Голові разової спеціалізованої вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна
професору ЗВО кафедри хімічного матеріалознавства хімічного факультету
ІВАНОВУ Володимиру
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Рецензія

Офіційного рецензента, професора ЗВО кафедри органічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, доктора хімічних наук, професора КОВАЛЕНКО Сергія Миколайовича на дисертаційну роботу ЧУМАКА Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. **Обґрунтування вибору теми дослідження.**

Дослідження флуоресценції похідних 1,3,5-триарил-(гетарил)-2-піразоліну розпочалися ще у середині двадцятого століття. В наш час 1,3,5-триарил-(гетарил)заміщені піразолінові сполуки, завдяки своїм флуоресцентним властивостям, використовуються у різних галузях аналітичної, екологічної, супрамолекулярної хімії, а також біофізики та молекулярної біології.

Головною особливістю похідних 3-гідроксихромону є процес перенесення протона у електронно-збудженому стані. Він обумовлює формування двосмугових спектрів випромінювання, які пов’язані з співіснуванням у електронно-збудженому стані так званих «нормальної» і (фото)таутомерної форм, що здатні динамічно перебудовуватися одна в одну. Завдяки цьому в дослідженнях може бути реалізованим перспективний сучасний принцип раціометричної флуоресцентної детекції, який полягає у формуванні приладо-незалежного аналітичного сигналу - співвідношення інтенсивностей двох добре розділених смуг у спектрі випромінювання сенсорної сполуки. Цей

принцип все частіше застосовуються в останні роки для хімічного зондування, екологічного, біофізичного та медичного аналізу, тощо.

Незважаючи на досить велику кількість вже відомих сенсорних сполук, пошук нових та хімічна модифікація існуючих класів флуоресцентних зондів з метою підвищення їх чутливості та розширення сфери практичного застосування, більш точного визначення їх фотофізичних характеристик, залишаються актуальними завданнями сучасної синтетичної органічної та фізико-органічної хімії.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення.

Робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних першоджерел та 1 додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 164 сторінки, з них основного тексту - 123 сторінки. Робота ілюстрована 24 схемами, 15 таблицями та 20 рисунками. Список використаних літературних джерел містить 175 найменувань.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, визначено мету і основні завдання, об'єкт і предмет дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, описано методи, які були використані в даній роботі, окреслено особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі представлено огляд літературних джерел з обраної наукової тематики. Висвітлені основні положення щодо різних видів люмінесцентних хемосенсорних сполук та зондів. Описані фотофізичні властивості похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону, а також можливість їх використання як флуоресцентних сенсорів та зондів. Проведено аналіз методів та шляхів синтезу похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону.

У **другому** розділі представлено обґрунтування доцільності синтезу похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону. Описано методики отримання проміжних та цільових речовин, приведено дані щодо підтвердження будови синтезованих сполук.

Третій розділ присвячено спектральним характеристикам і сенсорним властивостям похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. Представлено квантово-хімічні розрахунки отриманих похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. Описано фотофізичні властивості синтезованих сполук, представлені дані щодо їх комплексоутворення з іонами важких металів.

У **четвертому** розділі представлено квантово-хімічні розрахунки молекули 2-(1-етил-1Н-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону та реакції внутрішньмолекулярного фотопереносу протона, що реалізується при її електронному збудженні. Описані спектральні характеристики отриманої сполуки.

П'ятий розділ присвячено фотофізичним властивостям 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4Н-хромен-4-ону, а також характерної для неї реакції внутрішньмолекулярного фотопереносу протона. Проведено квантово-хімічне моделювання будови, первинних фотофізичних процесів та фотохімічних перетворень обговорюваної сполуки. Описано експериментальні спектральні характеристики 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4Н-хромен-4-ону.

Висновки за результатами виконання дисертаційної роботи підкреслюють наукову новизну та практичну значущість проведених досліджень.

Список використаних джерел свідчить про те, що під час роботи було проаналізовано сучасні результати наукових досліджень за тематикою роботи.

Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

3. **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Дисертаційна робота є складовою частиною держбюджетних наукових проєктів Міністерства освіти і науки України, які виконувались у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, № держреєстрації 0116U000835 (Нові флуоресцентні сенсорні матеріали для мультипараметричного визначення важких металів-токсикантів) та № держреєстрації 0119U002536 («Розумні» ліганди для селективного визначення іонів металів на основі флуорофорних систем з фотопереносум протону), а також гранту № 02.2020/0016 Національного фонду досліджень України, № держреєстрації 0120U105227 (Індикатори на основі похідних хромону для флуоресцентного визначення активності β-глюкозидаз).

4. **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів і висновків підкріплені експериментальними дослідженнями з використанням синтетичних та інструментальних підходів сучасної фізико-органічної хімії, квантово-хімічними розрахунками достатньо високого рівня. Приведено спектральні та фотофізичні характеристики синтезованих сполук та дані дослідження комплексоутворення піразолінових похідних з іонами важких металів – небезпечних токсикантів довкілля.

5. **Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна.**

Основні наукові результати та висновки дисертації відображено в публікаціях у фахових та міжнародних наукових виданнях. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 5 наукових праць, серед яких: 1 у фахових виданнях України; 3 публікації у періодичних виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science (дві з яких відносяться до 1-2 квартилів і повинні зараховуватись дисертанту кожна за дві наукові публікаії); 1 тези доповіді на фаховій науковій конференції.

Вперше було синтезовано ряд нових похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну, а саме: 1-(2-піридил)-3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(8-гідроксихіноліл)-3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(8-гідроксихіноліл)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-бензтіазоліл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-бензімідазоліл)-5-феніл-2-піразолін. Також, вперше було синтезовано похідну 3-гідроксихромону: 2-(N-етил-1H-бензимідазол-2-іл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он.

