

НТК «Інститут монокристалів» НАН України  
Відділ органічної та біоорганічної хімії

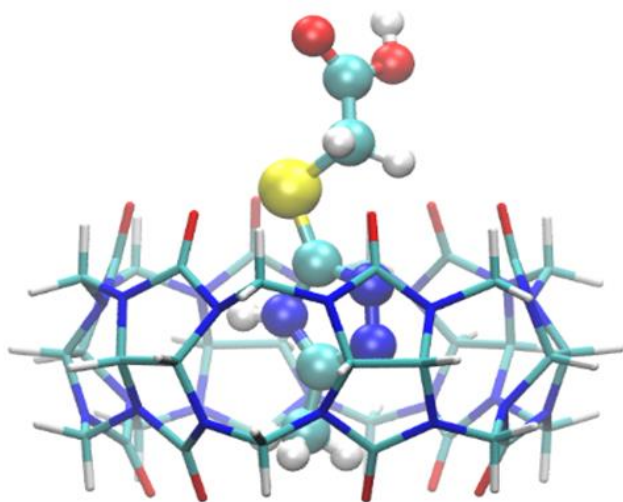


ЗВІТ ЗА ДРУГИЙ РІК АСПІРАНТУРИ

ЗВІТ СТИПЕНДІАТА ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ

ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

КУКУРБИТ[6]УРИЛУ З ПОХІДНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-  
ІЛТІООЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ СОЛЯМИ



Аспірантка, молодший науковий  
співробітник

Дар`я Мяснікова

Наукові керівники:  
д.х.н., проф., чл.-кор. НАН України  
к.т.н.

Валентин Чебанов  
Наталія Пінчукова

Засідання хімічної секції Вченої ради  
Харків 2023

30.10.2023

# Освітня складова другого року аспірантури

## Виповнена в повному обсязі:



Підготовка наукових  
публікацій та  
проектів.

Складено іспит на  
відмінно.



Сучасні методи  
синтезу та аналізу.

Складено іспит на  
відмінно.



Сучасні методи  
дослідження  
органічних речовин.

Складено іспит на  
відмінно.



Будова органічних  
речовин.

Складено іспит на  
відмінно.

# Наукова складова другого року аспірантури

---

## Мета

---

Розробка ефективних методів синтезу супрамолекулярних комплексів, а також вивчення структури і стабільності компонентів та комплексів із залученням фізико-хімічних, спектральних методів аналізу та теоретичних розрахунків.

# Об'єкти досліджень

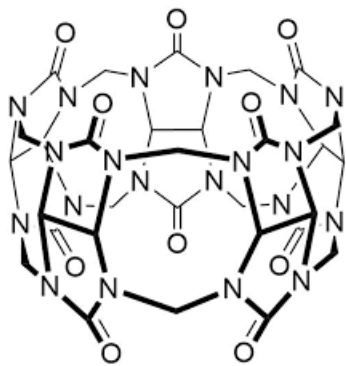
каталіз

медична  
хімія

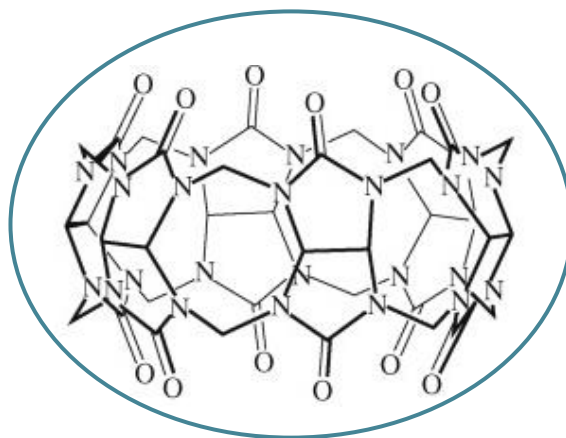
полімери

хроматог  
рафія

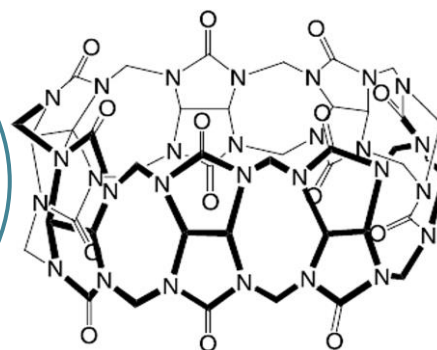
нанохімія



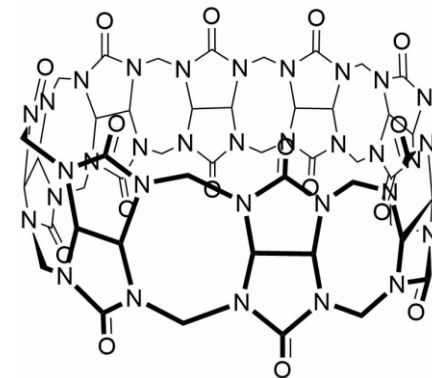
CB5



CB6



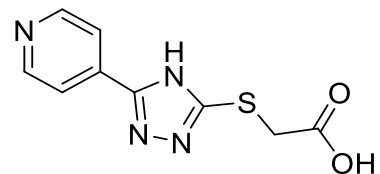
CB7



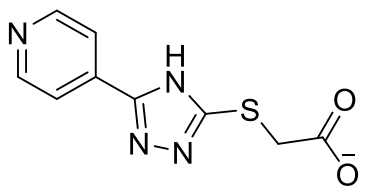
CB8

30.10.2023

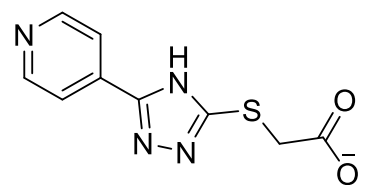
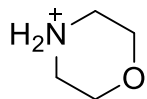
# Об'єкти досліджень



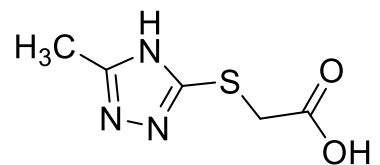
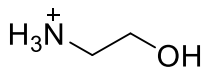
5 –піридин- 1,2,4-триазол-3-  
ілтїооцтова кислота  
(ПТТОК)



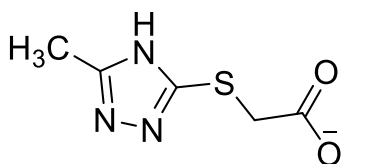
морфолїній 5 –піридин-  
1,2,4-триазол-3-ілтїоацетат



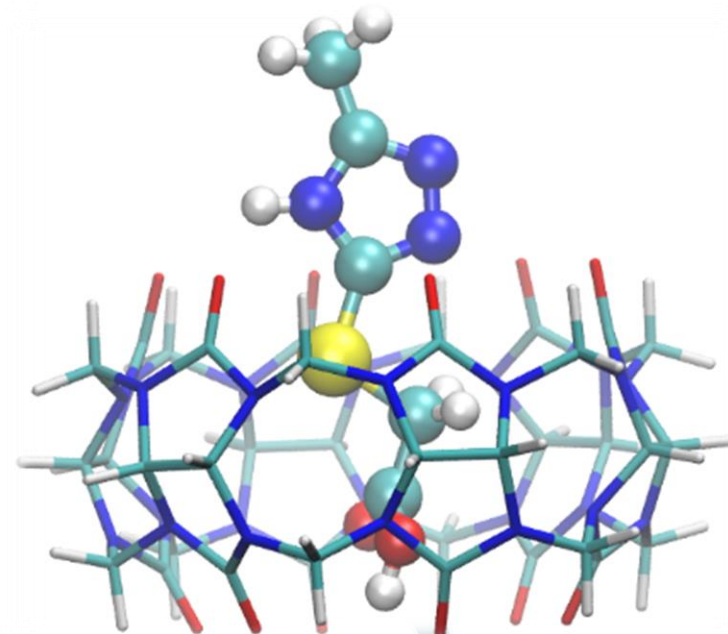
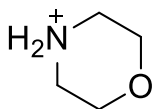
моноетаноламонїй 5 –піридин-  
1,2,4-триазол-3-ілтїоацетат



