

ВІДГУК

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

Актуальність обраної теми дисертаційної роботи.

Сучасний розвиток науки обумовлює постійний інтерес до пошуку нових сполук та матеріалів. Завдяки особливим хімічним та фізичним властивостям окрім місце зайняли металофталоціанінові комплекси, з широким спектром застосування, як пігменти, барвники, сенсори, напівпровідники, фотопровідні матеріали. Досить часто для поліпшення оптичних властивостей таких матеріалів необхідно змінити діапазон їх оптичного поглинання. 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 площиною 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.

Дисертаційна робота Довбія Яна Михайловича виконувалась 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»; «Металокомплекси макроциклічних сполук для фотонних пристройів» (Акція Марії Кюрі "Міжнародний обмін науковими кадрами та інноваціями" Горизонт 2020), а також програм наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» та «Синтез, спектрально-люмінесцентні властивості нових алкіламіно-бета-кетоенольних сполук та

металокомплексів на їх основі для створення флуоресцентних зондів біомолекул та оптичних матеріалів».

Об'єкт, предмет, мета та задачі дослідження.

Об'єктами дослідження є барвники, що містять у своєму складі β-кетоенольні хелатуючі групи; фталоціанінові комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорними лігандами.

Предметом дослідження є розробка методів синтезу хелатуючих барвників та синтез фталоціанінових комплексів на їх основі; дослідження їх структури та фізико-хімічних властивостей..

Мета роботи полягає в отриманні та дослідженні фізико-хімічних властивостей нових функціоналізованих барвників здатних до комплексоутворення; одержання фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) на їх основі; встановлення особливостей будови отриманих комплексів, їх спектральних характеристик та фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- розробити методи синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих алкіламіно-β-кетоенолів, встановити їх будову;
- дослідити спектрально-люмінесцентні властивості функціоналізованих алкіламіно-β-кетоенолів та їх взаємодію з нативними та фібрілярними білками;
- розробити методи синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими дегідрацетовою кислотою, її конденсованими похідними, алкіламіно-β-кетоенольними лігандами та куркуміном;
- встановити хімічний склад, електронну та просторову будову, дослідити фізико-хімічні властивості отриманих комплексів.

Наукова новизна одержаних результатів та повнота викладу в наукових публікаціях.

Шляхом конденсації за реакцією Кневенагеля отримано низку халконів на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, що містять у структурі молекули хелатний β-кетоенольний фрагмент здатний до координації з іонами металів. Їх взаємодія з аліфатичними амінами призводить до одержання нового класу лігандних систем – N-алкіламіно-β-

кетоенолів. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено їх кристалічну будову. Продемонстровано вплив ауксохромних замісників в ароматичному кільці, спряженим з поліметиновим ланцюгом, на спектральні властивості хромофорних лігандрів. Виявлено висока вибіркова флуоресцентна чутливість N-алкіламіно- β -кетоенолів до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму).

Створено новий підхід до синтезу аналогів β -дикарбонільних фталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV), який полягає в реакції лігандиного обміну між дихлоридними комплексами та вільними аналогами β -дикетонів - халконів на основі дегідрацетової кислоти чи N-алкіламіно- β -кетоенолів.

Синтезовано 21 нових фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими аналогами β -дикетонів – халконів на основі дегідрацетової кислоти та N-алкіламіно- β -кетоенолів. Доведено, що в результаті реакції дихлоридофталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV) із β -дикарбонільними сполуками два атоми хлору заміщаються на два β -дикарбонільних ліганди, які координуються в *чис*-положення відносно центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. З використанням широкого ряду взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів встановлено індивідуальність, будову а також досліджено властивості отриманих лігандрів та фталоціанінів цирконію(IV) і гафнію(IV) на їх основі.

Результати роботи були представлені в доповідях на 11 наукових конференціях, серед яких: XIX та XX Українська конференції з неорганічної хімії (Україна), Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18) (Україна), The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Poland), Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" (Ukraine), Конференція молодих учених та аспірантів ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Україна), II-а Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" (Україна), 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP (Україна), Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface"" (Ukraine) та інші.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей: з них 3 – у вітчизняному фаховому журналі та 3 – у зарубіжних виданнях, два з яких індексуються в міжнародних наукометрических базах WOS та Scopus та 13 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено методи синтезу серії халконів заданого складу на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, N-алкіламіно-β-кетоенолів, що дозволяють отримувати ці сполуки в досить м'яких умовах. Встановлено, що N-алкіламіно-β-кетоеноли можуть бути використані як зонди на білкові агрегати – фібрilli.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності та відповідності встановленим вимогам.

Дисертаційна робота складається з анотації, переліку умовних скорочень та позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (162 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 162 сторінки друкованого тексту, що містить 22 таблиці, 54 рисунки та схеми.

У **вступі** детально обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено її мету, поставлено основні задачі дослідження, висвітлена наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей згідно з темою дисертаційної роботи. Наведено огляд літературних даних щодо загальних відомостей, класифікації відомих методів синтезу та спектроскопічні характеристики фталоціанінових комплексів титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV). На прикладі фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) розглянуто можливість синтезу нових макроцикліческих систем шляхом реакцій обміну позаплощинних лігандів.

У **другому розділі** наведено перелік використаних в роботі речовин для синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV), застосованих фізико-хіміческих методів дослідження, подано експериментальні методики синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих N-алкіламіно-β-кетоенолів, модельних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з 8-оксихіноліном, 3,4-дигідроксибензальдегідом, дегідрацетовою кислотою складу PcML_2 та

нових фталоціанінових комплексів цирконію(IV) і гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами: куркуміном, конденсованими похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно- β -кетоенолами.