Визначені фізико-хімічні та спектральні властивості отриманих сполук, а також здатність піразолінових похідних до утворення координаційних комплексів з іонами важких полівалентних металів.

Показано, що у випадку досліджених 3-гідроксихромонових похідних, швидка реакція внутрішньомолекулярного фотопереносу протона відіграє роль фактору, який збільшує загальний квантовий вихід флуоресценції за рахунок успішної конкуренції з безвипромінювальним процесом інтеркомбінаційної конверсії.

6. Практичне значення отриманих результатів.

Синтезовані похідні 1,3,5-триарил-2-піразоліну, зважаючи на їх спектральні характеристики та здатність до утворення комплексів з катіонами важких металів, можуть бути використаними у спектрофотометричному та/або спектрофлуориметричному аналізі цих небезпечних токсикантів у природних зразках. Чутливість синтезованих піразолінових похідних до іонів Cd^{2+} виявилась достатньо високою (утворені комплекси не руйнуються навіть в умовах додавання до їх розчинів трилону Б) і знаходиться на рівні кращих зразків флуоресцентних хемосенсорних сполук на кадмій. Досліджені похідні 3-гідроксихромону, завдяки високій чутливості до природи їх мікрооточення, можуть бути використані як флуоресцентні зонди для оцінки фізико-хімічних параметрів середовища.

7. **Дотримання академічної доброчесності.**

За результатами аналізу дисертаційної роботи та публікацій автора порушення вимог академічної доброчесності виявлено не було. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

8. **Загальні висновки щодо дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота Чумака Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія є актуальною, завершеною науковою працею, що виконана на належному науково-теоретичному та практичному рівні з логічно та доступно викладеним матеріалом.

В дисертаційній роботі була розв'язано задачу синтезу та визначення фотофізичних і хемосенсорних властивостей серії похідних 1,3,5-триарил(гетарил)-2-піразоліну та 3-гідроксихромону. Актуальність теми, ефективне вирішення завдань дослідження та практична значимість отриманих результатів не викликає сумнівів.

Здобувач ЧУМАК Андрій Юрійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний рецензент,
професор ЗВО кафедри органічної хімії
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна,
доктор хімічних наук, професор Сергій КОВАЛЕНКО

Підпис Сергія Коваленка засвідчую
Начальник відділу кадрів
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна Олена ГРОМИКО

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 18:23:37 01.08.2023

Назва файлу з підписом: Чумак_Рецензія Коваленко.pdf.asice
Розмір файлу з підписом: 157.7 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Чумак_Рецензія Коваленко.pdf
Розмір файлу без підпису: 158.4 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: КОВАЛЕНКО СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
П.І.Б.: КОВАЛЕНКО СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 2164720030
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 19:23:36 01.08.2023
Сертифікат виданий: АЦСК АТ КБ «ПРИВАТБАНК»
Серійний номер: 248197DDFAB977E50400000000007013015B374E04
Алгоритм підпису: ДСТУ-4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в архіві (розширений) (ASiC-E)
Формат підпису: З повними даними для перевірки (XAdES-B-LT)
Сертифікат: Кваліфікований

Голові разової спеціалізованої вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна
професору ЗВО кафедри хімічного матеріалознавства хімічного факультету
ІВАНОВУ Володимиру
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Рецензія

Офіційного рецензента професора ЗВО кафедри органічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, доктора хімічних наук, професора КОЛОС Надії Миколаївни на дисертаційну роботу ЧУМАКА Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. **Обґрунтування вибору теми дослідження.**

Дисертаційна робота присвячена синтезу та визначенню фотофізичних властивостей нових похідних 1,3-гетарил-5-арил-2-піразоліну і 3-гідроксихромону, встановленню можливості їх використання як флуоресцентних зондів та хемосенсорних сполук. Хоча на сьогодні існує велика кількість хемосенсорів, пошук нових та хімічна модифікація існуючих класів сенсорів і флуоресцентних зондів з метою вдосконалення їх чутливості та розширення сфер практичного застосування, визначення їх фотофізичних характеристик, залишаються важливими завданнями сучасної синтетичної органічної та фізико-органічної хімії. В наш час 1,3,5-триарил-(гетарил)заміщені піразоліни, завдяки своїм флуоресцентним властивостям, використовуються у різних галузях: в аналітичній, екологічній, супрамолекулярній хімії, а також в біофізиці та молекулярній біології. Іншим класом сполук, які були досліджено в роботі, стали похідні 3-

гідроксихромону. Головною особливістю цих сполук є процес перенесення протона в електронно-збудженому стані, що зумовлює формування двосмугових спектрів випромінювання, які пов'язані з співіснуванням (фото)таутомерних форм. Це лягло в основу принципу раціометричної флуоресцентної детекції, який застосовують для хімічного зондування, екологічного, біофізичного та медичного аналізу, тощо. Тому модифікація піразолінового ядра шляхом введення нітрогеновмісних гетероциклів в положення 1 та 3 циклу, а також синтез нових похідних 3-гідроксихромону є актуальною задачею.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення.

Обсяг загального тексту дисертації складає 164 сторінки, основний текст роботи викладено на 123 сторінках. Загальна схема дисертації є класичною і складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних першоджерел (175 найменувань) та додатку. Вона ілюстрована 24 схемами, 15 таблицями і 20 рисунками.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі систематизовано літературні дані щодо обраної наукової тематики. Літературний огляд містить достатньо повну інформацію про синтез та спектральні особливості похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну та 3-гідроксихромону. Проаналізовано переваги та недоліки тих чи інших методів синтезу цих класів сполук і обрано найбільш раціональні. Описано фотофізичні властивості похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону, вказано на можливість їх практичного використання як флуоресцентних сенсорів та зондів.

