

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Довбія Яна Михайловича “ Синтез, будова та властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими β – кетосульними хромофорними лігандами ”,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

На сьогоднішній день фталоціанінові комплекси металів викликають значний науковий і практичний інтерес завдяки особливим хімічним та фізичним властивостям (пласка циклічна π -ароматична система, висока термічна стійкість, здатність до окиснення, інтенсивне забарвлення у області 650-750 нм, високий коефіцієнт екстинкції $\approx 10^5\text{-}10^6$, напівпровідникові властивості, чутливість до допуючих речовин). Вони знайшли застосування як пігменти, барвники, сенсори, напівпровідники, фотопровідні, електрохромні, рідкокристалічні матеріали. Відомо, що фізичні і хімічні властивості фталоціанінових систем залежать від природи центрального атома металу і замісників в макроциклі. При цьому центральні атоми металів з високими координаційними числами мають додаткову можливість до координації лігандів поза площею макроцикла, яка дозволяє модифікувати їх функціональні характеристики і в значній мірі впливати на спектральні властивості. Таким чином, розробка нових методів синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами, що містять додаткові хромофорні групи та дослідження їх фізико-хімічних властивостей є актуальною проблемою.

Все вищепередоване свідчить про безсумнівну **актуальність** дисертаційної роботи Довбія Я.М.

Робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України «Фізико-неорганічна та координаційна хімія кластерних, макроциклічних, супрамолекулярних і композиційних функціональних сполук та речовин» (№ держреєстрації 0113U001114 (299E), 2013 – 2017 pp.); «Металокомплекси

макроциклічних сполук для фотонних пристройв» (Акція Марії Кюрі "Міжнародний обмін науковими кадрами та інноваціями" Горизонт 2020 проект №645628 - МЕТСОРН - MSCA-RISE, 2015-2018), «Координаційна, медична хімія моно-, бі-, гетерометалічних, різнолігандних комплексів «металів життя» - Fe, Co, Cu, Mo та цитостатиків - Pd, Rh, Ru, Ga з модифікованими, біоспорідненими та біоактивними молекулами протипухлинної, противірусної, протирезорбційної дії» (№ держреєстрації 0116U004025 (309E), 2016 – 2020pp.); «Синтез та дослідження властивостей нових β -кетоенольних сполук та їх металокомплексів для створення оптичних матеріалів та флуоресцентних зондів» в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (№ держреєстрації 0117U004639, 2018); «Синтез, спектрально-люмінесцентні властивості нових алкіламіно-бета-кетоенольних сполук та металокомплексів на їх основі для створення флуоресцентних зондів біомолекул та оптичних матеріалів» (№ держреєстрації 0119U101624, 2019-2020).

Дисертаційна робота являє собою логічне завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (162 найменування). Дисертація викладена на 162 сторінках машинописного тексту (включаючи додатки), що містить 54 рисунків, 22 таблиці та 1 додаток.

У вступі дано обґрунтування вибору теми дисертації та її актуальність, чітко сформульовано наукову новизну одержаних результатів та практичну цінність роботи.

Огляд літератури наведено у **першому розділі**. Він достатньо повно відображає сучасний стан проблеми. Абсолютна більшість посилань входить до реферованих баз даних. Розглянуто та проаналізовано роботи відомих зарубіжних спеціалістів у області хімії фталоціанінових комплексів.

Наведено огляд літературних даних щодо загальних відомостей, класифікації відомих методів синтезу та спектроскопічні характеристики

фталоціанінових комплексів титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV). окремо розглянуто аксіально та позаплощинно координовані комплекси металофталоціанінів. Показано, що для фталоціанінів з високими координаційними числами центрального атому металу можливе утворення комплексів різноманітного складу та будови. На прикладі фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) розглянуто можливість синтезу нових макроциклічних систем шляхом реакцій обміну позаплощинних лігандів. Описано будову та спектральні властивості даних сполук.

Таким чином, на основі систематичного аналізу літературних даних Довбій Я.М. у своїй роботі представляє цілком логічні обґрунтування вибору об'єктів дослідження.

