

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувач ступеня доктора філософії Ростислав СВОЯКОВ, 1992 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2015 році Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» за спеціальністю Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів, навчається в аспірантурі Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, працює молодшим науковим співробітником у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, виконав акредитовану освітньо-наукову програму «Хімія».

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, від «07» липня 2025 року № 90, у складі:

Голови разової

спеціалізованої вченої ради – Вікторії ЛПСОН,

доктора хімічних наук, професора, провідного наукового співробітника відділу органічної та біоорганічної хімії Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

Рецензентів –

Валерії АНАН'ЄВОЇ, кандидата технічних наук, доцента, в.о. наукового співробітника відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б.М.Красовицького Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

Катерини БРИЛЬОВОЇ, кандидата хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника відділу аналітичної хімії ім. А.Б.Бланка Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

Офіційних опонентів –

Тетяни ЧЕЙПЕШ, кандидата хімічних наук, доцента ЗВО кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна

Андрія КУЛІНЧА, доктора хімічних наук, провідного наукового співробітника відділу кольору і будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України,

на засіданні «29» серпня 2025 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки Ростиславу СВОЯКОВУ на підставі публічного захисту дисертації «Синтез та дослідження сквараїнових барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі» за спеціальністю (спеціальностями) 102 Хімія.

Дисертацію виконано у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків.

Наукові керівники:

Анатолій ТАТАРЕЦЬ, кандидат хімічних наук, старший дослідник, Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», завідувач відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б.М.Красовицького.

Олеся КУЛИК, кандидат хімічних наук, доцент, Державна наукова установа

«Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», заступник директора Інституту хімії функціональних матеріалів.

Дисертацію подано до захисту у вигляді спеціально підготовленого рукопису державною мовою. Дисертаційна робота містить нові науково обґрунтовані результати досліджень автора та присвячена розробці методів синтезу й вивченню спектрально-люмінесцентних і хемосенсорних властивостей нових сквараїнових барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі. У роботі детально описано особливості синтезу гемісквараїнів і ротаксанів, досліджено їх взаємодію з біомолекулами та іонами металів, зокрема Hg^{2+} , а також продемонстровано їхній потенціал як чутливих сенсорів і для розробки керованих екситонних структур. Отримані результати мають прикладне значення для створення флуоресцентних сенсорів, супрамолекулярних платформ і нанофотонних матеріалів. Рукопис оформлено відповідно до наказу МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами, внесеними наказом МОН України від 31.05.2019 № 759).

Здобувач має 4 (чотири) наукових публікацій за темою дисертації, з яких одну опубліковано у вітчизняному виданні категорії А фахових видань України, дві – у зарубіжних періодичних виданнях інших держав, віднесених до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, три публікації входять до міжнародної наукометричної бази Scopus, а одна є патентом на винахід, що пройшов кваліфікаційну експертизу та безпосередньо стосується наукових результатів дисертації (відповідно до пп. 3 п. 8 Постанови КМУ від 12 січня 2022 р. № 44 прирівнюється до однієї наукової публікації):

1. **Svoiakov, R. P.**; Kulyk, O. G.; Hovor, I. V.; Vlasenko, H. S.; Tatars, A. L.; Kolosova, O. S. Indolenine-based semisquaraine dye for visual detection and sensing of mercury(II). *Funct. Mater.* 2025, 32 (1), 126–133. <https://doi.org/10.15407/fm32.01.126>.

2. **Svoiakov, R. P.**; Kulyk, O. G.; Hovor, I. V.; Shishkina, S. V.; Tatars, A. L. Environment-sensitive indolenine-based hemisquaraine dyes : Synthesis, molecular structure, and spectral properties. *Dyes Pigm.* 2023, 219, 111612. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111612>.

3. Barclay, M. S.; Wilson, C. K.; Roy, S. K.; Mass, O. A.; Obukhova, O. M.; **Svoiakov, R. P.**; Tatars, A. L.; Chowdhury, A. U.; Huff, J. S.; Turner, D. B.; Davis, P. H.; Terpetschnig, E. A.; Yurke, B.; Knowlton, W. B.; Lee, J.; Pensack, R. D. Oblique packing and tunable excitonic coupling in DNA-templated squaraine rotaxane dimer aggregates. *ChemPhotoChem* 2022, 6 (7), e202200039. <https://doi.org/10.1002/cptc.202200039>.