5-метил-1,2,4-триазол-3-ілтїооцтова  
кислота  
(МТТОК)



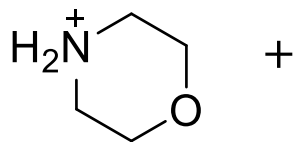
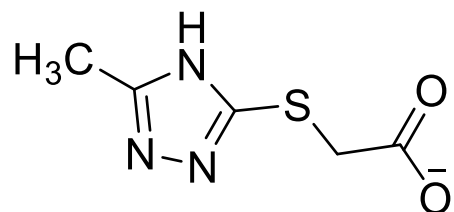
морфолїній 5-метил-1,2,4-триазол-3-  
ілтїоацетат (ТТ)



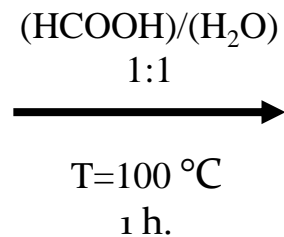
Певні умови

Контрольоване вивільнення діючої речовини

# Комплекс кукурбіт[6]урилу з морфоліній 5-метил-1,2,4-триазол-3-ілтїоацетатом



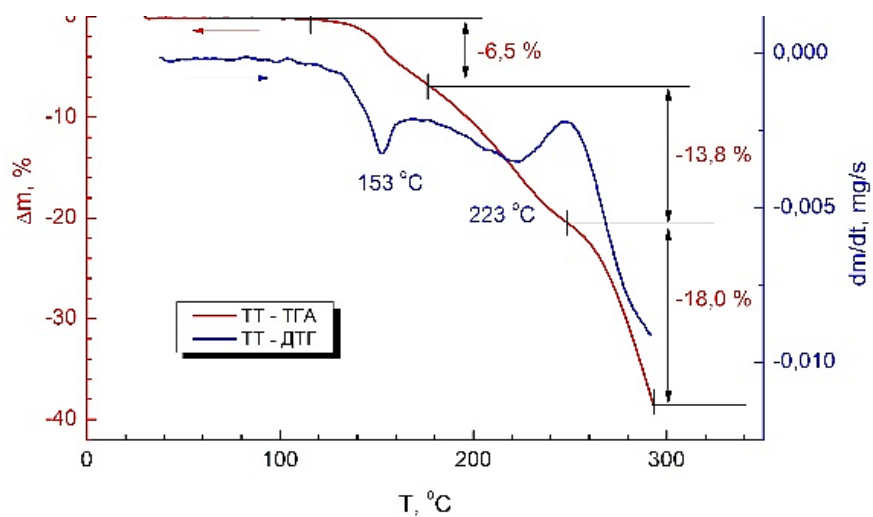
+

**CB6**

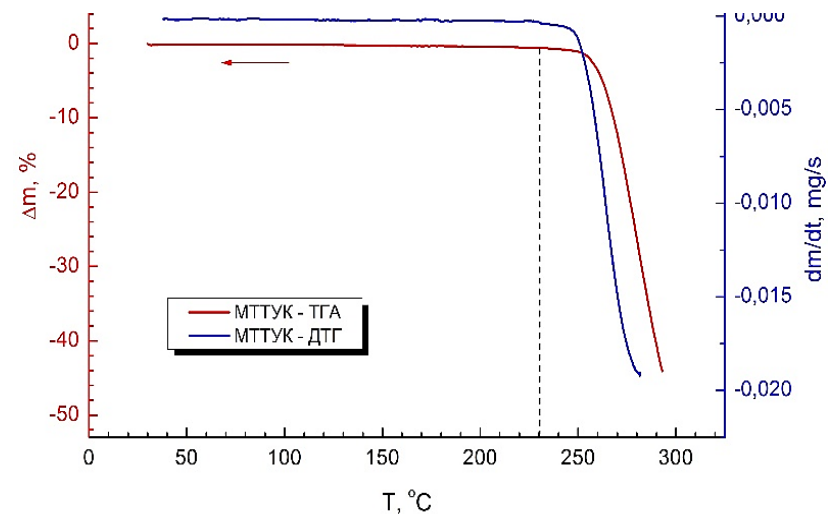
морфоліній 5-метил-1,2,4-триазол-  
3-ілтїоацетат (ТТ)

30.10.2023

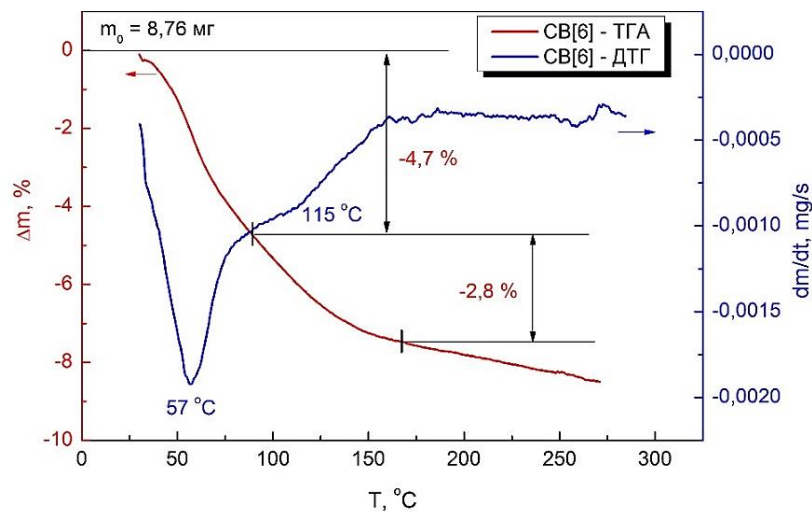
# Термогравіметричний аналіз



Тіотриазолін (ТТ)



Кислота (МТТЮК)

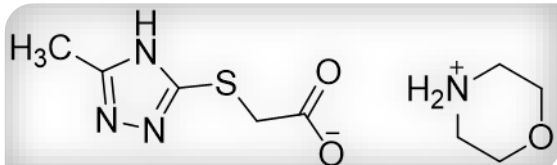
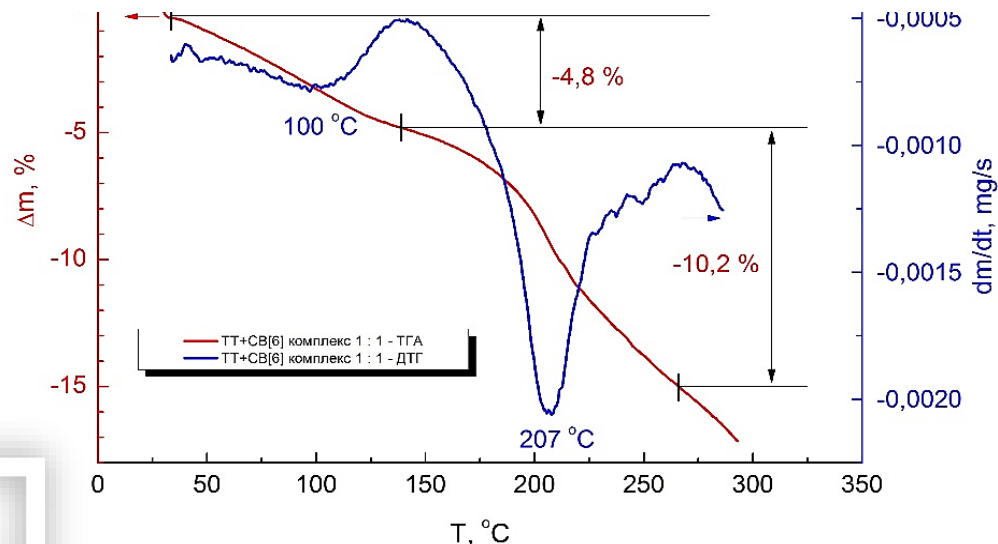