В **другому** розділі наведено методики синтезу похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону, спектральні та фотофізичні характеристики отриманих сполук: спектри поглинання, флуоресценції,

квантові виходи та кінетика згасання флуоресценції, а також спектральні характеристики, які підтверджують будову проміжних та цільових сполук.

Третій розділ присвячено спектральним характеристикам і сенсорним властивостям похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. Наведено квантово-хімічні розрахунки бензімідазоліл- і безтіазолілпохідних похідних 2-піразоліну. Досліджено фотофізичні властивості та процеси комплексоутворення одержаних сполук з іонами важких металів.

В **четвертому** розділі наведено результати теоретичного моделювання реакції внутрішньмолекулярного фотоперенесення протона в молекулі 2-(1-етил-1Н-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону, а також експериментальні дані стосовно електронних спектрів поглинання, флуоресценції та фотофізики цієї молекули в розчинниках різної природи.

П'ятий розділ включає моделюванню електронних спектрів і фотофізичних процесів 4'-нітрофлавонолу. Тут же наведено експериментальні спектральні характеристики 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4Н-хромен-4-ону.

Висновки дисертаційної роботи повністю відображають наукову новизну та практичне значення експериментальних досліджень.

Список використаних джерел свідчить що пошуковець ретельно проаналізував результати наукових досліджень за тематикою роботи. Дисертація є завершеною науковою працею, її оформлення відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота є складовою частиною держбюджетних наукових проєктів Міністерства освіти і науки України, які виконувались у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, № держреєстрації 0116U000835 (Нові флуоресцентні сенсорні матеріали для мультипараметричного визначення важких металів-токсикантів) та № держреєстрації 0119U002536 («Розумні» ліганди для селективного визначення іонів металів на основі флуорофорних систем з фотопереносум протону), а також гранту № 02.2020/0016 Національного фонду досліджень України, № держреєстрації 0120U105227 (Індикатори на основі похідних хромону для флуоресцентного визначення активності β-глюкозидаз).

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обгрунтованість і достовірність одержаних результатів і висновків обумовлені: послідовними і логічними експериментальними дослідженнями з використанням синтетичних та інструментальних підходів сучасної фізико-органічної хімії, квантово-хімічними розрахунками; неодноразовим проведенням експериментів за апробованими синтетичними методиками, використанням сучасних методів контролю чистоти та доказу будови одержаних нових сполук піразолінового та 3-гідроксихромонового рядів; визначенням спектральних і фотофізичних характеристик синтезованих піразолінів та продукту 3-гідроксихромонового ряду, дослідженням комплексоутворення похідних піразолу з іонами важких металів; аналіз відомих літературних даних та порівняння їх з аналогічними власними дослідженнями; чітка та наочна інтерпретація наукових результатів, що узгоджуються з теоретичними основами сучасної органічної хімії; оприлюдненням результатів наукових досліджень на науковій конфереції.

5. Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна.

Вперше було синтезовано ряд нових похідних 1,3-гетарил-5-арил-2-піразоліну, похідне 3-гідроксихромону - 2-(N-етил-1H-бензимідазол-2-іл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он. Будову одержаних сполук підтверджено сучасними

фізико-хімічними методами: ЯМР ^{1}H, ^{13}C та мас-спектрами, а також спектрами поглинання та флуоресценції.

Вивчено фізико-хімічні та спектральні властивості синтезованих сполук, досліджено процеси комплексоутворення піразолінових похідних з іонами металів різної природи. Показано, що для похідних 3-гідроксихромону реакція внутрішньомолекулярного фотопереносу протона є фактором, який підвищує квантовий вихід флуоресценції внаслідок конкуренції з безвипромінювальним процесом інтеркомбінаційної конверсії.

За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті в міжнародних періодичних фахових виданнях, що входять до міжнародних науковометричних баз Scopus та Web of Science, (Q2, всього опубліковано 4 наукових роботи), 1 тези доповіді на фаховій науковій конференції.

6. Практичне значення отриманих результатів.

Синтезовані похідні 1,3-гетарил-5-арил-2-піразоліну можуть бути використаними у спектрофотометричному та/або спектрофлуориметричному аналізі металів-токсикантів в природних зразках. Встановлена висока чутливість похідних піразоліну до іонів Cd^{2+}, що знаходиться на рівні кращих зразків флуоресцентних хемосенсорних сполук на кадмій. Одержані похідні 3-гідроксихромону, завдяки високій чутливості до природи їх мікрооточення, можуть бути використані як зонди для оцінки фізико-хімічних параметрів середовища.

7. Дотримання академічної доброчесності.

Аналіз тексту дисертаційної роботи та публікацій автора не виявив порушення вимог академічної доброчесності або елементів фальсифікації.

8. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Чумака Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія є актуальним, завершеним

науковим дослідженням, яке виконане на сучасному науковому рівні, матеріал роботи загалом викладено логічно і доступно.

В дисертаційній роботі було вирішено задачу синтезу та дослідження фотофізичних властивостей нових похідних 1,3,5-триарил(гетарил)-2-піразоліну і 3-гідроксихромону, проаналізовано можливості їх використання як флуоресцентних зондів та хемосенсорних сполук. Актуальність дослідження, сучасні підходи ло вирішення поставлених задач і практична значимість отриманих результатів не викликають сумнівів.