4. Kobzev D. V., Kolosova O. S., Obukhova O. M., Semenova O. M., **Svoiakov R. P.**, Tatars A. L., Terpetschnig E. A. Luminescent squaraine rotaxane compounds. Patent US 11,091,646 B2 (17.08.2021).

У дискусії взяли участь та висловили зауваження:

АНАН'ЄВА Валерія Вікторівна, кандидат технічних наук, доцент, в.о. наукового співробітника відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б.М.Красовицького Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України» (рецензент), оцінила роботу позитивно, висловила наступні зауваження/питання:

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 фотостабільність тому було б корисним проведення відповідних досліджень запропонованих хемосенсорів (гемісквараїнових барвників, HSq1 та HSq2, і семісквараїнового барвника SqS).

БРИЛЬОВА Катерина Юріївна, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії ім. А.Б.Бланка Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України» (рецензент), оцінила роботу позитивно, висловила наступні зауваження/питання:

1) _У дисертації зазначається, що синтез нових похідних сквараїнів важливий для вдосконалення властивостей зондів. Які переваги мають отримані в роботі барвники перед сполуками, які вже описані в літературі та, можливо, застосовуються на практиці? Вони більш чутливі до параметрів середовища? Більш стабільні?

2) _Безсумнівно, в роботі описано нові методики синтезу барвників, але хотілося б мати більш загальне уявлення стосовно того, які саме нові підходи було використано та чим вони відрізняються від раніше описаних.

3) _Автор представив дуже цікаві дані стосовно можливості застосування сполук HSq-1, HSq-2 та SqS для визначення іонів ртуті на прикладі водних розчинів та системи вода-метанол. Чи дозволяють розроблені методики визначати ртуть на рівні, наприклад, ГДК у питній воді?

4) _Чи вивчали вплив рН водних розчинів на процес утворення комплексів сполук HSq-1, HSq-2 та SqS з іонами ртуті? Чи не може бути так, що при зміні рН зміняться параметри комплексоутворення та селективність зв'язування?

5) _В роботі відведено особливе місце ротаксановим структурам на основі деяких з нових сквараїнів. Чи можливо отримати супрамолекулярні комплекси для сполук HSq-1, HSq-2 та SqS? І як це може позначитися на їх сенсорних властивостях?

ЧЕЙПЕШ Тетяна Олександрівна, кандидат хімічних наук, доцент ЗВО кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (опонент), оцінила роботу позитивно, висловила наступні зауваження/питання:

1) Зважаючи на високу чутливість деяких зразків до водневих зв'язків і використання толуольних розчинів з екстремально малими добавками метанолу (підрозділ 3.1.2), постає питання, як контролювався вміст води в толуолі (який, як відомо, може досягати 0,03%), і чи не може наявність води впливати на спектральні властивості сенсорів.

2) Для порівняння флуоресцентних властивостей гемісквараїнів в таблиці 3.1, зокрема досліджуваного впливу водневих зв'язків, корисно було б навести їх квантовий вихід в апротонному розчиннику толуолі.

3) Потребує уточнення позначення «екв.» для визначення концентрації метанолу (підрозділ 3.1.2) і пояснення, по відношенню до якого компоненту застосовується термін «еквімолярний» у підпису до рис. 3.3 («еквімолярний діапазон концентрації метанолу»), адже судячи зі значень на шкалі абсцис цього рисунку, мова йде не про еквімолярну суміш толуолу і метанолу.

4) Перспективним для подальших досліджень явищем, яке недостатньо обговорене в дисертації, є зміна співвідношення яскравості гемісквараїнів у гліцерині та в присутності білку БСА. Так, для сполуки MeMe яскравість в гліцерині майже в 5 разів вища, ніж в присутності БСА, в той час як для PhH вдвічі нижча. Зважаючи на той факт, що співвідношення яскравості не корелює з гідрофобністю замісників, це явище може вказувати

на сильні специфічні взаємодії і стати відправною точкою для синтезу більш чутливих сенсорів.

5) Опис визначення селективності сенсору SqS по відношенню до іонів Hg^{2+} (с. 113) містить лише фотографію зразків (рис. 3.27), що, на думку опонента, не в повній мірі ілюструє набір експериментальних даних. Наведення спектрів поглинання розчинів з іонами металів, а особливо в присутності цільових іонів Hg^{2+} , було б більш інформативним і краще репрезентувало би обсяг проведеної роботи.