У другому розділі наведено перелік вихідних речовин, використаних у роботі, методики синтезу лігандів та комплексів, а також методи фізико-хімічних досліджень. Для характеристики отриманих сполук автором використано сучасні інформативні методи фізико-хімічного аналізу: елементний аналіз (C, H, Zr, Hf), ^1H ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектрометрія, флуоресцентна спектроскопія.

Третій розділ присвячено синтезу, встановленню будови та дослідженню властивостей похідних дегідрацетової кислоти з хелатуючим фрагментом. Розробка методів синтезу та дослідження властивостей нових лігандних систем завжди були важливою задачею. Описані умови проведення конденсації Кневенагеля між дегідрацетовою кислотою та альдегідами. Отримано 20 халконів, здатних до комплексоутворення за рахунок β -кетоенольного фрагменту. Шляхом розкриття піранового циклу цих сполук у реакції з первинними амінами синтезовано 19 нових N-алкіламіно- β -кетоенолів. Показано, що ця реакція є чутливою до природи замісників при аміногрупі. За даними ЯМР- та електронної спектроскопії поглинання встановлено будову одержаних лігандів.

У четвертому розділі представлено синтез та спектрально-люмінесцентні властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорними лігандами

Для визначення взаємозв'язку між природою позаплощинних лігандів та спектрально-люмінесцентними властивостями автором було синтезовано низку модельних змішанолігандних комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з 8-оксихіноліном, 3,4-дигідроксибензальдегідом та дегідрацетовою кислотою, встановлено їх склад та будову, досліджено спектральні властивості. Для отриманих комплексів з 8-оксихінолінатними та дегідрацетовими лігандами встановлено існування цис-цис та цис-транс ізомерів позаплощинно координованих лігандів один відносно одного. Шляхом реакції лігандного обміну одержано 21 фталоціаніновий комплекс цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами з хромофорними функціями: куркуміном, конденсованими похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно- β -кетоенолами. Встановлено, що комплекси з похідними дегідрацетової кислоти та куркуміном мають склад $PcML_2$. Вперше було отримано фталоціанінові комплекси Zr(IV) та Hf(IV) з карбоксилатним та N-алкіламіно- β -кетоенолатним позаплощинними лігандами. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоеноли виявляють високу флуоресцентну чутливість до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму). N-алкіламіно- β -кетоеноли підвищують інтенсивність флуоресценції у присутності фібрилярних агрегатів у декілька разів. Цей клас сполук вперше було запропоновано до використання як специфічні сенсори для виявлення фібрилярних агрегатів та моніторингу процесів фібрилоутворень.

До найбільш значних результатів дисертації, які визначають її наукову новизну та актуальність, можна віднести наступне:

- розроблено методи синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих алкіламіно- β -кетоенолів, встановлено їх будову;

- досліджено спектрально-люмінесцентні властивості функціоналізованих алкіlamіно- β -кетоенолів та їх взаємодію з нативними та фібрилярними білками;
- розроблено методи синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими дегідрацетовою кислотою, її конденсованими похідними, алкіlamіно- β -кетоенольними лігандами та куркуміном;
- встановлено хімічний склад, електронну та просторову будову, досліджено фізико-хімічні властивості отриманих комплексів

Практична цінність дисертаційної роботи полягає в тому, що автором розроблено методи синтезу серії халконів заданого складу на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, N-алкіlamіно- β -кетоенолів, що дозволяють отримувати ці сполуки в досить м'яких умовах. Встановлено, що N-алкіlamіно- β -кетоеноли можуть бути використані як зонди на білкові агрегати – фібрили. Отримано низку фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з даними лігандами, досліджено їх будову та оптичні властивості.

Наукові результати та висновки дисертаційної роботи Довбія Я.М. цілком **достовірні** та підтверджуються застосованим комплексом сучасних взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів дослідження, зокрема, ^1H ЯМР-спектроскопією, ІЧ-спектроскопією, електронною спектроскопією поглинання, рентгеноструктурним аналізом, мас-спектрометрією, флуоресцентною спектроскопією та ін.

