

Голові разової спеціалізованої вченої ради  
Державної наукової установи  
«Науково-технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів»  
Національної академії наук України»,  
доктору хімічних наук, професору  
Вікторії ЛПСОН

## РЕЦЕНЗІЯ

кандидата технічних наук, доцента, наукового співробітника відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б. М. Красовицького Інституту хімії функціональних матеріалів Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»

Національної академії наук України»

**Анан'євої Валерії Вікторівни**

на дисертаційну роботу **Своякова Ростислава Петровича**

«Синтез та дослідження сквараїнових барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі»,

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія, Галузь знань 10 Природничі науки.

### **1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.**

Синтез та дослідження сквараїнових барвників, які є флуоресцентними сполуками - це один із перспективних та необхідних напрямків подальшого розвитку сучасної синтетичної хімії, орієнтованої на розробку сполук для біомедичного застосування, екологічного моніторингу, контролю якості тощо. Адже саме спектральні властивості сквараїнів — вузькі та інтенсивні смуги поглинання та флуоресценції, високі молярні коефіцієнти екстинкції та квантові виходи флуоресценції — дають змогу застосовувати ці сполуки як інструмент у флуоресцентних методах дослідження. На цей час існують численні публікації щодо досліджень цього класу сполук, які підтверджують актуальність подальшого вивчення сквараїнів та необхідності хімічної модифікації цього класу барвників, яка може змінювати їх флуоресцентні та інші властивості. Ключовою проблемою в дослідницькій роботі

із флуоресцентними сполуками є їхня низька стабільність по відношенню до впливу світла, окислювальних і нуклеофільних агентів, а також схильність до агрегації у водних середовищах. І Свояков Р.П. у своїй роботі запропонував підходи супрамолекулярної хімії для поліпшення спектральних та інших властивостей сквараїнів, зокрема шляхом їх інкапсуляції у молекули «хазяїни».

Актуальність роботи Своякова Р.П. обумовлена кількома факторами:

- 1) Сквараїнові барвники широко використовуються у медико-біологічних дослідженнях, зокрема у фотодинамічній терапії та діагностиці адже охоплюють біологічно прозоре вікно (650–900 нм), і ця сфера потребує розширення спектру подібних сполук;
- 2) Клас сполук, отриманих в рамках дисертаційної роботи, потенційно може використовуватись як сенсори для детекції біомолекул та важких металів, що є дуже актуальним на тлі бурхливого розвитку медицини та необхідності вдосконалення методів екологічного моніторингу;
- 3) Розширення бібліотеки супрамолекулярних структур, зокрема сквараїн-ротаксанів, має наукову та практичну значимість для різних сфер застосування — вивчення утворення косих агрегатів, біосенсорики та оптичної біовізуалізації, фототерапії, створення нанофотонних матеріалів.

Робота Своякова Р.П. поєднує сучасні методи та дослідницькі підходи міжdisciplinarnogo характеру, охоплюючи хімічну, біологічну та медичну галузі.

Актуальність додатково підтверджується зв'язком з науковими темами НТК «Інститут монокристалів» НАНУ:

– НДР програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України «Дослідження супрамолекулярних комплексів типу «гість-хазяїн» для створення нових функціональних матеріалів широкого спектру застосування» (2022 рік, № держреєстрації: 0122U002386);

– пошукової теми НТК ІМК НАНУ «Синтез та дослідження флуоресцентних сполук, чутливих до в'язкості, на основі сквараїнових барвників» (2021 рік, № держреєстрації 0121U108887);

– гранту НАН України науково-дослідним лабораторіям/групам молодих учених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки «Сучасні підходи до визначення токсичних елементів для

контролю якості фармацевтичної продукції та стану екологічної безпеки» (2022-2023 роки, № держреєстрації 0122U002200);

– проекту Національного фонду досліджень України «Розробка нових матеріалів медико-біологічного та ветеринарного призначення на основі супрамолекулярних систем» (2024-2025 роки, № держреєстрації 0124U004748).

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірність і новизна.**

Наведені наукові положення дисертації базуються на численних ґрунтовно побудованих експериментальних дослідженнях, виконаних із застосуванням різноманітних сучасних дослідницьких методів – сучасних методів органічного синтезу для синтезу вихідних та цільових сполук; фізико-хімічні та біологічних методів для вивчення та дослідження властивостей одержаних сполук. Також слід відмітити застосування квантово-хімічних методів (зокрема методу Кюна-Ренгера-Мея) для дослідження утворення косих упаковок у димерах сквараїн-ротаксанів, це дозволило поглибити розуміння щодо орієнтації пакування зазначених барвників.

Дисертація також містить ґрунтовну теоретичну частину для планування експериментів та аналізу їх результатів.

Висновки є логічним обґрунтуванням змісту дисертації і відповідають поставленим завданням. Наукова значимість отриманих результатів не піддається сумнівам, зокрема, працюючи над розробкою нових хемосенсорів, поглиблюються розуміння механізмів взаємодії між органічними флуоресцентними молекулами та токсичними металами. Також, в рамках цієї роботи запропоновані структури сквараїн-ротаксанів, що мають наукову цінність з точки зору супрамолекулярної хімії та молекулярного дизайну.