. Здобувач ЧУМАК Андрій Юрійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний рецензент,
професор ЗВО кафедри органічної хімії
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна,
доктор хімічних наук, професор Надія КОЛОС

Підпис Надії Колос засвідчую
Начальник відділу кадрів
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна Олена ГРОМИКО

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 19:27:42 01.08.2023

Назва файлу з підписом: Рецензія Колос (1).pdf.p7s
Розмір файлу з підписом: 165.8 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Рецензія Колос (1).pdf
Розмір файлу без підпису: 161.3 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: Колос Надія Миколаївна
П.І.Б.: Колос Надія Миколаївна
Країна: Україна
РНОКПП: 1977101321
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 19:27:40 01.08.2023
Сертифікат виданий: "Дія". Кваліфікований надавач електронних довірчих послуг
Серійний номер: 382367105294AF9704000000FDD74A00F5E64601
Тип носія особистого ключа: ЗНКІ криптомодуль ІІТ Гряда-301
Алгоритм підпису: ДСТУ-4145
Тип підпису: Кваліфікований
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAdES enveloped)
Формат підпису: З позначкою часу від ЕП (CAdES-T)
Сертифікат: Кваліфікований

ВІДГУК

доктора хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника відділу кольору і будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України Кулініча Андрія Володимировича

на дисертацію Чумака Андрія Юрійовича

"ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ ТА СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 1,3,5-ТРИАРИЛПІРАЗОЛІНУ І 3-ГІДРОКСИХРОМОНУ",

подану до захисту в спеціалізовану вчену раду в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – "Природничі науки" за спеціальністю 102 – "Хімія"

Актуальність обраної теми дисертації.

Об'єктами дослідження дисертації є флуоресцентні похідні 1,3,5-триарилпіразоліну та 3-гідроксихромону, модифіковані арил- чи гетарил-замісниками, які є додатковими центрами координації для іонів перехідних металів, а також можуть слугувати потенційними донорами чи акцепторами протона в реакції ESIPT. Ці сполуки є важливими й актуальними як у теоретичному, так і в прикладному плані, оскільки, по-перше, характеризуються унікальним набором каналів дезактивації флуоресцентного стану S_1 [точніше навіть *флуоресцентних станів*, оскільки надшвидка міграція Н-атома в збудженому стані обумовлює можливість співіснування принаймні двох таутомерних форм, кожна з яких характеризується власним набором електронних станів, а, відповідно, відмінними спектральними властивостями] і, по-друге, є потенційними флуоресцентними зондами, чутливими до полярності середовища чи наявності іонів металів, важливою перевагою яких є наявність двох смуг флуоресценції. Співвідношення інтенсивностей цих смуг визначається швидкістю процесу ESIPT та впливом на нього міжмолекулярних фізико-хімічних взаємодій. Відповідно, такі флуорофори є основою для раціометричної флуоресцентної детекції, яка натепер успішно застосовується для хімічного зондування, екологічного, біофізичного, медичного аналізу тощо. У цьому аспекті дисертаційна робота Чумака А.Ю., націлена на дизайн та дослідження електронної будови і спектральних властивостей різних типів флуорофорів, у тому числі ESIPT-флуорофорів, є безумовно перспективною та актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на хімічному факультеті Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна і є складовою частиною бюджетних наукових проектів МОН України "Нові флуоресцентні сенсорні матеріали для мультипараметричного визначення важких металів-токсикантів" (№ держреєстрації 0116U000835) та "«Розумні» ліганди для селективного визначення іонів металів на основі флуорофорних систем з фотоперенесенням протону" (№ держреєстрації 0119U002536).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Мету й задачі дослідження сформульовано чітко, послідовно й обґрунтовано, матеріали розділів викладено відповідно до мети та поставлених задач. Для виконання задач та досягнення мети використано сучасні методи органічного синтезу, хроматографію, спектроскопію ^{1}H та ^{13}C ЯМР, мас-спектрометрію, спектрофотометрію, флуоресцентну спектроскопію при стаціонарному та імпульсному збудженні, а також проведено квантовохімічні розрахунки досліджуваних хромофорів методами функціоналу електронної густини (DFT, TD-DFT).

Дисертаційна робота Чумака А.Ю. викладена на 164 сторінках, із яких 123 сторінки основного тексту, та складається зі вступу, літературного огляду (Розділ 1), експериментальної частини (Розділ 2), трьох розділів обговорення власних результатів, загальних висновків і переліку використаних джерел зі 175 посилань. Робота включає анотацію українською та англійською мовами, містить 24 схеми, 15 таблиць і 20 рисунків.

У літературному огляді розглянуто фундаментальні принципи “роботи” флуоресцентних зондів і хемосенсорів, зокрема таких, в основі яких внутрішньомолекулярне перенесення електрона чи протона в електронно-збудженому стані. На основі аналізу літератури зроблено висновок, що розроблення нових хемосенсорних сполук, селективних до іонів важких металів, і зондів із кількома смугами випромінювання, які дають змогу реалізувати принцип раціометричного флуоресцентного аналізу, є актуальним науковим завданням.

Експериментальна частина, представлена в другому розділі, містить детальний опис синтетичних та фізико-хімічних експериментальних процедур, а також достатні для однозначного підтвердження хімічної структури фізико-хімічні дані досліджуваних сполук.

Розділ 3 присвячено дослідженню спектральних і сенсорних властивостей похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну, зокрема таких, що містять *о*-гідроксифенільну групу в положенні 3 піразолінового циклу та здатні виявляти двохсмугову флуоресценцію завдяки реакції ESIPT, а також із різними гетарил-замісниками в положеннях 1 і 3 піразоліну, що є “адаптивними” тридентантними лігандами.

У розділі 4 обговорюються результати квантовохімічного та експериментального дослідження 2-(1-етил-1*H*-бензімідазол-2-іл)-3-гідрокси-4*H*-хромен-4-ону, для якого можливі два альтернативних шляхи міграції протона в збудженому стані — до карбонільної групи або до N-атома у положенні 3 бензімідазолу. Зокрема за допомогою квантовохімічних розрахунків проаналізовано конформаційну рівновагу цієї молекули та ефективність (вірогідність) реакції ESIPT до конкурентних акцепторних сайтів.