6) Не зрозуміло, чим зумовлена наявність шуму на спектрах флуоресценції комплексів з іонами ртуті (рис. 3.16 б і 3.18 б). Чи може це бути проявом осаджування системи або інших небажаних явищ?

7) В підрозділі 4.1.1 описані флуоресцентні властивості сквараїн-ротаксанових комплексів в метанолі, що інтерпретувалися як повна дисоціація комплексу в цьому розчиннику. На думку опонента, це твердження потребує додаткових доказів, щоб відрізнити дисоціацію від гіпофлуорних ефектів середовища для недисоційованого комплексу.

8) На сторінці 30 було сформульовано завдання дослідження «Розробити методи синтезу сквараїнових барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі», яке, судячи з тексту розділів 2 і 5 було успішно вирішене. Однак на думку опонента, цей факт варто було б висвітлити у загальних висновках роботи у відповідному розділі.

9) Була помічена невелика кількість технічних та друкарських помилок. Так, на с. 100 та 106 спектри флуоресценції на рис. 3.16 б і г були названі кривими титрування, хоча насправді криві титрування наведені на рис. 3.17. В тексті наявні дві різні назви однієї величини (оптичне поглинання і оптична абсорбція).

КУЛІНІЧ Андрій Володимирович, доктор хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник відділу кольору і будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України (опонент), оцінив роботу позитивно, висловив наступні зауваження/питання:

1) Текст дисертаційної роботи ґрунтується переважно на англійських публікаціях дисертанта, що загалом є зрозумілим і прийнятним. Водночас його, після автоматичного перекладу з англійської, недостатньо ретельно вичитано та виправлено. Це виявляється зокрема в нетиповому для української мови переважанні пасивного дієслівного стану, калькованих термінах, а також у низці повторюваних граматичних помилок (неправильні закінчення -а/-у іменників чоловічого роду в родовому відмінку однини, вживання подекуди займенника «їх» замість «їхній»). В окремих випадках сенс написаного стає зрозумілим лише після зворотного «перекладу в голову» на англійську. Показовим прикладом є назва підрозділу 5.3.4: «Корельований у часі підрахунок одиночних фотонів і спектроскопія перехідного поглинання» [коректний варіант перекладу (один із можливих): «Часово-корельований підрахунок одиничних фотонів і спектроскопія поглинання у збудженому стані»]. Інші приклади: «спектри асоційованих видів»; «гексиленовий» (стор. 76) замість «гексаметиленовий». Або ж автор перекладає «Boise State University» (де виконувалася частина досліджень) як «Університет Бойса». Іноді використані терміни не відповідають сенсу написаного, як от: «електронодефіцитного центрального циклобутенолатного фрагменту» (стор. 36) — цей фрагмент є електроноакцепторним, але не електронодефіцитним; навпаки, електронна густина на ньому підвищена. Вади перекладу не заважають зрозуміти суть, однак негативно впливають на наукову якість тексту та ускладнюють його сприйняття.

2) У тексті дисертації трапляються вислови, покликані створити враження новизни чи важливості або ж скоротити опис, однак позбавлені чіткого змісту. Такі конструкції прийнятні в грантових заявках чи науково-дослідних пропозиціях, де привабливість подачі відіграє важливу роль. Проте в академічному тексті таких формулювань слід уникати на

користь точності та зрозумілості. Приклади:

- «керовані екситонні структури» — не зовсім зрозуміло, що саме мається на увазі під «керованістю»: кероване формування, динаміка, енергія переходу?
- «здатність до контрольованої агрегації» — очевидно, що мається на увазі можливість регулювати агрегацію шляхом зміни умов експерименту (концентрації, рН, полярності середовища, тощо), однак вживання слова «здатність» у цьому контексті є некоректним;
- «унікальні спектральні характеристики [сквараїнів]» — вони все ж далеко не унікальні [якщо автор вважає інакше, він повинен наводити конкретні приклади, а не загальну фразу];
- «зміну електронного середовища хромофору» (стор. 135) — припускаю, що малоя на увазі щось на зразок «ротаксанове кільце з фторовмісними ароматичними угрупованнями обумовлює зростання локальної поляризованості середовища навколо хромофора, що пояснює описані спектральні ефекти»;
- сюди ж слід віднести вживання неконкретних описових слів та тавтологічних конструкцій: «надзвичайно малі кількості речовин», «надзвичайно перспективні», «досить актуальний», «виразні оптичні властивості», «усе різноманіття», «процес формування», «стеричний об'єм», тощо.

