binding with □ CD occurs in its open conformation with a binding affinity in the range of 7.7...7.6 kcal/mol. Binding with □-CD in its closed conformation is energetically less favorable by ~2 kcal/mol and occurs without deep penetration of the ligands into the host cavity with less sterically loaded DIM derivatives. By using a combination of methods (UV spectrometric titration, 1H NMR spectroscopy, SEM (scanning electron microscopy)), we were able to demonstrate the fact of complex formation of DIM and its derivatives with receptors (□-CD, □-CD, hydroxypropyl-□-cyclodextrin (HP □-CD), CB6). The complexation constants calculated with the Benesi-Hildebrand equation vary in the range of 10-1400 M-1, which can be characterized as moderate binding. When studying the stability of DIM with □-CD in solutions, we found that noticeable changes occur in DMSO during storage (after one month). The control solution acquires a bright yellow color due to the oxidation of DIM; in the presence of □-CD, the oxidation process slows down, which is probably due to the stabilization of DIM upon binding to □-CD. In the fourth chapter, using a combination of molecular docking, semi-empirical quantum chemical (PM6, PM7) and high-level DFT (density functional theory) calculations together with molecular dynamics (MD) simulations, the host-guest complexation between CBn (n=6 8) with TTA derivatives (PTTA (2 [[5 (4 pyridinyl) 4H 1,2,4 triazol 3 yl]thio]acetic acid and MTTA (2 [[5 (4 methyl) 4H 1,2,4 triazol 3 yl]thio]acetic acid)) was characterized. The results showed that the stability of the inclusion complex of PTTA with CBn decreases in the order CB6>CB7>CB8, with the most stable structures being formed when the thioacetic fragment enters the receptor cavity. For MTTA, the binding is strongest with CB7, as shown by the results of the DFT calculations. MTTA forms stable complexes with CB6 and CB7, while only weakly bound higher order structures can exist with CB8. The formation of stable complexes of both acids with CB6 and CB7 was confirmed by various experimental methods such as TGA, differential scanning calorimetry (DSC), NMR spectroscopy and SEM. The fifth chapter contains the synthesis methods and physicochemical properties of the studied compounds.