Третій розділ дисертації присвячено синтезу, встановленню будови та дослідженням властивостей похідних дегідрацетової кислоти з хелатуючим фрагментом.

Було визначено оптимальні умови проведення реакції модифікації Кневенагеля виходячи з дегідрацетової кислоти та різноманітних альдегідів. Отримано 20 халконів, що є забарвленими сполуками, і являють собою гетероциклічні β -кетоенольні системи, які містять хелатний вузол (кетоенольне угрупування), здатні до комплексоутворення, та супряжений з ним ненасичений ланцюг. Будову одержаних сполук встановлено за даними ПМР спектроскопії. Шляхом розкриття піранового циклу цих сполук у реакції з первинними амінами синтезовано 19 нових N-алкіламіно- β -кетоенолів. Синтезований ряд алкіламіно- β -кетоенолів досліджено методами ЯМР та хромато-мас-спектрометрії.

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, що дозволяє вважати, що алкіламіно- β -кетоенольні сполуки можуть бути використані як зонди для детекції амілоїдних агрегатів білків.

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

Для створення сполук з можливістю варіювання спектральних параметрів, що можуть знайти застосування в пристроях молекулярної електроніки, фотоперетворювачах, сенсорах, було обрано шлях введення до фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) хромофорних лігандів, описаних в розділі 3. Для визначення взаємозв'язку між природою позаплощинних лігандів та спектрально-люмінесцентними властивостями було синтезовано низку модельних сполук як раніше описаних так і нових.

Одержано модельні змішанолігандні комплекси 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-оксихіолінатними 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.

У додатку наведено список опублікованих праць за темою дисертації.

Зауваження та дискусійні положення щодо змісту дисертації.

Дисертаційна робота Довбія Я.М. справляє добре враження, виконана на високому сучасному науковому рівні, і суттєвих зауважень до роботи немає. Разом з тим при ознайомленні з тестом роботи виникає ряд запитань та деякі зауваження:

1. В переліку умовних позначень (с. 15-16) не наведені формули органічних сполук, а наведені тільки назви. По тексту роботи можна зустріти систематичні назви досліджуваних сполук замість їх кодів, наведених на с. 17-22, що ускладнює сприйняття приведеної інформації.
2. В тексті роботи наведені метали цирконій та гафній без вказаного валентного стану або ступеня окиснення. Вважаю, що доцільним був би запис Zr(IV), Hf(IV) або Zr(+4), Hf(+4).
3. У роботі представлено 39 заміщених халконів та алкіламінокетоенолів і лише для деяких з них описано комплекси з фталоціанінами цирконію(IV) та гафнію(IV). Це виглядає досить не завершено.
4. В роботі (с. 84, Табл. 3.1) наведені значення положення сигналів $-\text{OH}$, $-\text{CH}$ та $-\text{CH}_3$ груп піранового фрагменту у ПМР спектрах деяких одержаних халконів, але для порівняння хромофорних властивостей доцільно було б навести значення максимумів поглинання в ЕСП для усіх сполук, як

наприклад представлено на Рис. 3.5 (с. 87), правда без чисельного значення та тільки для чотирьох лігандів.

5. Будову тільки трьох алкіламіно- β -кетоенолів визначено методом РСА, для інших для визначення структури, автор використовує результати ЯМР та хромато-мас-спектрометрії, що на мою думку є тільки непрямими методами підтвердження будови. Заявлена серед методів дослідження ІЧ-спектроскопія сполук в роботі не представлена.

6. На с.126 та с. 131 частково наведені схеми синтезу та структура деяких фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV), але вважаю що було б доцільно звести усі нові отримані комплекси в підсумкову таблицю, вказавши їх структуру та повні хімічні формули для більшої наочності результатів.

7. В тексті роботі наведена тільки одна таблиця з порівняннями смуги вільного ліганду та координованого, смуги Соре та Q-смуги (с. 130) ЕСП фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV). Імовірно доцільно було б навести такий важливий параметр для більшої кількості отриманих сполук.

8. На стор. 131 (рис. 4.22) наведено схему взаємодії дикарбоксилатних комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з алкіламінокетоенолами. У результаті даної реакції утворюються змішанолігандні комплекси складу $PcML_1L_2$ хоча з класичними дикетонами утворюються комплекси складу $PcM(L_2)_2$. У тексті роботи відсутнє пояснення чому так відбувається.

Зазначені зауваження не знижують високу наукову значущість результатів, отриманих дисертантом.

Висновок про відповідність дисертації вимогам Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання.

Аналіз тексту дисертаційної роботи свідчить про відсутність порушення автором вимог академічної добродетелі.

Автореферат та опубліковані статті відповідають змісту дисертації. Достовірність експериментальних даних не викликає сумніву. Дисертаційна робота оформлена належним чином, матеріал викладено чітко та ясно, ілюстрації виконано на належному рівні, що свідчить про високу професійну кваліфікацію дисертанта.

На основі вищезазначеного вважаю, що дисертаційна робота Довбія Яна Михайловича «Синтез, будова та властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими β -кетоенольними хромофорними лігандами» за актуальністю обраної теми, науковою новизною, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його аналізу, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення відповідає вимогам п.п. 9, 11-13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 576 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р. та № 607 від 15.07.2020 р.), 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

Доцент кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
кандидат хімічних наук



Потаскалов В.А.

Особистий підпис Потаскалова В.А. засвідчує:

ст. наук. к-р

*Відгук надійшов у співраду № 26.218.01
16.04.2021 р.*

*Відповідний секретар: *Григорій Яремчук* (Г. Яремчук)*