3) Як у майже кожній дисертації, тут є «необов'язкові» технічні вади. Наприклад у «Списку публікацій здобувача» для першої публікації наведені внески кожного з авторів, а для наступних — як і рекомендовано — тільки особистий внесок дисертанта. Для публікації (2) до назви статті на початку додана назва журналу *Dyes and Pigments*. Є помилки у окремих хімічних структурах (1.12, 1.18, 1.23). У «Переліку умовних позначень, символів, скорочень» подаються загальновживані скорочення, яким там не місце (ДМФА, ДНК, ЯМР), та навіть хімічні формули (CHCl_3 , CH_3CN), але відсутні окремі менш вживані, неочевидні аббревіатури (наприклад SSQ).

4) Є певні недоліки в поданні експериментальних даних, які, імовірно, є результатом недостатньої уваги до оформлення чи автоматизованої обробки даних. Вони не впливають суттєво на достовірність основних наукових висновків. Приклади:

- наведені похибки визначення квантових виходів флуоресценції подекуди менші за $\pm 1\%$ від визначенні величини (наприклад див. табл. 3.2), що значно менше за типову похибку методу, яка — і це згадується в експериментальній частині — складає не менше як $\pm 5\%$;
- значні розбіжності (до 1.3 м.ч.) між хімічними зсувами відповідних сигналів у спектрах $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР та DEPT135 одних і тих самих сполук (наприклад PhMe, стор. 140-141);
- (стор. 142) сполука 2.8, зважаючи на опис умов синтезу, була виділена як калієва сіль, проте в роботі вона наведена як вільна сульфокислота.

5) (стор. 35-36) «На основі даних елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії Трейбс і Якоб дійшли висновку, що синтезований барвник має цвітеріонну структуру, подібну до бетаїну, яка стабілізується за рахунок делокалізації заряду.» — Це речення добре ілюструє, чому важливо вдумливо перечитувати написане. Хоча побіжно воно може здатися цілком «прохідним», та все ж містить цілу низку методологічних і концептуальних вад. Пропоную дисертантові проаналізувати його та виокремити принаймні основні з них.

6) (стор. 44) Автор зазначає, що «флуоресцентні зонди можуть застосовуватися для визначення міцності водневих зв'язків [у біологічних об'єктах]» (також і для виявлення таких зв'язків). Це формулювання викликає запитання. Мені не відомі підходи, які дають змогу за допомогою флуоресцентних зондів безпосередньо визначати міцність окремих водневих зв'язків у біомолекулах чи розчиннику. Здебільшого такі зонди використовуються для оцінки протонодонорних або протоноакцепторних властивостей середовища, і навіть для цього часто потрібен набір зондів із різною чутливістю. Відповідно, хотілося б отримати

більш детальне пояснення, що конкретно мав на увазі автор: які саме характеристики водневих зв'язків визначаються, у яких системах, яким типом зондів та на основі яких залежностей. Наведені на стор. 45 приклади не дають відповіді на це питання.

7) (стор. 65) «Зв'язки C–C в оксоциклобутенолатному фрагменті дуже схожі [близької довжини?] ..., що вказує на мезоіонну природу молекулярної структури цього барвника. Довжини зв'язків C2–C5 і C5–C6 свідчать про більший внесок нейтральної форми в структуру молекули PhH.»

- По-перше, відповідно до номенклатури IUPAC, мезоіонними називають похідні 5- та 6-членних гетероциклів, які містять електронно-нейтральний, але формально заряджений контур із делокалізованим позитивним і негативним зарядом, з «олатним» атомом як замісником у самому гетероциклі. Тут же мова йде про 4-членний карбоцикл, тобто ця структура не відповідає критеріям мезоіонності.

- По-друге, сам автор справедливо зазначає (в Розділі 1), що за електронною будовою 1,3-скварати є бетаїнами, тобто представлення їх у формі «нейтральної» [без розділення зарядів] структури Льюїса є неможливим. Відповідно, твердження про «більший внесок нейтральної форми» викликає подив.