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: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Miasnikova D.Yu., Pinchukova N.A., Vlasenko H.S., Zinchenko I.O., Zbruyev O.I., Evtushenko Ye.V., Gurina T.M., Prokopyuk O.S., Chebanov V.A. The methodology for determination of 1 methylcyclopropene in gas air mixtures after release from supramolecular complexes. Funct. Mater. 2023, 30, doi.org/10.15407/fm30.01.128.
- 2. O.A. Zhikol, D.Yu. Miasnikova, O. V. Vashchenko, N.A. Pinchukova, O.I. Zbruyev, S. V. Shishkina, A. V. Kyrychenko, and V.A. Chebanov. Host guest complexation of (pyridinyltriazolylthio) acetic acid with cucurbit[n]urils (n=6,7,8): Molecular calculations and thermogravimetric analysis. J. Mol. Struct. 2023, 1294 (P2), 136532. doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136532.
- 3. D.Yu. Miasnikova, N.A. Pinchukova, V.E. Saraev, V.I. Musatov, H.S. Vlasenko, Y. V. Shliapkina, O.I. Zbruyev and V.A. Chebano. Chemical Modification and Quantification of 1 Methylcyclopropene in Supramolecular Complex with Cucurbit[6]Uril by High Performance Liquid Chromatography. Chromatographia, 2022, 85(12), 1009–1016. doi:10.1007/s10337 022 04199 z.
- 4. Miasnikova D., Kyrychenko A., Pinchukova N., Vashchenko O., Mateychenko P., Chebanov V. Theoretical and experimental study of the supramolecular complexes of cucurbit[n]urils with triazolyl thioacetic acid derivatives. IIIrd International Research and Practice Conference “Nanoobjects and Nanostructuring” (N&N2024), October 710, Lviv, p. 7
- 5. Miasnikova D. Yu., Pinchukova N. A., Kyrychenko A. V., Tsygankov O. V., Vakula V. M., Lipson V. V., Vashchenko O. V., Mateychenko P. V., Chebanov V.A. Supramolecular complexes based on diindolylmethane derivatives with cyclodextrins and cucurbit[6]uril. XXVI Ukrainian Conference on Organic and Bioorganic Chemistry, September 1620, 2024, Uzhgorod, Ukraine, p. 130.
- 6. Lipson V. V., Vakula V. M., Tsygankov O. V., Bezugla O.P., Lyapunova A.M., Zinchenko I.O., Pinchukova N. A., Kyrychenko A. V., Shirobokova M.G., Malanchuk S.G., Mishina M.M., Vereshchak V.O., Miasnikova D. Yu. Derivatives of 3,3bisindolylmethane are powerful agents in the fight against bacterial resistance. XXVI Ukrainian Conference on Organic and Bioorganic Chemistry, September 1620, 2024, Uzhgorod, Ukraine, p. 43.
- 7. Miasnikova D. Yu., Pinchukova N. A., Kyrychenko A. V., Tsygankov O. V., Vakula V. M., Lipson V. V., Chebanov V. A. Supramolecular systems based on cyclodextrins and diindolylmethane derivatives. VIII AllUkrainian Scientific Conference “Current Problems of Chemistry: Research and Prospects”, May 1, 2024, Zhytomyr, Ukraine. p. 225.
- 8. Miasnikova D. Yu., Kyrychenko A. V., Pinchukova N. A., Vashchenko O. V., Zbruyev O.I., Chebanov V. A. Study of complexation of cucurbit[n]urils (n=6,7,8) with 5pyridinyl1,2,4triazol3ylthioacetic acid. XIV AllUkrainian Conference of Young Scientists, Students and Postgraduate Students on Current Issues in Chemistry, October 1012, 2023, Kharkiv, Ukraine, p.38 (oral presentation).
- 9. D. Miasnikova, O. Zhikol, A. Kyrychenko, N. Pinchukova, O. Vashchenko, O. Zbruyev, V. Chebanov. Molecular calculations of hostguest complexation of (pyridinyltriazolylthio) acetic acid with cucurbit[n]urils (n=6,7,8). International Scientific Internet Conference Molecular Engineering and Computational Modelling for Nanoand Biotechnology: from Nanoelectronics to Biopolymers dedicated to the 80th anniversary of Professor Boris Minaev, September 27–28, 2023, Cherkasy, Ukraine.
- 10. O. Zhikol, D. Miasnikova, O. Vashchenko, N. Pinchukova, O. Zbruyev, S. Shishkina, A. Kyrychenko, and V. Chebanov, Supramolecular “guesthost” complexes of pyridinyltriazolylthioacetic acid and cucurbit[n]urils (n=68). VII International Scientific and Practical Internet Conference “Chemistry, Biotechnology, Ecology and Education”, p. 48.
- 11. O. Zbruyev., N. Pinchukova., V. Saraev, D. Miasnikova., I. Zinchenko., H. Vlasenko., Y. Shliapkina., V. Chebanov. New effective preparations for apple processing based on supramolecular complexes of 1methylcyclopropene. XIX Scientific Conference “Lviv Chemical Readings – 2023”, May 29–31, 2023, Lviv, Ukraine, p. 7.
- 12. D. Miasnikova., N. Pinchukova., O. Zhikol, A. Kyrychenko., O. Zbruyev., O. Vashchenko, V. Chebanov. Study of the complexation of cucurbit[6]uril with derivatives of 1,2,4triazol3ylthioacetic acid and their salts. XIX Scientific Conference “Lviv Chemical Readings – 2023”, May 29–31, 2023, Lviv, Ukraine, p. 34 (oral presentation, U21).

- 13. Miasnikova D., Pinchukova N., Saraev V., Zbruyev O., Chebanov V. Chemical modification and quantification of 1methylcyclopropene in supramolecular complex with cucurbit[6]uril. XXIII International Symposium “Advanced in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, 28 October 2022, Lódź, Poland, P069.
- 14. O. Zbruyev, N. Pinchukova, V. Saraev, D. Miasnikova, H. Vlasenko, Y. Shliapkina, E. Yevtushenko, and V. Chebanov. New Functional Substances and Materials of Chemical Industry, VD “Academ (VD “Academperiodika” NAS of Ukraine, 2021).

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0119U101293, 0122U002386, 0123U103756, 0124U004748

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чебанов Валентин Анатолійович

2. Valentyn Chebanov

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пінчукова Наталія Олександрівна

2. Natallia Pinchukova

Кваліфікація: к. т. н., с.д.

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, 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. Фарафонов Володимир Сергійович
2. Volodymyr S. Farafonov

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

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

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Комаров Ігор Володимирович
2. Ihor Komarov

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

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

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бєліков Костянтин Миколайович

2. Kostiantyn Belikov

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.02

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кулик Олеся Геннадіївна

2. Olesia Kulyk

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

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Десенко Сергій Михайлович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Десенко Сергій Михайлович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Широбокова Марія Георгіївна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Тетяна Анатоліївна