Кукурбіт[6]урил

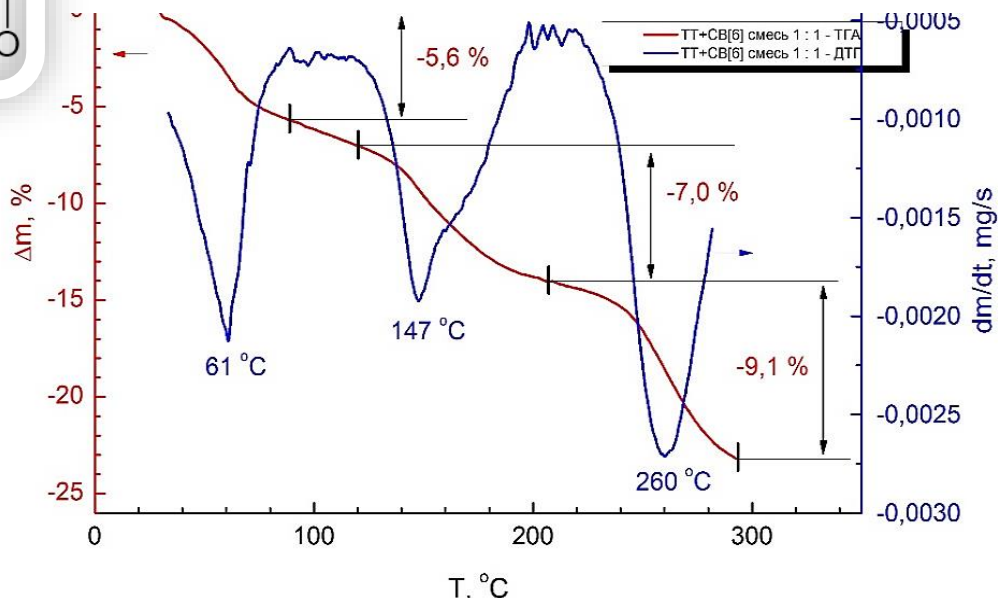
30.10.2023

# Термогравіметричний аналіз

СВ6:ТТ комплекс



СВ6:ТТ механічна суміш

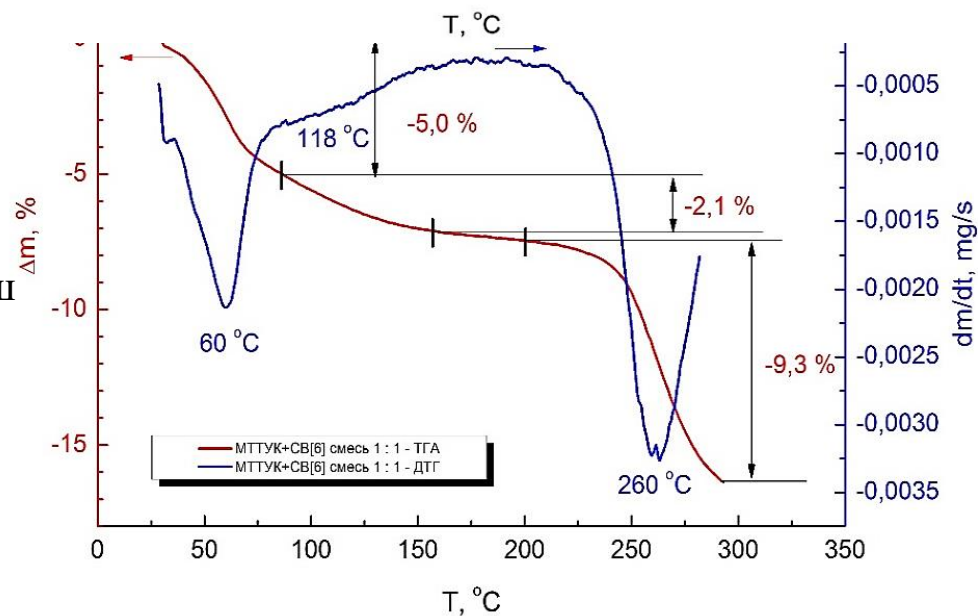
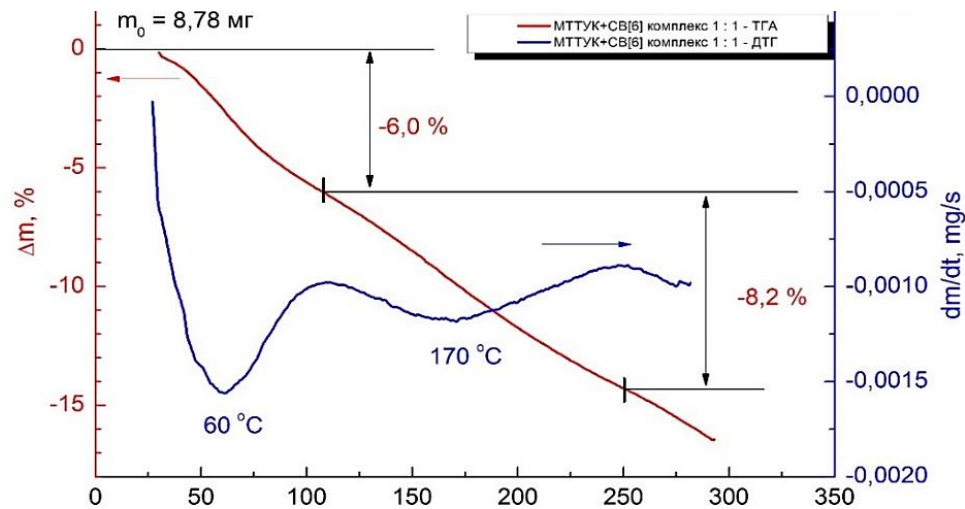
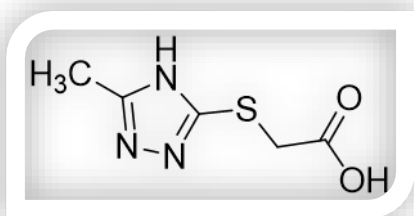