8) У роботі наведено детальний аналіз можливої таутомерії сполуки MeH у розчині, з переконливою — як на мене, навіть надміру детальною — аргументацією, що базується на аналізі даних ЯМР ¹H, перш за все спін-спінової взаємодії протона амідної NH-групи з протонами сусідньої метильної групи. Водночас, для сполуки PhH автор обмежується загальною фразою: «Барвник PhH також знаходиться у NH-формі згідно з даними ¹H ЯМР спектру.» (стор. 67). Хоча для PhH відсутні аналогічно інформативні маркери в рутинному спектрі ЯМР ¹H. Відповідно, для встановлення локалізації таутомерного протона необхідними є додаткові 2D-експерименти (наприклад HMQC, ROESY/NOESY).

9) (стор. 78) Висновок про проходження реакцій синтезу геміскварайнів «без утворення побічних продуктів» є надмірно категоричним і суперечить хімічній реальності та власним експериментальним даним автора. Наведені виходи на кожній зі стадій далекі від 100%, а загальний вихід (за три стадії) барвника PhPh складає всього 35%. Доцільно формулювати такі твердження обережніше, з урахуванням можливості утворення домішок, які не перешкоджають ефективному виділенню цільових продуктів.

10) (стор. 79 і далі, підрозділ «Вплив різних розчинників...»). При дослідженні сольватохромії дисертантом використано обмежене коло розчинників — толуол, хлороформ, протоногенні спирти і (також протоногенне) буферне водне середовище. Для повнішої картини слід було б залучити апротонні полярні розчинники (наприклад ДМСО, ацетонітрил), що дозволило б ліпше відокремити ефекти загальної полярності від специфічної сольватації. Для сполук MeH та PhH цікавим був би вплив менш полярних розчинників різної протоноакцепторності (ТГФ, піридин). Наразі інтерпретація впливу середовища видається неповною. Наприклад, автор пише про «утворення водневих зв'язків з розчинником», але ж для MeH та PhH можливим є утворення водневих зв'язків, де вони виступають як донором, так і акцептором протона. І ці ефекти, на жаль, не диференційовані.

11) (стор. 98) Зростання яскравості згаданих барвників при взаємодії з БСА не є підставою для екстраполювання результату на інші пептиди. БСА — модельний, поліфункціональний транспортний білок, здатний взаємодіяти з широким спектром лігандів. Наявність флуоресцентного відгуку при взаємодії з БСА не гарантує ефекту з іншими білками (особливо структурними або ферментативними) та не дає підстав говорити про «виявлення протеїнів» у загальному сенсі.

ЛПЦОН Вікторія Вікторівна, доктор хімічних наук, професор (голова СВР) оцінила роботу позитивно, зазначила, що практично протягом всього періоду виконання цієї дисертації мала можливість слухати доповіді Ростислава Петровича на різних наукових заходах, брала участь у попередній експертизі цієї роботи і розглядає представлену роботу як

дуже цікаве й повноцінне наукове дослідження високого рівня, яке приваблює тим, що є майже міждисциплінарним, тобто стосується не тільки органічної синтезу і вивчення спектрально-люмінесцентних властивостей певних барвників, а й можливості їхнього використання у практичній площині – у медико-біологічних випробуваннях, що є вельми актуальним. Проф. В.В.Ліпсон підкреслила, що ця робота є трудомістка і потребувала наполегливого відношення до синтетичної частини і спектральних досліджень. Зауважила, що із цієї роботи випливають декілька напрямків, які будуть не менш цікавими, і наголосила на тому, що ця робота дуже гарно спланована і скерована, що є великою заслугою наукових керівників дисертанта.

Результати відкритого голосування:

«За» – 5 членів ради,

«Проти» – 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує

Ростиславу СВОЯКОВУ

(власне ім'я, прізвище, здобувача у давальному відмінку)

ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки

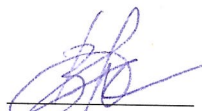
(галузь знань)

за спеціальністю (спеціальностями) 102 Хімія

(код і найменування спеціальності (спеціальностей) відповідно до Переліку галузей знань і спеціальностей, за якими здійснюється підготовка здобувачів вищої освіти)

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради



(підпис)

Вікторія ЛІПСОН
(власне ім'я та прізвище)

Підпис Вікторії ЛІПСОН засвідчую

Вчений секретар
НТК «Інститут монокристалів» НАНУ,
д.т.н., с.д.




Ірина БЕСПАЛОВА