У розділі 5 представлено дослідження 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4*H*-хромен-4-ону, який містить у своїй структурі нітро-групу, яка загалом вважається ефективним гасником флуоресценції. Ця молекула є надзвичайно рідкісним прикладом ESIPT-структур, у яких внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона відбувається із

нефлуоресцентного (“темного”) збудженого стану та водночас фототаутомерний стан виявляє помітну, хоча й слабку [порівняно з типовими флуорофорами на основі 3-гідроксихромону], флуоресценцію.

Висновки дисертаційного дослідження є достатньо обґрунтованими, відповідають поставленим завданням та відображені в оприлюдненій анотації дисертації. Поставлені задачі дисертаційного дослідження розкриті в повному обсязі.

Достовірність та наукова новизна одержаних результатів.

Достовірність результатів роботи визначається використанням сучасних фізико-хімічних методів (^{1}H і ^{13}C ЯМР спектроскопія, хроматографія, мас-спектрометрія) для виділення та встановлення будови синтезованих сполук, а також продуманим, системним поєднанням фізико-хімічних (електронна спектроскопія, флуоресцентна спектроскопія при стаціонарному та імпульсному збудженні) і квантовохімічних методів для вивчення їхньої електронної будови та спектральних властивостей.

Наукова новизна роботи полягає в дизайні й цілеспрямованому синтезі нових похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну та 3-гідроксихромону, необхідних для виконання поставлених завдань, дослідженні фізико-хімічних і спектральних характеристик синтезованих сполук, перш за все детальному теоретичному й експериментальному вивченні процесу ESIPT для тих молекул, у яких він реалізовується та визначенні здатності 2-піразолінових похідних до утворення комплексів з іонами важких металів, зокрема Cd^{2+}, Hg^{2+}. Особливо слід відзначити надзвичайно ґрунтовне дослідження процесу ESIPT-to-Nitrogen у молекулі спеціально синтезованого 2-(*N*-етилбензімідазол-2-іл)-3-гідрокси-4*H*-хромен-4-ону, яке засвідчило домінування для неї конформації з внутрішньомолекулярним водневим зв’язком за участю 3-гідроксильної групи та бензімідазольного атома азоту та виявило переважне фотоперенесення протона до N-атома [замість O-атома карбонільної групи] з утворенням сильнофлуоресцентного збудженого стану. Досліджена *N*-етилбензімідазольна похідна є першим прикладом ефективного люмінофора серед азотовмісних гетероциклічних аналогів 3-гідрокси-флавону, причому виявлено, що саме швидка ESIPT-реакція забезпечує яскраву її флуоресценцію. Цей же механізм, вірогідно, обумовлює помітну флуоресценцію 3-гідрокси-4-(4-нітрофеніл)-хромону, який є рідкісним прикладом молекули, для якої ESIPT-реакція відбувається з практично нефлуоресцентного S_1^N-стану.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні результати дисертаційної роботи викладено в 4 наукових статтях в авторитетних міжнародних та українських фахових журналах, а також тезах доповідей у матеріалах всеукраїнської наукової конференції.

Оцінка змісту дисертації.

Загалом дисертантом виконано велику за обсягом і важливу як в теоретичному, так і практичному відношенні роботу, виявлено цікаві нетривіальні результати. Головним аспектом дослідження є вивчення фотофізичних властивостей спеціально розроблених молекул та встановлення відповідних взаємозв’язків структура–властивості за

допомогою сучасних спектроскопічних та квантовохімічних методів. Виконання такої роботи потребувало значних вмінь у області органічного синтезу та фізико-хімічних методів аналізу, правильного вибору методологічних підходів, а також широких і ґрунтовних знань електронної та флуоресцентної спектроскопії, розуміння складних фотофізичних та фотохімічних процесів, що обумовлюють дезактивацію електронно-збуджених органічних молекул, вмінь застосовувати сучасні квантовохімічні методи для вивчення будови та властивостей досліджуваних об'єктів. Отримані результати є не лише теоретично важливими, а й мають важливий практичний аспект, зважаючи на велике значення флуоресцентних методів аналізу в сучасній науці, перш за все в екологічних та біомедичних дослідженнях.

Анотація відповідає змісту й основним положенням дисертації і не містить інформації, яка була б відсутньою в роботі. Висновки дисертації є достатньо обґрунтованими.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

Загалом високо оцінюючи дисертаційну роботу Чумака А.Ю., маю зазначити окремі недоліки та дискусійні моменти:

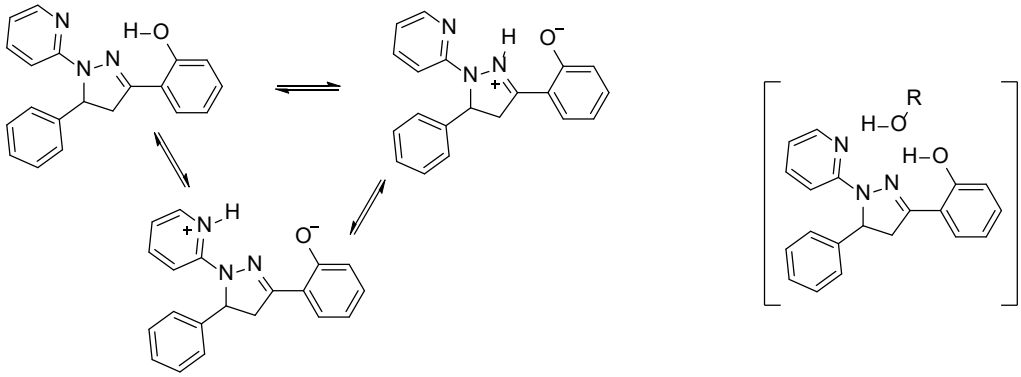
1. Автор стверджує (стор. 7), що смугу випромінювання нормальної форми 4′-нітрофлавонолу не виявлено "через високу ефективність безвипромінювального процесу інтеркомбінаційної конверсії із залученням триплетних $n\pi^*$-станів нітрогрупи, який є загальновизнаним фактором гасіння флуоресценції ароматичних нітропохідних". Втім для фототаутомерної форми 4′-нітрофлавонолу мав би виявлятися той же ефект, та її флуоресценцію вдалося зареєструвати. У зв'язку з цим відзначу, що на сьогодні добре вивчено флуоресцентні ароматичні нітропохідні [наприклад, у роботах Д. Грико (Daniel Gryko)] та проведено глибокий квантовохімічний аналіз чинників, які обумовлюють швидку безвипромінювальну релаксацію збудженого стану таких молекул.