30.10.2023

# Термогравіметричний аналіз

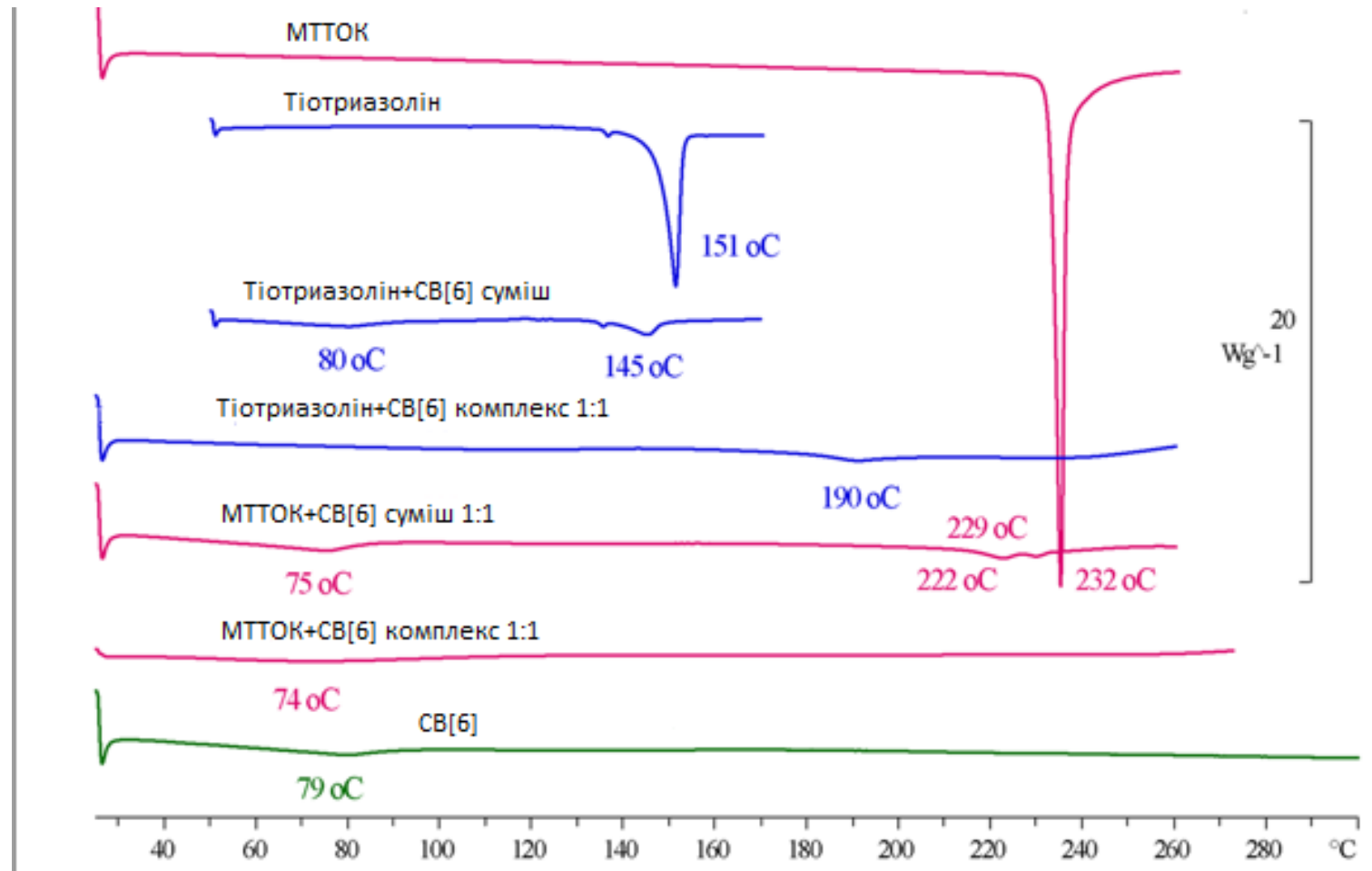
СВ6:МТТОК КОМПЛЕКС



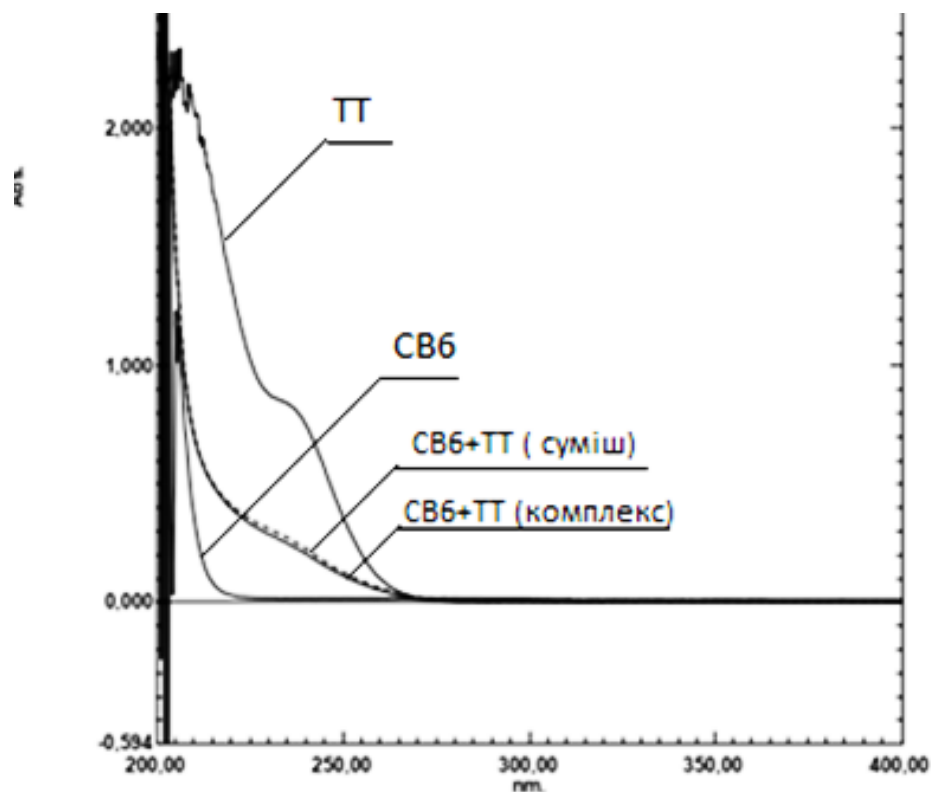
СВ6:МТТОК механічна суміш

30.10.2023

# Диференціальна скануюча калориметрія



# Аналіз розчинів методом УФ-спектроскопії

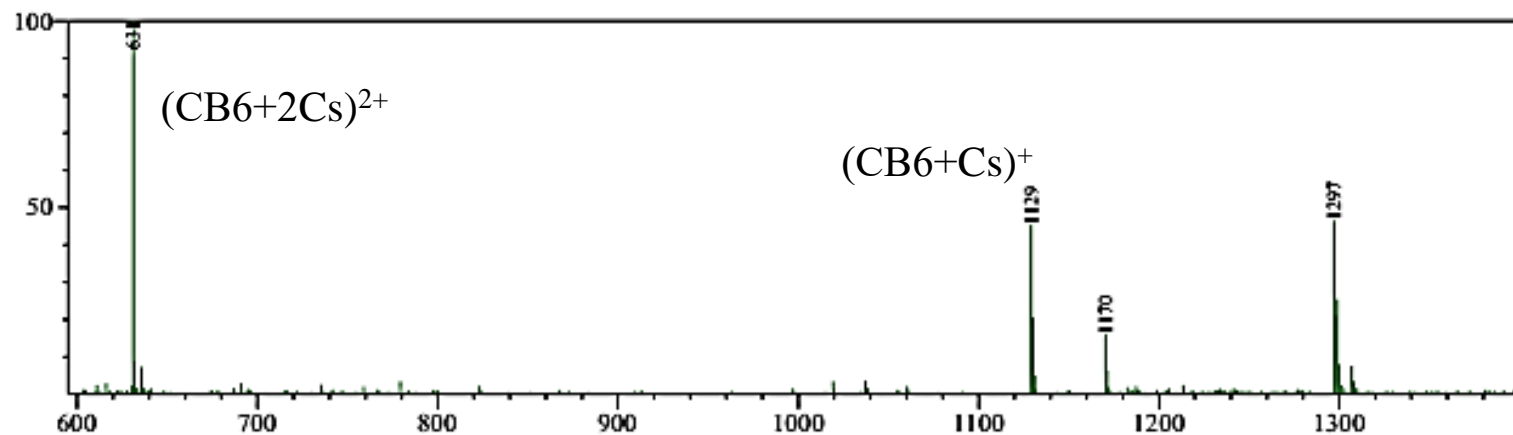


УФ спектри СВ6, тіотриазоліну, комплексу СВ6:ТТ (1:1) і механічної суміші в такому ж співвідношенні

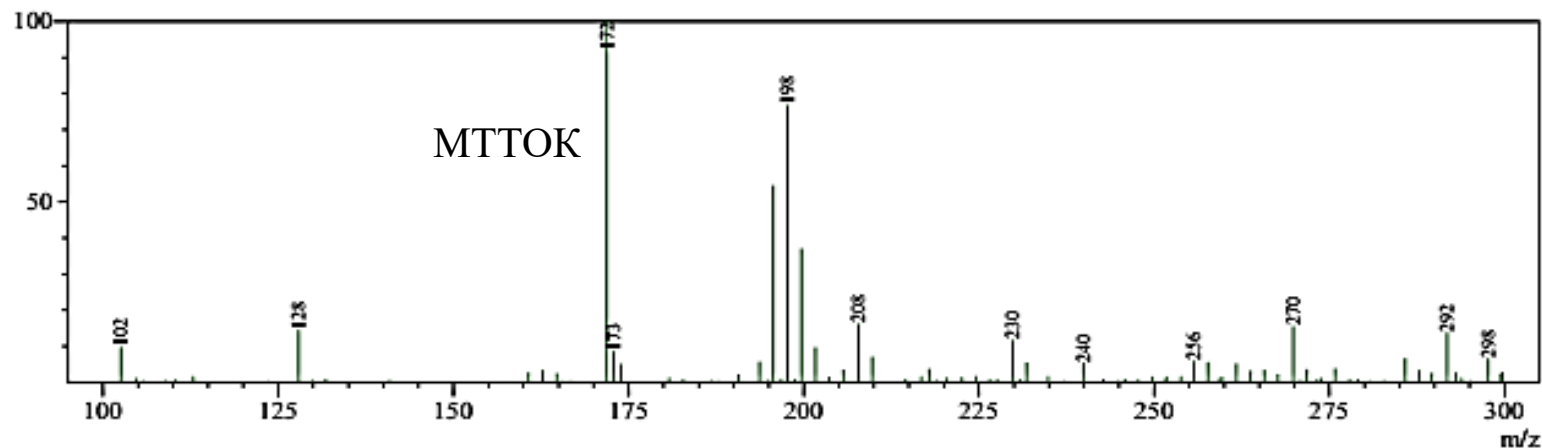
30.10.2023

# Результати ESI-MS аналізу чистих сполук

Spectrum Mode: Averaged 0.390-0.416(118-126) Base Peak: 631(598639)  
0.390-0.416(118-126)  
Positive