## **3. Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту.**

Дисертація є обґрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з анотації, вступу, списку публікацій, п'яти розділів, та висновків. Загальний обсяг становить 193 сторінки друкованого тексту.

У **вступі** наведено тему роботи, сформульовано мету, предмет та задачі дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичну цінність дисертації.

У **першому розділі** наведено детальний огляд літературних даних присвячених сквараїновим барвникам, їхній будові, основним методам синтезу та властивостям, розглянуто особливості застосування сквараїнів як чутливих флуоресцентних сенсорів до змін параметрів мікрооточення, а також до присутності іонів металів та біомолекул, окремо досліджено літературні дані щодо супрамолекулярних систем на основі сквараїнових барвників, утворення яких дозволяє значно покращити стабільність та спектрально-люмінесцентні характеристики флуорофорів.

**Другий розділ** присвячено розробці та оптимізації методів синтезу короткохвильових гемісквараїнових і довгохвильових сквараїнових барвників, а також супрамолекулярних комплексів на їхній основі.

У **третьому розділі** описано результати досліджень спектрально-люмінесцентних та хемосенсорних властивостей гемісквараїнових барвників, що містять вторинні та третинні аміногрупи, також наведені результати дослідження спектральних та хемосенсорних властивостей тіонованого семісквараїнового барвника SqS.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженням спектрально-люмінесцентних властивостей супрамолекулярних систем на основі сквараїн-ротаксанів, також представлені результати вивчення контрольованої агрегації довгохвильових сквараїн-ротаксанів за допомогою структур Холлідея.

У **п'ятому розділі** наведено методики синтезу вихідних сполук та цільових сквараїнових барвників, а також супрамолекулярних систем на їхній основі, описано методики спектральних та фотофізичних вимірювань.

**Висновки** дисертаційної роботи відповідають змісту та поставленій меті.

**Анотація** до роботи свідчить про відповідність її тексту основним положенням дисертації.

**4. Повнота опублікування результатів дисертації, кількість наукових публікацій та конкретний особистий внесок здобувача.**

За матеріалами роботи опубліковано три наукові статті, зокрема дві статті у міжнародних фахових журналах, одна стаття у фаховому журналі України категорії А, що індексуються базами даних Scopus та Web of Science, один патент США, чотирнадцять тез українських, міжнародних та закордонних конференцій. Основні

результати дисертації достатньою мірою висвітлені у публікаціях. Відомості про особистий внесок висвітлено у списку публікацій.

### **5. Загальна оцінка дисертації та зауваження.**

Дисертація Своякова Р.П. є високоякісною науковою роботою, є лаконічно побудованою та містить інформативні ілюстративні матеріали. Робота оформлена грамотною технічною мовою. Граматичних або орфографічних помилок або помилок у пунктуації, які б вплинули на суть представленого в роботі, немає. Наявність патенту у публікаціях здобувача демонструє практичну значимість роботи та позитивно посилює загальне враження від дисертації. В ході ознайомлення з роботою виникли наступні питання та зауваження:

- 1) У розділі 3.1.2 для досліджень специфічних взаємодій між барвником та розчинником обрано метанол як модельний розчинник. Але чи не доцільніше було б обрати для практичного застосування та біомедичних досліджень більш біосумісні розчинники?
- 2) При дослідженні чутливості спектральних властивостей барвників до в'язкості розчинника у розділі 3.1.4 чи могли якісь ще фактори в даному експерименті, окрім в'язкості, вплинути на зміну інтенсивності флуоресценції?
- 3) Чому у дослідженні ефективності утворення комплексів з протеїнами, наведеному у розділі 3.1.5, серед великої кількості білків обрано саме BSA? За рахунок чого спостерігається розгоряння флуоресценції при зв'язуванні з BSA?
- 4) У розділі 3.2.1. не представлено дані щодо відтворюваності сигналів флуоресценції через певні проміжки часу. Чи проводились такі дослідження? Доцільним було б простежити відтворюваність сигналів флуоресценції для практичних застосувань.
- 5) Для деяких сенсорних систем важливою є довготривала флостабільність тому було б корисним проведення відповідних досліджень запропонованих хемосенсорів (гемісквараїнових барвників, HSq1 та HSq2, і семісквараїнового барвника SqS).

Вищенаведені питання та зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертації, яка є якісним завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому рівні.

**Відсутність порушень академічної доброчесності.**

Під час виконання дисертації Свояков Ростислав Петрович дотримувався принципів академічної доброчесності.

**6. Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам.**

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертаційна робота Своякова Ростислава Петровича «Синтез та дослідження сквараїнових барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі» повністю відповідає вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, який затверджено постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 № 44, а її автор, Свояков Ростислав Петрович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія в галузі знань 10 Природничі науки.

**Офіційний рецензент:**

науковий співробітник відділу  
люмінесцентних матеріалів та барвників  
ім. Б. М. Красовицького Інституту хімії  
функціональних матеріалів Державної  
наукової установи «Науково-  
технологічний комплекс «Інститут моно-  
кристалів» Національної академії наук  
України», кандидат технічних наук, до-  
цент

Валерія АНАН'ЄВА