2. Твердження, що "досліджена 4′-нітропохідна є унікальним і невідомим досі у світовій науці прикладом ESIPT-сполуки, в якій реалізується реакція фотоперенесення протона з вихідного нефлуоресцентного електронно-збудженого стану" (стор. 26) не є коректним [див., наприклад, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 19774].

3. (Стор. 40-41) Суперечність при критичному аналізі літературних даних. Спочатку автор зазначає, що "*Спектроскопічні та розрахункові дані вказують на відносно слабкий внутрішньомолекулярний водневий зв'язок між гідроксильною та карбонільною групами 3-гідроксифлавону в апротонних розчинниках*" [на що, зокрема, може вказувати менша відносна інтенсивність флуоресценції таутомерної форми за кріотемператур], а пізніше вказує, що в абсолютно сухих вуглеводневих розчинниках є смуга лише фототаутомерної форми, що є свідченням того, що усі попередні низькотемпературні експериментальні дані отримані не для ізольованих молекул 3-гідроксифлавону, а для їхніх сольватів (гідратів).

4. З-поміж механізмів безвипромінювальної дезактивації флуоресцентного стану S_1 автор постійно концентрує увагу на інтеркомбінаційній конверсії та практично повністю ігнорує внутрішню конверсію.

5. (Стор. 76) "*Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок у 8-гідроксихіноліновому фрагменті не приводить до чисто теоретично можливої, пов'язаної з його наявністю, реакції фото перенесення протона, оскільки появи додаткових смуг випромінювання у спектрі флуоресценції **3** не спостерігається*." — (а) Гіпотетично, не можна виключати можливості близького положення (збігу) смуг флуоресценції таутомерних форм. (б) Чому автор ігнорує можливість для сполук **2** і **4** перенесення протона на атом азоту піридинового циклу (див. схему)?



6. (Стор. 77) "*Експериментальним відображенням факту перенесення саме незарядженого атома H традиційно вважалась незначна залежність від полярності розчинника положення фототаутомерної смуги флуоресценції.*" — Як узгоджується це твердження з класичним термодинамічним принципом, що внутрішня енергія системи не залежить від шляху, яким система прийшла до поточного стану?

7. (Стор. 90) "*Зрозуміло, що за кімнатної температури подолати енергетичний бар'єр у майже 10 ккал/моль неможливо…*" — Для *N*-алкіламідів цей бар'єр удвічі більший. Втім, наскільки мені відомо, досі не було прикладів успішного розділення відповідних ротаційних стереоізомерів *N*-метилформаміду або дипептидів.

8. Є певні вади оформлення дисертації:

• мовленнєві й граматичні помилки, описки, дрібні неточності (*у строго сухих … розчинниках*; *протону*; вживання *їх* замість *їхній*; *бензимідазол*; *фуріл*; *диетил*; *поглинає в широкому УФ діапазоні*; *близьким до*; *не дивлячись на*; *у значній мірі*; *вдосконалення чутливості*; *випромінювання флуоресценції* (тавтологія), тощо);

• невиправдані повторення окремих тверджень у різних частинах дисертації (наприклад, опис схеми квантовохімічних розрахунків наведено у розділах 3–5 із незначними змінами, а перелік переваг двохсмугових ESIPT-флуорофорів можна знайти в кожному розділі роботи).

• ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ не в алфавітному порядку;

• невірний підпис під Схемою 1.2;

• в описі більшості ЯМР спектрів повністю відсутні або наведено не всі величини констант спін–спінової взаємодії; температури плавлення наведено не для всіх сполук; для 2-піразолінів **4–6** не вказано агрегатний стан;

• описка в Рівнянні 3.1 (яке пізніше повторюється як 4.2 з тією ж помилкою).

Вказані зауваження не зачіпають суті роботи, є уточнюючими, технічними, або мають характер побажань і не впливають на її цінність.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота Чумака Андрія Юрійовича "Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону" є самостійним, завершеним науковим дослідженням, важливим внеском в розвиток хімії та фізико-хімії кількох типів флуоресцентних зондів, перш за все багатоканальних, в основі яких лежить реакція внутрішньомолекулярного фотоперенесення протона в збудженому стані.

Актуальність обраної теми досліджень, обґрунтованість наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їхнього викладу в опублікованих працях свідчать про наукову самостійність автора й високий рівень його підготовленості.

Одержані автором результати забезпечують вирішення актуального наукового завдання в галузі знань 10 – "Природничі науки".

Дисертаційна робота Чумака Андрія Юрійовича на тему "Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону" відповідає спеціальності 102 – "Хімія" та вимогам "Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах)", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року №261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року №283), пунктам 6-9 "Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії", затвердженого постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – "Хімія".

