

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

АФАНАСЕНКО Елеонори Вадимівни

Синтез, структура, біологічна активність супрамолекулярних, координаційних тартрато- малатогерманатів, станнатів

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Дисертаційну роботу здобувача присвячено вивченню подвійних змішанолігандно-гетерометалічних координаційних сполук з тартрато-, малатогерманатними(станнатними) (IV) аніонами й протонованими формами 1,10-фенантроліну/2,2'-біпіридину та їх комплексами з деякими 3d-металами в якості катіонів.

Актуальність дослідження. На сьогоднішній день молекулярний дизайн комплексних аніонів та їх вибіркового рецепторів є достатньо складним завданням, вирішення якого потребує врахування геометрії, стійкості й природи внутрішньомолекулярних взаємодій, оскільки саме комплементарність катіону та аніону-субстрату визначає можливість їх селективного зв'язування. Саме детальне дослідження типів нековалентних взаємодій (електростатичні, π - π стекінг, водневі зв'язки, тощо), які реалізуються між комплементарними структурами, є шляхом створення стратегії спрямованого синтезу подвійних супрамолекулярних сполук із наперед заданими хімічними, біологічними та функціональними властивостями.

Розвиток координаційної хімії р-елементів Ge(IV) та Sn(IV), а саме спрямованим синтезом супрамолекулярних солей, суттєво розширює можливості вирішення багатьох фундаментальних та прикладних задач, наприклад відкриває шляхи створення нетоксичних субстанцій лікарських засобів з широким спектром фармакологічної дії.

Дисертаційну роботу виконано кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова в рамках науково-дослідних тем: «Стратегія спрямованого синтезу різних типів біокоординаційних сполук – субстанцій лікарських засобів з широким спектром фармакологічної дії» (2019-2021, №

держреєстрації 0119U002195), «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875, координується з планом НАН України Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія»).

Враховуюче викладене вище, **актуальність дисертаційної роботи** Афанасенко Е.В., у якій сформульовано принципи керованого синтезу і створено методологію конструювання супрамолекулярних солей з 1,10-фенантроліновими/2,2'-біпіридиновими комплексними катіонами d-металів / протонованою формою 1,10-фенантроліну і тартрато/малатогерманатними (станнатними)(IV) аніонами в якості блоків, одержано 21 нову сполуку, молекулярну й кристалічну структуру яких задепоновано в Кембріджському кристалографічному банку даних, **безумовно не викликає сумнівів**.

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (120 найменування), додатку А і Б. Роботу викладено на 140 сторінках машинописного тексту, вона містить 11 таблиць і 60 рисунків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної тематики, сформульовано мету роботи та задачі дослідження, подано коротку характеристику результатів дослідження, ступінь їх апробації та публікації.

У **першому розділі** дисертації викладено огляд публікацій, присвячених структурно-хімічним аспектам формування гомо- та гетероядерних координаційних сполук Ge(IV) і Sn(IV).

Другий розділ дисертації присвячено методиці експериментальних досліджень: описано використане обладнання, методики синтезу координаційних сполук та вивчення їх властивостей.

У **третьому розділі** дисертації узагальнено експериментальні дані та висвітлено особливості будови тартратогерманатних аніонів та їх селективне розпізнавання катіонами двовалентних Fe, Co, Ni, Cu, Zn з 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином. Визначено вплив різнометально-

змішанолігандних тартратогерманатів на активність α -L-рамнозидаз різних видів та життєдіяльність патогенних бактерій.

Четвертий розділ дисертації присвячено структурній характеристиці й вивченню біологічної активності онієвої координаційної сполуки $(\text{Hphen})_4[(\mu\text{-O})\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\mu\text{-Tart})_2\}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

До **п'ятого розділу** дисертаційної роботи здобувача увійшли результати вивчення стереохімічних особливостей комплексних тартратостаннатів з 1,10-фенантроліновими катіонами Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). Із залученням квантово-хімічних розрахунків висвітлено вплив катіону на біологічну активність тартратостаннатних сполук.

У **шостому розділі** дисертації представлено узагальнення щодо супрамолекулярної організації солей малатостаннат/германатних(IV) аніонів з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II).

Відомості про дотримання академічної доброчесності. В дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Про достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором підходів та висновків дисертаційного дослідження свідчить депонування структур одержаних сполук в Кембріджській кристалографічній базі даних, публікація результатів у міжнародних англomовних журналах, які індексуються наукометричними базами (в першу чергу SCOPUS), а також одержання патенту на винахід.

Наукова новизна представленої роботи здобувача полягає у:

1) селективному розпізнаванні комплексних тартрато(малато-)германатних аніонів $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$, $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2]^{3-}$, $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$, $[(\mu\text{-O})\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\mu\text{-Tart})_2\}_2]^{4-}$, $[\text{Ge}(\text{HMal})(\text{Mal})_2]^{4-}$, тартрато(малато-)станнатних аніонів $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4-}$, $[\text{Sn}(\text{HMal})_2(\text{Mal})]^{3-}$ комплементарними їм комплексними катіонами d-металів з бідентатними хелатуючими гетероциклічними біомолекулами;

2) визначенні впливу структурних та складових особливостей конструкторних металохелатних блоків на реалізацію міжмолекулярних нековалентних взаємодій при утворенні кристалічних супрамолекулярних структур;

3) синтезі тартрато(малато-)германатів та тартрато(малато-)станнатів, їх всебічному дослідженню, а саме встановленню структури й біологічної активності;

4) створенні базису для прогнозування потенційної активності (біологічної, фізіологічної) подвійних металокомплексів.

Щодо практичної значущості одержаних результатів, особливо відмітити необхідно наступне:

1. Вперше розроблено методи керованого синтезу змішанолігандно-гетерометальних супрамолекулярних тартрато(малато-)германатів та тартрато(малато-)станнатів;

2. Доведено, що поєднання комплементарних металхелатних структурних катіонів й аніонів у складі супрамолекулярних сполук сприяє синергізму юнітів та призводить до підвищення їх антимікробної та ензиматичної дії;

3. Відмічено здатність синтезованих вперше супрамолекулярних сполук стимулювати (подавляти) синтез життєво важливих речовин, активувати (інактивувати) ферменти, нормалізувати процеси життєдіяльності, що дозволяє віднести їх до «біотиків».

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційної роботи Афанасенко Е.В. повністю відображено в 19 наукових праць серед яких 8 статей у фахових періодичних наукових виданнях (із них 6 індексуються в Scopus), 8 тез доповідей на конференціях різного рівня, розділ у монографії та патент України на винахід.

Дисертаційна робота написана літературною науковою українською мовою та містить значний масив експериментальних досліджень. До змісту дисертаційної роботи є наступні **зауваження, запитання та побажання:**

1. Не до кінця зрозуміло, що автор розуміє під «селективним розпізнаванням», оскільки фенантролінат Нікелю(II) зв'язується з двома різними тартратогермантними аніонами?
2. Чим обумовлено вибір співвідношень взаємодіючих компонентів 1:1; 1:1,5; 0,5:1,5 (стор. 45)? Потім вказано інші співвідношення 2:2 та 2:3 (стор. 51).
3. Що автор розуміє під «унікальним поєднанням біологічних властивостей» (стор. 77)?
4. Автор обмежується короткою констатацією (стор. 111): «Виняток становила сполука **21**, яка проявляла інгібуючу дію при будь-яких концентраціях (Рис. 6.9).». Чим обумовлені виняткові властивості сполуки **21**?
5. В дисертаційній роботі зустрічаються опечатки, невдалі вислови, технічні недоліки тощо. Наприклад, стор. 39 «этанолі», «органичних розчинниках»; «мас-спекти» (стор.59); різні аббревіатури (кирилицею та латиницею) на рис. 3.9 (стор. 61) та 3.14 (стор. 65); одночасно використовується десяткова кома та десяткова крапка.

Однак, вищевказані зауваження та побажання не є принциповими, не носять систематичний характер і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Дисертаційна робота Афанасенко Елеонори Вадимівни «Синтез, структура, біологічна активність супрамолекулярних, координаційних тартрато- малатогерманатів, станнатів» є завершеною науковою працею. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю, якістю оформлення відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої

освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341, а її автор, Афанасенко Елеонора Вадимівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, кандидат хімічних наук



Денис ШИГУР

Підпис громад.	<i>Дениса Шігура</i>
посада	<i>доцент</i>
ЗАВІРЯЮ:	
Проректор ОНУ імені І. І. Мечникова	<i>Заморожченко О. В.</i>