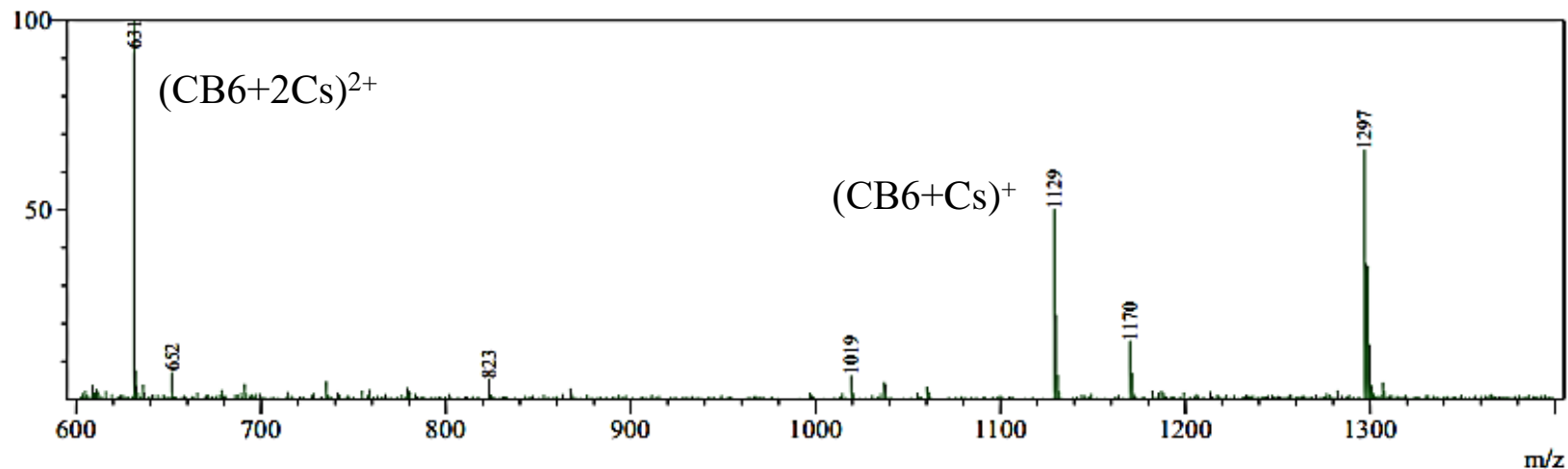
Spectrum Mode: Averaged 0.530-0.543(160-164) Base Peak: 172(177593)  
0.530-0.543(160-164)  
Negative