Рецензент:

доктор хімічних наук, старший дослідник,
старший науковий співробітник
відділу кольору і будови органічних сполук
Інституту органічної хімії НАН України, м. Київ Андрій КУЛІНІЧ

Підпис Андрія Кулініча
засвідчую
Вчений секретар Інституту органічної хімії
Національної академії наук України
17.11.2023 р.
05417325

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 13:47:04 28.07.2023

Назва файлу з підписом: Response_Chumak_Kulinich_2023.pdf
Розмір файлу з підписом: 451.3 КБ

Назва файлу без підпису: Response_Chumak_Kulinich_2023.pdf
Розмір файлу без підпису: 451.3 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: КУЛІНІЧ АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ
П.І.Б.: КУЛІНІЧ АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 3011400972
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 16:01:15 17.07.2023
Сертифікат виданий: АЦСК АТ КБ «ПРИВАТБАНК»
Серійний номер: 248197DDFAB977E504000000182F1001148A4404
Тип носія особистого ключа: Незахищений
Алгоритм підпису: ДСТУ-4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підписаний PDF-файл (PAdES)
Формат підпису: З позначкою часу від ЕП (PAdES-B-T)
Сертифікат: Кваліфікований

Голові разової спеціалізованої вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна професору ЗВО кафедри хімічного матеріалознавства хімічного факультету
ІВАНОВУ Володимиру
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Відгук

Офіційного опонента, професора кафедри органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктора хімічних наук, професора ПИВОВАРЕНКА Василя Георгійовича на дисертаційну роботу ЧУМАКА Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. **Обґрунтування вибору теми дослідження.**

Дизайн, синтез і дослідження флуоресценції нових флуоресцентних барвників є актуальною задачею, оскільки ці сполуки можуть бути застосовані у конструкціях OLED дисплеїв, сцинциляторів, флуоресцентних зондів тощо. У цих аспектах похідні 1,3,5-триарил-(гетарил)-2-піразоліну є перспективними сполуками також. Вони наразі вже використовуються у різних галузях біофізики, молекулярної біології, аналітичної та супрамолекулярної хімії. Таке ж стосується похідних 3-гідроксихромону.

Похідні 3-гідроксихромону виділяються унікальною особливістю, оскільки здатні до перенесення протона у збудженому стані. Завдяки цьому генерується додаткова смуга у спектрі флуоресценції, що розширює спектральний діапазон емісії від монохроматичного до білого для світлодіодів, або забезпечує додаткові канали інформації про фізико-хімічні параметри молекулярного оточення зонду тощо. Така властивість підносить 3-гідроксихромони у ряд найбільш інформативних флуоресцентних зондів та найбільш простих і економічних джерел білого світла.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення.

Дисертація містить наступні частини: вступ, п’ять розділів, висновки, список використаних першоджерел та додаток. Обсяг загального тексту дисертації - 164 сторінки, з них основного тексту - 123 сторінки. Робота проілюстрована 24-ма схемами, 15-ма таблицями та 20-ма рисунками. Використані літературні джерела: 175 найменувань.

У **вступі** адекватно обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її мета та завдання, а також об'єкт і предмет дослідження. Показано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Окреслено особистий внесок здобувача. **Перший** розділ традиційно присвячений огляду літературних джерел за темою досліджень. Тут описано фотофізичні властивості відомих похідних 1,3,5-триарилпіразоліну та 3-гідроксихромону, а також наведено приклади їх використання як флуоресцентних зондів. Обговорено методи синтезу похідних 1,3,5-триарилпіразоліну та 3-гідроксихромону.

У **другому** розділі представлено обґрунтування доцільності синтезу та власне синтез похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону. Описано методики отримання проміжних та цільових речовин, приведено дані щодо підтвердження будови синтезованих сполук.

Третій розділ присвячено описанню спектральним і сенсорним властивостям похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. Представлено квантово-хімічні розрахунки отриманих похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну. Представлено дані щодо їх комплексоутворення з іонами важких металів.

У **четвертому** розділі представлено квантово-хімічні розрахунки молекули 2-(1-етил-1Н-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону та реакції внутрішньмолекулярного фотопереносу протона, що реалізується при її електронному збудженні. Описано спектральні властивості цієї сполуки.

П’ятий розділ присвячено описанню фотофізичних властивостей 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4Н-хромен-4-ону. Наведено результати квантово-хімічного моделювання будови, первинних фотофізичних процесів та

фотохімічних перетворень цієї сполуки, а також експериментальні спектральні характеристики 3-гідрокси-2-(4-нітрофеніл)-4Н-хромен-4-ону.

Висновки за результатами виконання дисертаційної роботи підкреслюють її наукову новизну та практичну цінність.

Список використаних джерел є достатньо повним щодо сучасних наукових публікацій за тематикою роботи.

Отже, дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота є складовою частиною держбюджетних наукових проєктів Міністерства освіти і науки України, які виконувались у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, № держреєстрації 0116U000835 (Нові флуоресцентні сенсорні матеріали для мультипараметричного визначення важких металів-токсикантів) та № держреєстрації 0119U002536 («Розумні» ліганди для селективного визначення іонів металів на основі флуорофорних систем з фотопереносум протону), а також гранту № 02.2020/0016 Національного фонду досліджень України, № держреєстрації 0120U105227 (Індикатори на основі похідних хромону для флуоресцентного визначення активності β-глюкозидаз).

4. **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів і висновків підкріплені експериментальними дослідженнями з використанням синтетичних та інструментальних підходів сучасної хімії, квантово-хімічними розрахунками достатньо високого рівня. Приведено спектральні та фотофізичні характеристики синтезованих сполук та дані дослідження комплексоутворення піразолінових похідних з іонами важких металів – небезпечних токсикантів довкілля.

5. **Зауваження та запитання щодо викладу результатів роботи**

С. 44, написано: «Ефективність утворення комплексів з катіонами металів була визначена кількісно шляхом оцінки відповідних констант рівноваги (схема 1.4).» Проте, ніяких рівноваг на схемі 1.4 не наведено. Більше того, на ній наводяться координаційні зв'язки, два з яких одночасно не можуть існувати внаслідок стеричних проблем. Тут слід розширити пояснення.