Представлені в дисертаційній роботі матеріали **повністю відображають** зміст роботи. Вони опубліковані у вигляді 6 статей: з них 3 – у вітчизняному фаховому журналі та 3 – у зарубіжних виданнях, два з яких індексуються в міжнародних наукометричних базах Web of Science та Scopus та 13 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Автореферат повно і адекватно відображає зміст і основні положення дисертаційної роботи.

Разом з тим, по дисертаційній роботі Довбія Я.М. виникли певні **зауваження та питання:**

1. Опис рентгеноструктурних експериментів (с. 56-58) носить занадто формальний характер. Як прилад, на якому виконувалось дослідження, вказано CCD, хоча це – лише тип детектора. В кристалографічних таблицях (табл. 2.1 та 2.2) застосовуються невдалі або граматично некоректні вирази «чистий колір», «застосовано відбитків», «кольор», «найглибший провал»; «рефлекси» автор називає «відбитками» або «рефлексіями». В табл. 2.2 неправильно вказані одиниці виміру параметрів комірки.

2. Автор неодноразово зазначає (с. 72, 74, 75, 77, 109, 112, 115), що отримані ним комплекси цирконію та гафнію є кристалічними речовинами. Однак для даних зразків не були проведені ні монокристальні, ні порошкові рентгенодифракційні дослідження. Тому виникає питання, на основі яких експериментальних даних дисертант робить висновок про кристалічність синтезованих сполук.

3. В розділі 4.1.1 дисертант описує результати вивчення часу життя та виходу флуоресценції. Однак ним не наведено методики даних експериментів, а в розділі 2.2 вказано лише деталі реєстрації спектрів флуоресценції.

4. З дисертації незрозумілим є вибір 20 халконів і 19 кетоенолів, отримання та дослідження яких описано в розділі 2. Також малообґрунтованим виглядає вибір комплексів (розділ 3), а також позаплощинних лігандів, які використовувались при отриманні координаційних сполук. В дисертації хотілося б побачити обґрунтування необхідності синтезу такого широкого ряду сполук, а у висновках - основні закономірності щодо впливу будови даних сполук на функціональні властивості.

5. З опису загальної методики синтезу N-алкіламіно-β-кетоенолів в експериментальній частині (стр. 63) очевидно, що ці сполуки погано розчинні у воді (їх осаджують водою з реакційної суміші і двічі промивають водою після осадження), з іншого боку, на стор. 100 описано вивчення люмінесцентних спектрів у водних розчинах Чим можна пояснити це протиріччя?

6. Якщо сполуки все ж таки є розчинними у воді, чому їх ПМР охарактеризування в D₂O не включено в експериментальну частину? Чи

було продемонстровано, що дані протонних ЯМР спектрів, одержані для досліджуваних сполук в CDCl₃ чи DMSO-d₆, також в цілому відображають будову молекул в водних розчинах (виключення ізомеризації, протонування і т.д.)?

7. По тексту деінде вказуються систематичні назви досліджуваних сполук замість їх кодів, наведених на стр. 17-22, що ускладнює сприйняття приведеної інформації.

Всі наведені зауваження не носять принципового характеру та не впливають на позитивну оцінку представленої роботи. Вона виконана на високому сучасному експериментальному та теоретичному рівні. Автореферат та опубліковані статті відповідають змісту дисертації. Об'єм виконаних досліджень, актуальність, новизна та достовірність отриманих результатів, дозволяє вважати дисертаційну роботу Довбія Яна Михайловича такою, що задовольняє вимогам п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 до дисертацій, що висуваються на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, а її автор, Довбій Ян Михайлович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

16 квітня 2021 року

Офіційний опонент
Завідувач кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор

Ігор Фрицький

Підпис Фрицького Ігоря Олеговича засвідчує:

Вчений секретар НДЧ
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка



Наталія Кацуульна

Відгук надійшов: 16.04.2021
Вчений секретар: (N. Кацуульна)