

## ВІДГУК

офіційного опонента – доктора хімічних наук, старшого наукового співробітника, старшого наукового співробітника відділу хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії ім. В. П. Кухаря НАН України Фрасинюка Михайла Сергійовича на дисертацію **Поліщука Владислава Михайловича** *«Барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу»*, подану до захисту у спеціалізовану вчену раду в Інституті органічної хімії НАН України на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

**Актуальність теми та мета дослідження.** Дисертаційна робота Поліщука Владислава Михайловича *«Барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу»*, яка присвячена одержанню барвників, у яких діоксаборин є частиною поліметинового ланцюга. Синтезовані автором барвники мають незвичайну структуру з центральним діоксабориновим фрагментом та містять різні кінцеві електронодонорні та електроноакцепторні групи, що дозволило досягти поглинання світла цими барвниками в червоній та ближній інфрачервоній області спектру.

**Наукова новизна** отриманих результатів не викликає сумнівів. Так, автором показано, що введення 1,3,2-діоксаборинового циклу в поліметиновий ланцюг дозволяє отримувати глибокозабарвлені барвники, які є високоефективними люмінофорами з рекордними значеннями молярної екстинкції та яскравості. Розроблені синтетичні підходи дозволяють синтезувати поліметинові барвники з кінцевими групами різної електронної природи та різною довжиною поліметинового ланцюга.

**Практичне значення** одержаних результатів полягає в розробці методу синтезу 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(2*H*)-1,3,2-діоксаборину, що дозволило на його основі розробити підходи до синтезу різноманітних типів високолюмінесцентних барвників, які є перспективними об'єктами для мічення біомолекул.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.** Аналіз даних, наведених в дисертаційній роботі показує, що дослідження виконані на високому науковому рівні з використанням сучасних методів органічного синтезу, ЯМР-

спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, електронної та флуоресцентної спектроскопії, а також квантово-хімічних розрахунків. Структури синтезованих речовин підтверджені за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Усі наукові положення та висновки, сформульовані в дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях і логічно витікають з отриманих результатів. Загальні висновки до дисертації викладені коректно, вони є науково обґрунтованими й об'єктивно відображають її зміст. Достовірність наукових результатів та висновків дисертаційної роботи забезпечена високим рівнем наукових публікацій (4 статті у високореєтингових міжнародних виданнях квартилю Q1) та апробацією отриманих результатів на 4-х наукових конференціях. Вважаю, що достовірність результатів роботи та її висновків не викликає сумніву.

**Структура дисертації.** Роботу викладено на 140 сторінках друкованого тексту. Дисертаційна робота побудована у традиційному стилі і складається зі вступу; 6 розділів, один з яких є літературним оглядом, а в інших викладено основні результати роботи та наведені умови проведення експериментів; висновків; списку використаних джерел, який містить 145 посилань; 4 додатків які викладені на 39 сторінках.

У *першому розділі* проаналізовано літературні дані щодо опису структури і властивостей 1,3,2-діоксаборинового циклу та різноманітних типів барвників на його основі. Огляд літератури добре структурований, написаний логічно та чітко.

У *другому розділі* автором розроблено методики синтезу мероціанінових барвників на основі 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(2*H*)-1,3,2-діоксаборину. Так, було проведена селективна конденсація 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(2*H*)-1,3,2-діоксаборину з альдегідами, що дозволило синтезувати вищевказані барвники як симетричної, так і несиметричної будови. Автором також встановлена залежність фотостабільності цих барвників в залежності від електронодонорності кінцевих груп.

У *третьому розділі* конденсацією 2,2-дифлуоро-6-метил-4-[3-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(2*H*)-1,3,2-діоксаборину з етоксиметилиденовими похідними малонодинітрилу, барбітурової та тіобарбітурової кислот, а також з вінілогами гемібарвників синтезовані аніоно-мероціанінові барвники з різноманітною довжиною частиною  $\pi$ -ланцюга. Варто відмітити, що для досягнення поставленого завдання дисертантам виконана

велика робота по підборі основи для оптимального протікання реакції конденсації.

У *четвертому розділі* описано синтез барвників з високосиметричною електронною структурою на основі 1,3,2-діоксаборинового фрагменту конденсацією бісгеміціаніну з СН-кислотами. Як результат, автором отримано ряд рідкісних діаніонних барвників з максимумом поглинання в межах від 530 до 767 нм, для яких характерні невеликі Стоксові зсуви, високі квантові виходи та дуже високі величини яскравості, а також відсутність сольватохромізму у ряді апротонних розчинників.

У *п'ятому розділі* показано, що при дії сильних основ на монозаміщені діоксаборинові геміціани із вільною метильною групою відбувається їх олігомеризація з утворенням поліметинових барвників поліаніонної природи. В подальшому автором знайдено умови їх моноконденсації з утворенням моноаніонних барвників будови А-π-А. Взаємодією цих моноаніонних барвників із СН-кислотами чи їх аніліновінільними похідними було отримано перші представники трианіонних барвників симетричної будови типу А'-π-А-π-А-π-А' із кінцевими групами різноманітної будови. Як і діаніонні барвники, трианіонні барвники володіють унікальними спектрально-люмінесцентними властивостями.

*Шостий розділ* є експериментальною частиною, в якій приведені методики синтезу барвників, описаних в розділах 2-5.

Матеріал дисертаційної роботи викладений послідовно та логічно.

**Висновки дисертації** сформульовано чітко, базуються на експериментальних дослідженнях і логічно витікають з отриманих результатів.

**Зауваження щодо змісту й оформлення.** Характеризуючи дисертаційну роботу в цілому, необхідно зазначити, що вона викликає позитивну оцінку – автором виконано об'ємне експериментальне дослідження, яке має теоретичну та практичну цінність. Проте, існують деякі несуттєві недоліки та зауваження:

1. Рис. 3.3 для розшифрування COSY спектра для наглядності бажано приводити одномірні спектри по двох осях.
2. У шостому розділі некоректно зроблено нумерацію підрозділів, перший підрозділ має номер 6.1, наступним є 6.4, який дублюється.
3. Є деякі зауваження щодо оформлення спектрів у додатку 2. Зокрема, для COSY спектрів сполук **3.26** та **3.27** на осях краще використовувати одномірні ЯМР  $^1\text{H}$

спектри замість спектрів низької роздільної здатності (які використовуються приладом), а також проводити зменшення  $t_1$ -шуму та симетризацію спектра.

4. При описі методики загальноприйнятим є вживання дієслів у теперішньому часі від третьої особи в множині.

Зазначені вище зауваження не торкаються суті дисертаційної роботи та не знижують її цінність та достовірність.

Загалом, дисертаційна робота Поліщука Владислава Михайловича «*Барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу*» є завершеним науковим дослідженням. Актуальність обраної теми, обґрунтованість наукових положень та висновків, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їх викладу в опублікованих провідних міжнародних журналах свідчать про високий науковий рівень дослідження. Одержані автором результати забезпечують вирішення актуального наукового завдання в галузі 10 Природничі науки. Автор дисертації Владислав Поліщук є висококваліфікованим та підготовленим фахівцем. Дисертаційна робота 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.

Офіційний опонент:

старший науковий співробітник відділу

хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних

основ Інституту біоорганічної хімії

ім. В. П. Кухаря НАН України,

доктор хімічних наук,

старший науковий співробітник

*Фрас*

Михайло Фрасинюк