С. 60 і далі. Не наводяться дані чистоти отриманих зразків сполук, внаслідок чого виникають запитання: якою була інтенсивність смуги флуоресценції домішок у зразку при синхронному скануванні? Як відрізняли флуоресценцію домішки у зразку від флуоресценції аніонної форми сполуки?

С. 115, Написано: «Квантово-хімічне моделювання розкриває можливу причину низької інтенсивності короткохвильових смуг у спектрах флуоресценції сполуки 7: випромінювання нормальної форми ефективно гасить швидкий ISC за участю nπ* рівнів карбонільної групи, яка не приймає участі у формуванні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Висока швидкість ESIPT може бути в переліку додаткових факторів, що зменшують відносну інтенсивність смуги флуоресценції N*.» *Зауваження:* тут ISC пропонується як основний процес гасіння флуоресценції N*-форми сполуки, ESIPT ставиться на друге місце за швидкістю, а швидкість процесу внутрішньої конверсії S_1-S_0 взагалі ігнорується. *Питання:* чи є справедливим

тут нехтувати швидкістю внутрішньої конверсії? Адже часто в розчинах (особливо - в протонних середовищах, зокрема – в спиртах) вона дає значний вклад у процеси безвипромінювальної дезактивації збудженого стану.

Висновки до розділу 4, написано: «Квантово-хімічне моделювання показує, що основна конформація молекули 2-(1-етил-1Н-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону (7) має внутрішньомолекулярний Н-зв'язок між її 3-гідроксигрупою та атомом нітрогену бензімідазольного біциклу.» Так все-таки, який із цих двох можливих варіантів фотоперенесення протону відбувається на практиці? Флуоресценція якої форми спостерігається у розчинах? З тексту дисертації це не є зрозумілим.

6. Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна.

Основні наукові результати та висновки дисертації відображено в публікаціях у фахових та міжнародних наукових виданнях. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 5 наукових праць, серед яких: 1 у фахових виданнях України; 3 публікації у періодичних виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science (дві з яких відносяться до 1-2 квартилів і повинні зараховуватись дисертанту кожна за дві наукові публікаії); 1 тези доповіді на фаховій науковій конференції.

Вперше було синтезовано ряд похідних 1,3,5-триарил-2-піразоліну, а саме: 1-(2-піридил)-3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(8-гідроксихіноліл)-3,5-дифеніл-2-піразолін, 1-(8-гідроксихіноліл)-3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-бензтіазоліл)-5-феніл-2-піразолін, 1-(2-піридил)-3-(2-бензімідазоліл)-5-феніл-2-піразолін. Також, вперше було синтезовано похідну 3-гідроксихромону: 2-(N-етил-1Н-бензимідазол-2-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он.

Визначені фізико-хімічні та спектральні властивості отриманих сполук, а також здатність піразолінових похідних до утворення координаційних комплексів з іонами важких полівалентних металів.

Показано, що у випадку досліджених 3-гідроксихромонових похідних, швидка реакція внутрішньомолекулярного фотопереносу протона відіграє роль фактору, який збільшує загальний квантовий вихід флуоресценції за рахунок успішної конкуренції з безвипромінювальним процесом інтеркомбінаційної конверсії.

7. Практичне значення отриманих результатів.

Синтезовані похідні 1,3,5-триарил-2-піразоліну, зважаючи на їх спектральні характеристики та здатність до утворення комплексів з катіонами важких металів, можуть бути використані у спектрофотометричному та/або спектрофлуориметричному аналізі цих небезпечних токсикантів у природних зразках. Чутливість синтезованих піразолінових похідних до іонів Cd^{2+} виявилась достатньо високою перебуває на рівні кращих зразків флуоресцентних хемосенсорних сполук на кадмій. Досліджені похідні 3-гідроксихромону, завдяки високій чутливості до природи їх мікрооточення, можуть бути використані як флуоресцентні зонди для оцінки фізико-хімічних параметрів середовища.

8. Дотримання академічної доброчесності.

За результатами аналізу дисертаційної роботи та публікацій автора порушення вимог академічної доброчесності виявлено не було. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

9. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Чумака Андрія Юрійовича «Флуоресцентні зонди та сенсори на основі похідних 1,3,5-триарилпіразоліну і 3-гідроксихромону» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія є актуальною, завершеною науковою працею, що виконана на належному науково-теоретичному та практичному рівні з логічно та доступно викладеним матеріалом.

В дисертаційній роботі була розв’язано задачу синтезу та визначення фотофізичних і хемосенсорних властивостей серії похідних 1,3,5-триарил(гетарил)-2-піразоліну та 3-гідроксихромону. Актуальність теми, ефективне вирішення завдань дослідження та практична значимість отриманих результатів не викликає сумнівів.

На таких підставах вважаю, що здобувач ЧУМАК Андрій Юрійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент,
професор кафедри органічної хімії хімічного факультету
Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор Василь ПИВОВАРЕНКО

Підпис Василя Пивоваренка засвідчую
Начальник відділу кадрів
Київського національного
університету імені Тараса Шевченка

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 08:17:38 03.08.2023

Назва файлу з підписом: Рецензія Пивоваренко-Чумак.pdf.asice
Розмір файлу з підписом: 473.3 КБ

Назва файлу без підпису: Рецензія Пивоваренко-Чумак.pdf.asice
Розмір файлу без підпису: 473.3 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: Pyvovarenko Vasyl
П.І.Б.: Pyvovarenko Vasyl
Країна: Україна
РНОКПП: 2119821159
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 08:09:21 03.08.2023
Сертифікат виданий: "DIIA". Qualified Trust Services Provider
Серійний номер: 6669243D2B04331D04000000923FAB00DF264801
Тип носія особистого ключа: Захищений
Серійний номер носія особистого ключа: Не визначено
Алгоритм підпису: ECDSA
Тип підпису: Кваліфікований
Тип контейнера: Підпис та дані в архіві (розширений) (ASiC-E)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований