

## **ВИСНОВОК**

наукового керівника щодо виконання індивідуального плану освітньо-наукової програми підготовки доктора філософії

**ЧУМАКА Андрія Юрійовича**

та роботи над дисертацією

**Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних**

**1,3,5-триарил-2-піразоліну і 3-гідроксихромону,**

яка подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

з Галузі знань 10 «Природничі науки»

зі спеціальності 102 «Хімія»

Я знаю Андрія Юрійовича ЧУМАКА з 2011 року, коли він завершив навчання на хімічному факультеті Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна і був прийнятий на роботу до науково-дослідної частини ХНУ на посаду інженера, а з 2012 року – молодшого наукового співробітника низки держбюджетних та позабюджетних наукових проектів. За період з 2011 року він сформувався як грамотний спеціаліст у галузі синтетичної та фізико-органічної хімії, спроможний до розв'язування найскладніших експериментальних завдань. Мав також успішний досвід викладання хімічних дисциплін студентам 1 курсу медичного факультету. У 2018 році Андрій Юрійович був зарахований до аспірантури кафедри органічної хімії хімічного факультету, продовжуючи виконувати наукові дослідження з тематики, близької до його дисертаційного дослідження, у відділі фізико-органічної хімії Науково-дослідного інституту хімії ХНУ тим самим накопичуючи наукові результати, що склали основу його дисертаційної роботи. Навчальна складова індивідуального плану освітньо-наукової програми підготовки доктора філософії була виконана Андрієм Юрійовичем Чумаком вчасно та у повному обсязі.

Наукові дослідження А.Ю. Чумака полягають у синтезі нових флуоресцентних похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну та 3-гідроксихромону, які відносяться до популярних у світовій науці класів органічних люмінофорів, перспективних з точки зору можливості їх практичного застосування як флуоресцентних зондів та хемосенсорних сполук для визначення катіонів металів, в тому числі, кадмію та меркурію, які відносяться до групи важких металів – небезпечних забруднювачів навколишнього середовища.

При виконанні досліджень за темою дисертації було синтезовано ряд нових похідних піразоліну з піридиновим циклом у 1 положенні, а також бензімідазольним або бензтіазольним фрагментами у 3 положенні. Вперше було синтезовано похідну 3-гідроксихромону з 2-етил-бензімідазольним

фрагментом у 2 положенні. Вищезгадані похідні, а також ще низку синтезованих сполук було охарактеризовано з застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Для усіх сполук проведено вимірювання їх оптичних характеристик у розчинниках різної полярності та протонодонорної здатності: спектрів поглинання, флуоресценції, кінетики згасання флуоресценції, тощо. Піразолінові похідні були випробувані як комплексоутворюючі агенти для катіонів металів, отримані відповідні кількісні характеристики. Для усіх досліджуваних сполук, в молекулах яких є можливим внутрішньомолекулярний перенос протону у електронно-збудженному стані, була проведена оцінка швидкості перебігу цього фотохімічного процесу. До інтерпретації експериментальних результатів були залучені дані квантово-хімічного моделювання будови, комплексоутворення, реакції фотопереносу протона та, у декількох випадках – безвипромінювального фотофізичного процесу інтеркомбінаційної конверсії.

Для досліджуваних піразолінових похідних були встановлені певні ознаки «підлаштування» сайту зв'язування до природи катіону, що дозволило класифікувати ці сполуки як «розумні ліганди» для аналізу іонів полівалентних металів. Виявлено достатньо висока чутливість сполук цієї серії до іонів кадмію, яка знаходитьться на рівні кращих зразків відомих на даний момент флуоресцентних хемосенсорних сполук.

Досліджена в роботі 4'-нітропохідна 3-гідроксифлавону є унікальним і невідомим досі у світовій науці прикладом сполуки, в якій реалізується реакція фотопереносу протона з вихідного нефлуоресцентного електронно-збудженого стану, який є повністю затушеваним за рахунок процесу інтеркомбінаційної конверсії за участю триплетних  $\pi\pi^*$  станів нітрогрупи.

Введення етильного угруповання у бензімідазольний цикл 2-бензімідазоліл-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону було проведено спеціально для отримання похідної, в якій внутрішньомолекулярний водневий зв'язок був би спрямований до атома нітрогену гетероциклу, а не атома окисигену карбонільної групи. Таким чином, у досліджуваній системі реалізується внутрішньомолекулярний фотоперенос протона на атом нітрогену, який у відомих на даний момент аналогічних сполуках призводив до суттєвого гасіння флуоресценції. Отримана N-етильна похідна, навпаки, виявилась єдиним на даний момент ефективним флуорофором 3-гідроксихромонової серії з переносом протона на атом нітрогена. Показано, що у цьому випадку, як і для також дослідженої в роботі 4'-нітропохідної флавонолу, надзвичайно хімічна реакція внутрішньомолекулярного фотопереносу протона відіграє роль фактору, який збільшує загальний квантовий вихід флуоресценції за рахунок успішної конкуренції з безвипромінювальним процесом інтеркомбінаційної конверсії.

За результатами досліджень, проведених за роки навчання А.Ю. Чумака у аспірантурі, було опубліковано 4 статті у реферованих фахових виданнях, два з яких представлені у наукометричній базі SCOPUS і є журналами другого квартилю, Q2, (*Journal of Luminescence* та *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, обидва – видавництва Elsevier), які за діючими правилами зараховуються кожна за дві наукові публікації.

Зважаючи на все викладене вище, вважаю, що ЧУМАК Андрій Юрійович за роки навчання у аспірантурі цілком сформувався як грамотний та кваліфікований дослідник, спроможний самостійно вирішувати поставлені перед ним складні наукові завдання. Його дисертаційна робота є завершеною, самостійно виконаною науковою працею, в якій отримані науково обґрунтовані результати, що у сукупності розв'язують одну з важливих проблем у фізичній органічній хімії флуоресцентних сполук – створення нових флуорофорів із унікальними спектральними характеристиками, потенційних флуоресцентних зондів та хемосенсорів для визначення іонів важких металів, забруднювачів навколишнього середовища. Отримані результати і висновки, які були сформульовані дисертантом, відзначаються високим ступенем обґрунтованості, науковою достовірністю, великим науковим і практичним значенням.

Вважаю, що наукова складова індивідуального плану роботи Андрія Юрійовича ЧУМАКА виконана в повному обсязі та на високому рівні.

Науковий керівник,  
завідувач кафедри органічної хімії  
Харківського національного  
університету імені В.Н. Каразіна,  
доктор хімічних наук, професор



Андрій ДОРОШЕНКО

Підпис Андрія Дорошенко засвідчує  
Начальник відділу кадрів  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна



Одена ГРОМИКО