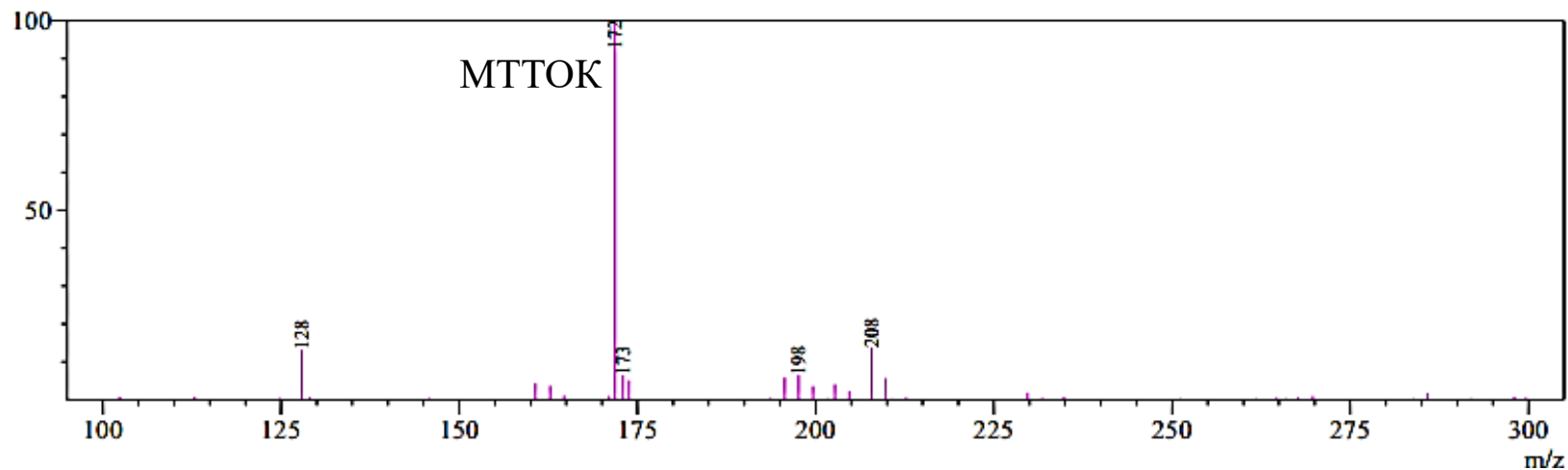
30.10.2023

# Результати ESI-MS аналізу комплексу

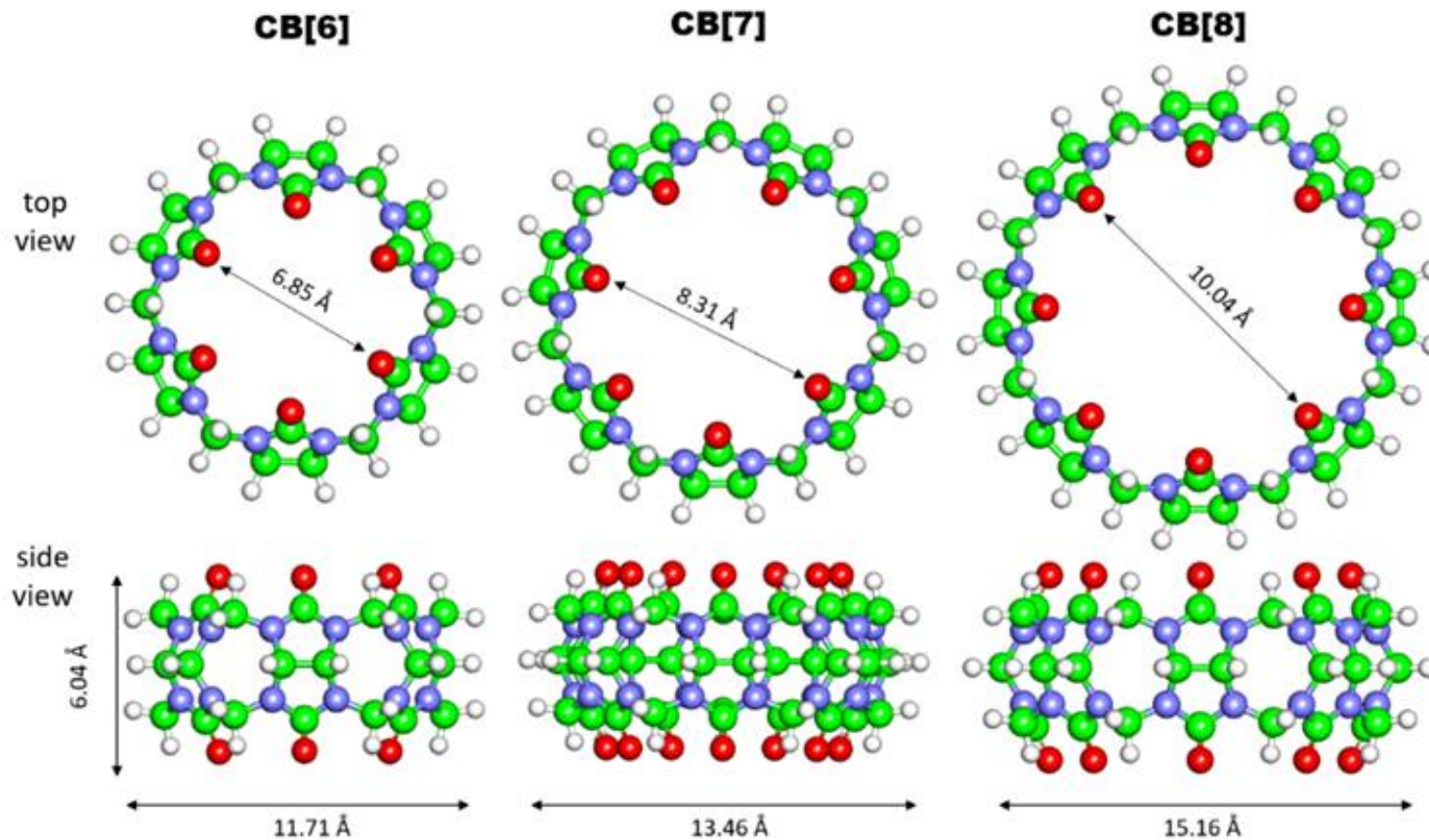
Spectrum Mode: Averaged 0.376-0.403(114-122) Base Peak: 631(401896)  
0.376-0.403(114-122)  
Positive



Spectrum Mode: Averaged 0.379-0.406(115-123) Base Peak: 172(624125)  
0.379-0.406(115-123)  
Negative

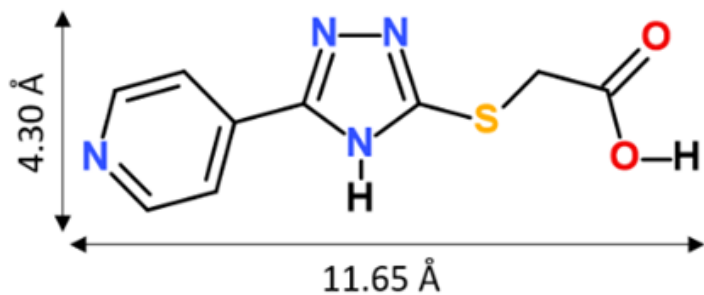


# Оптимізовані структури кукурбіт[n]урилов (n=6-8)



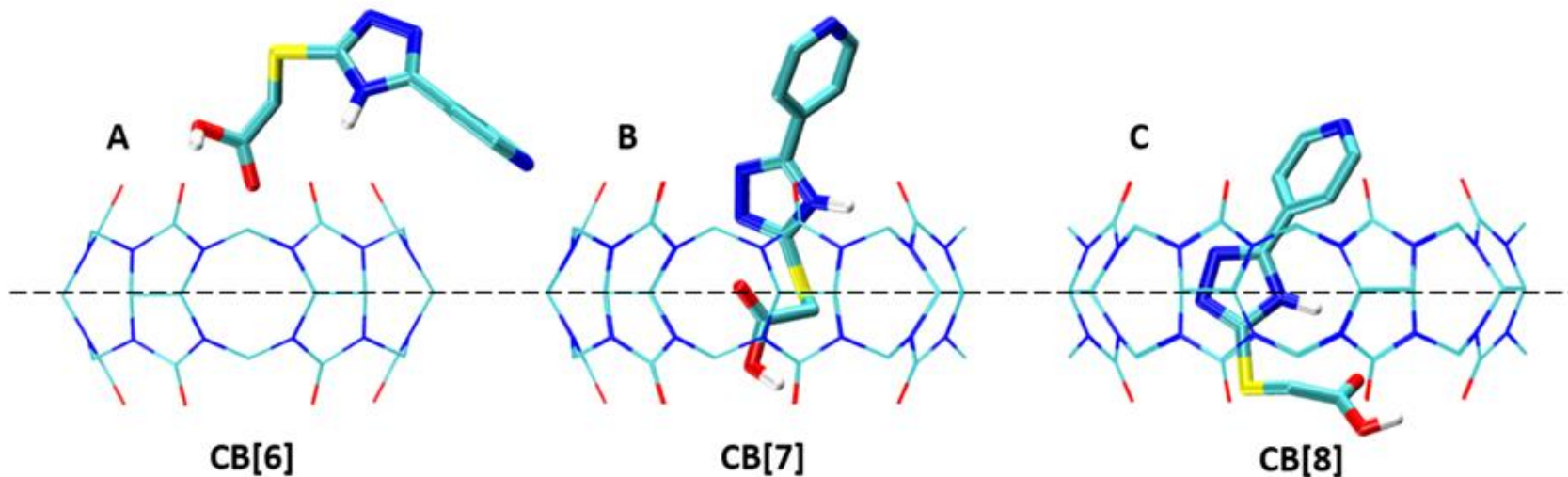
B3LYP/6-31G(d,p)//PCM(вода)

# Молекулярний докінг

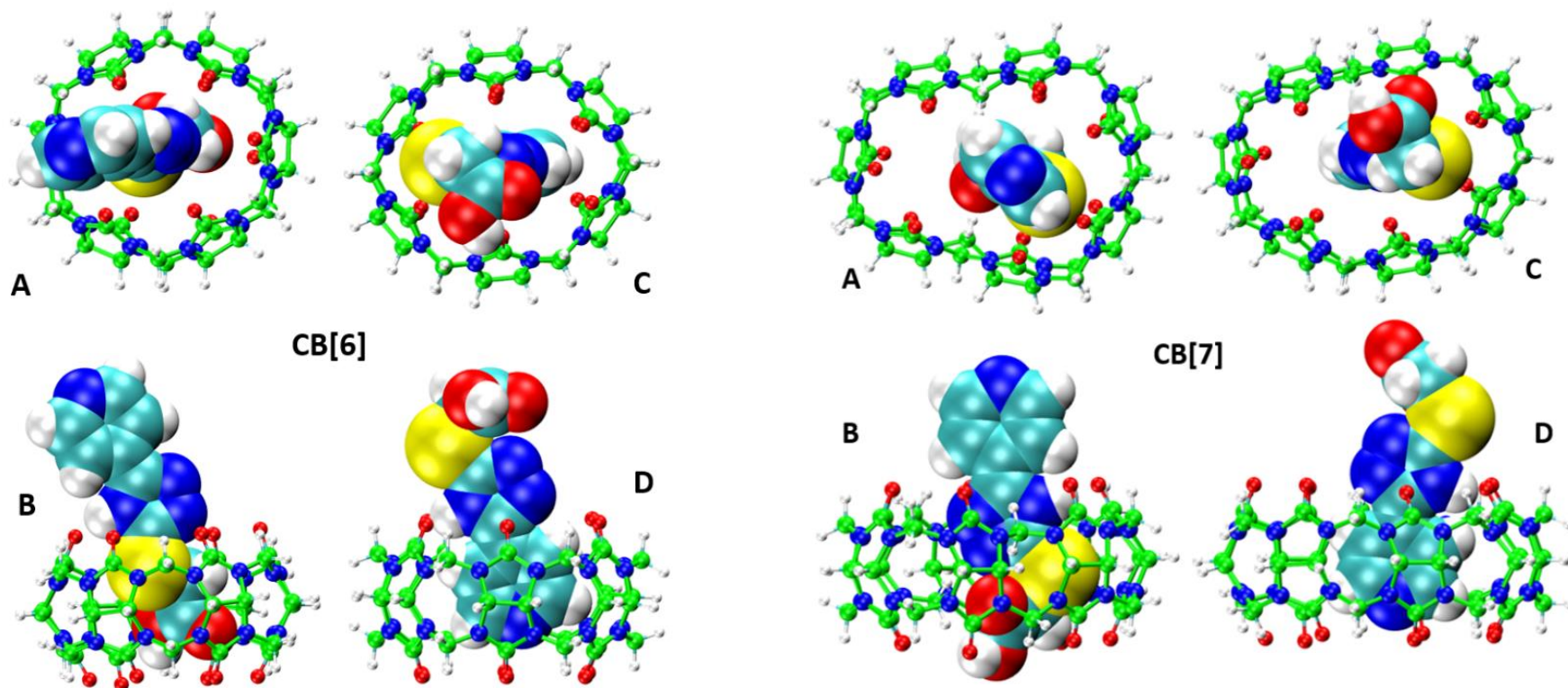


ПТТОК

CB[n]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
$\Delta E_{\text{зв'язування}}$ kcal/mol	-3.2	-5.6	-5.4



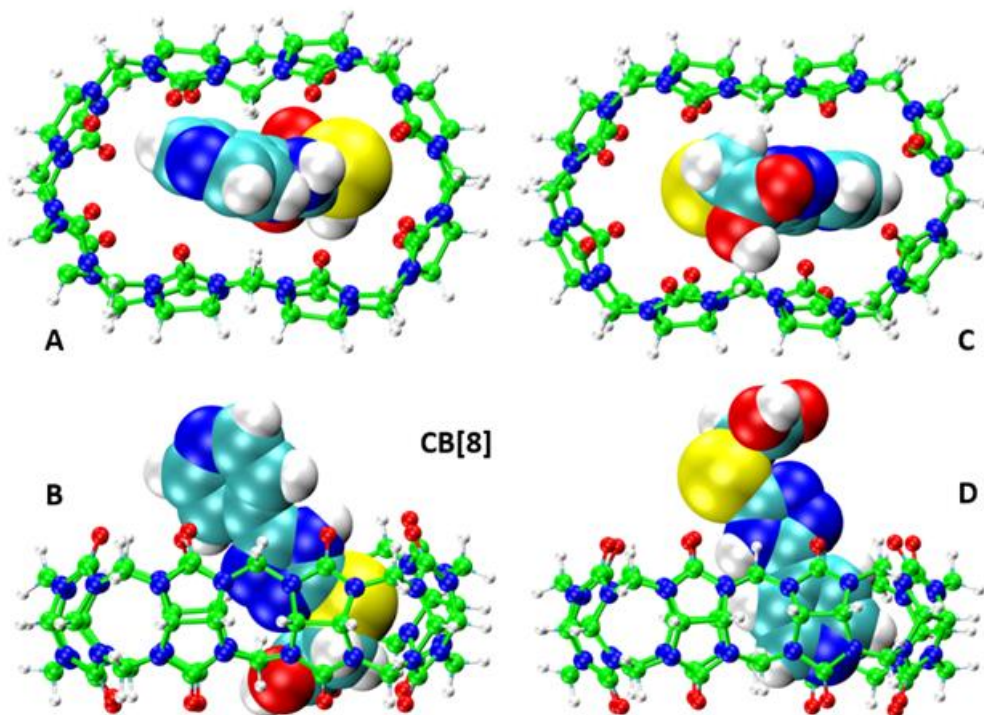
# Молекулярна динаміка



Зображення двох стабільних комплексів СВ[6], СВ[7] і ПТТОК, отримані методом МД (А, С- вид зверху, В, D – вид збоку)



# Молекулярна динаміка

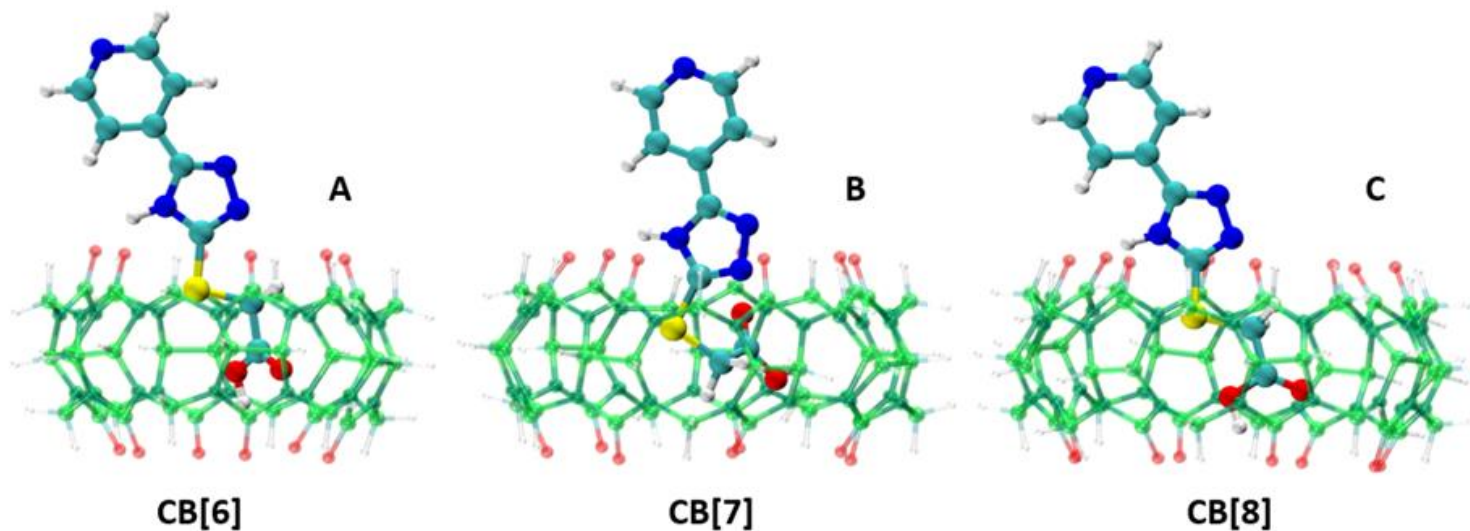


Зображення двох стабільних комплексів CB[8] і ПТТОК, отримані методом МД (А, С – вид зверху, В, D – вид збоку)

CB[n]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
$\Delta G$ , kcal/mol	-9.2	-8.7	-8.4

# DFT розрахунки

30.10.2023

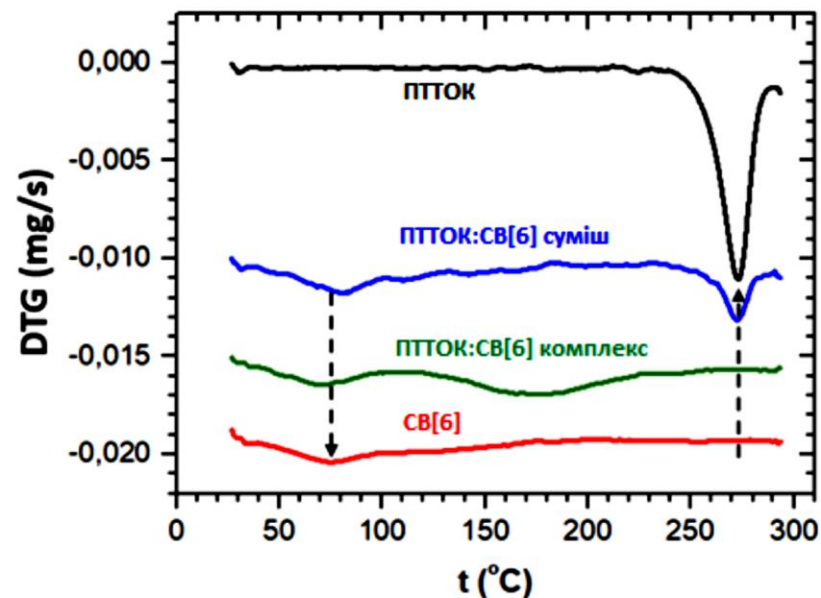


CB[n]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
Енергія зв'язування, kcal/mol	<b>-35.6</b>	<b>-27.3</b>	<b>-28.1</b>

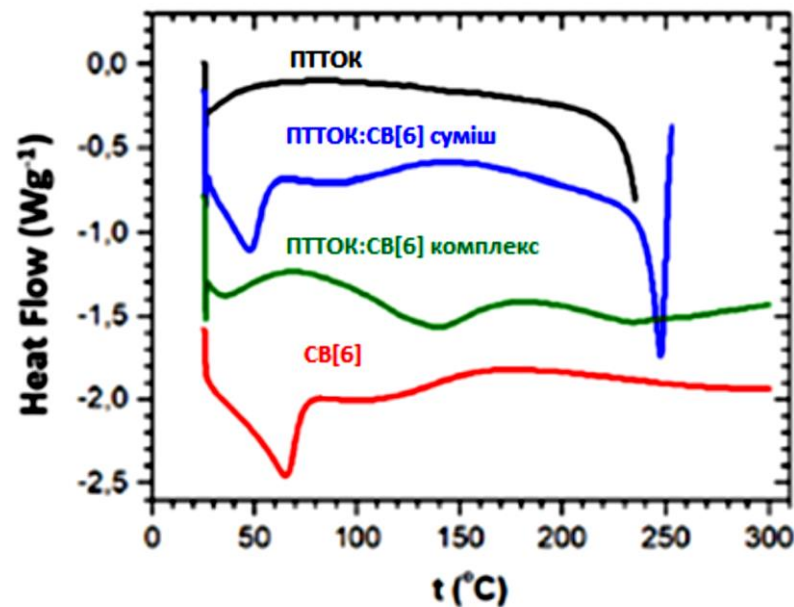
$\omega$ B97XD/6-31G(d,p)//PCM(water)

30.10.2023

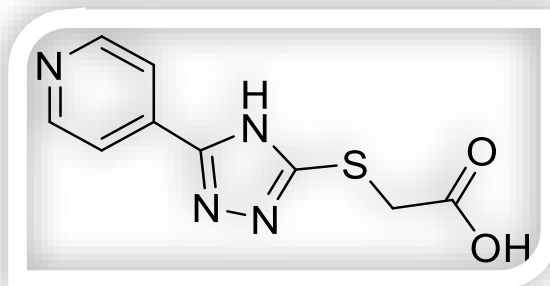
# Термогравіметричний аналіз та диференціальна скануюча калориметрія



ДТГ термограми



ДСК термограми



# Публікації

- О. Збруєв, Н. Пінчукова, В. Сараєв, Д. Мяснікова, Г. Власенко, Ю. Шляпкіна, Є. Євтушенко, В. Чебанов. Супрамолекулярний комплекс 1-метилциклопропену з кукурбіт[6]урилом як ефективний засіб обробки яблук. *Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва, ВД «Академперіодика» НАН України* (2021), с. 26 - 38 (глава).
- D. Miasnikova, N. Pinchukova, V. Saraev, V. Musatov, A. Vlasenko, Yu. Shlyapkina, O. Zbruyev, V. Chebanov. Chemical modification and quantification of 1-methylcyclopropene in supramolecular complex with cucurbit[6]uril by high performance liquid chromatography. *Chromatographia* (2022), doi: 10.1007/s10337-022-04199-z
- D. Miasnikova, N. Pinchukova, V. Saraev, O. Zbruyev, V. Chebanov. Chemical modification and quantification of 1-methylcyclopropene in supramolecular complex with cucurbit[6]uril // XXIII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, October 28, 2022, - p.84.

## За звітний період

### Статті:

- D.Miasnikova, N.Pinchukova, H.Vlasenko, I.Zinchenko, O.Zbruyev, Ye.Evtushenko, T.Gurina, O.Prokopyuk, V.Chebanov. The methodology for determination of 1-methylcyclopropene in gas-air mixtures after release from supramolecular complexes. *Funct. Mater.* (2023), doi: <https://doi.org/10.15407/fm30.01.128>
- O. Zhikol, D. Miasnikova, O. Vashchenko, N. Pinchukova, O.Zbruyev, S. Shishkina, A.Kyrychenko, V. Chebanov. Host-Guest Complexation of (Pyridinetriazolylthio) Acetic Acid with Cucurbit[n]urils (n=6,7,8): Molecular Calculations and Thermogravimetric Analysis. *Journal of Molecular Structure* (2023), doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136532>

### Усні доповіді на конференціях:

1. Д. Мяснікова, Н. Пінчукова, О. Жикол, О. Кириченко, О. Збруєв, О.Вашченко, В. Чебанов. Вивчення комплексоутворення кукурбіт[6]урилу з похідними 1,2,4-триазол-3-ілітіооцтової кислоти та їх солями // XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ “ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2023”. 29–31 травня 2023, Львів, Україна. – с. 34 .
2. Д. Мяснікова, О. Кириченко, Н. Пінчукова, О. Вашченко, О. Збруєв, В. Чебанов. Вивчення комплексоутворення кукурбіт[n]урилів (n=6,7,8) з 5-піридиніл-1,2,4- триазол-3-ілітіооцтовою кислотою // XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. 10-12 жовтня 2023, Харків, Україна.- с.38.

### Конференції:

3. О. Збруєв, Н. Пінчукова, В. Сараєв, Д.Мяснікова, І.Зінченко, Г. Власенко, Ю. Шляпкіна, В. Чебанов. Нові ефективні препарати для обробки яблук на основі супрамолекулярних комплексів 1-метилциклопропену // XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ “ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2023”. 29–31 травня 2023, Львів, Україна. – с. 7.
4. О. Жикол, Д. Мяснікова, О. Вашченко, Н. Пінчукова, О. Збруєв, С. Шишкіна, О. Кириченко, В. Чебанов. Супрамолекулярні комплекси «гість-хазяїн» піридинілтріазолілітіооцтової кислоти і кукурбіт[n]урилів (n=6-8) // VII Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Хімія, біотехнологія, екологія та освіта». – с. 48.
5. D. Miasnikova, O. Zhikol, A. Kyrychenko, N. Pinchukova, O. Vashchenko, O. Zbruyev, V. Chebanov. Molecular calculations of host-guest complexation of (pyridinyltriazolylthio) acetic acid with cucurbit[n]urils (n=6,7,8) // International Scientific Internet Conference Molecular engineering and computational modelling for nano- and biotechnology: from nanoelectronics to biopolymers dedicated to the 80th anniversary of Professor Boris Minaev. September 27–28, 2023, Cherkasy, Ukraine.

## Висновки

Взаємодія кукурбіт[6]урилу з досліджуваними молекулами гостя в певних умовах (50% водний р-чин. HCOOH, T=100 °C, 1 год.) приводить до утворення супрамолекулярних комплексів.

Найбільш придатними методами для аналізу комплексів є: диференціальна скануюча калориметрія, термогравіметричний аналіз, ІЧ спектроскопія, за результатами яких доведено утворення комплексів кукурбіт[6]урилу з досліджуваними молекулами гостя .

Методи аналізу, пробопідготовка в яких потребує переведення комплексів у розчин (ЯМР, УФ спектроскопія, ESI-MS) не дозволяють проводити дослідження комплексів.

Поєднання молекулярної динаміки і DFT, дозволяє оцінити енергії зв'язування гостя і хазяїна, демонструючи, що всі три кукурбітурили здатні утворювати комплекси з ПТТОК, при цьому їх стабільність зменшується в ряду СВ[6]>СВ[7]>СВ[8].

# ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!

## Команда:

к.х.н. Олег Жикол

к.т.н. Наталія Пінчукова

к.х.н. Олександр Збруєв

д.ф.-м.н Ольга Ващенко

д.х.н., проф. Олександр Кириченко

к.х.н. Зінченко І.О.

Шляпкіна Ю.В.

д.х.н., проф., чл.-кор. НАН України Валентин Чебанов

30.10.2023

Висловлюємо подяку за  
фінансування НАН  
України