

ВІДГУК

офіційного опонента доктора хімічних наук, професора кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Голіченка Олександра Анатолійовича на дисертаційну роботу **Афанасенко Елеонори Вадимівни «Синтез, структура, біологічна активність супрамолекулярних координаційних тартрато-, малатогерманатів, станнатів»**, представлену до разової спеціалізованої вченої ради ДФ 05.102.2022 при Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Молекулярний дизайн комплексних металохелатних аніонів і їх селективних рецепторів повинен враховувати геометрію, стійкість і природу внутрішньомолекулярних взаємодій, адже вирішальне значення для селективного зв'язування відіграє саме комплементарність між катіоном і аніоном-субстратом. Крім того, такі комплексні аніони є здебільшого чутливими до значень рН, що ускладнює синтез та використання відповідних їм катіонів. Розвиток аніонокоординаційної хімії високозарядних р-елементів Ge(IV) та Sn(IV) значно розширює можливості вирішення багатьох фундаментальних та прикладних задач, пов'язаних із селективною взаємодією різних типів катіонів і аніонів, спрямованим синтезом супрамолекулярних солей. Гетероциклічні бідентатні 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин та полідентатні дикарбонові тартратна і малатна кислоти є поширеними у застосуванні біолігандами. Одержання супрамолекулярних сполук, до складу яких входять германій/станум та Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) надають перспективу для одержання низькотоксичних речовин із широким спектром фармакологічної дії.

Враховуючи вищеописане вважаю, що тематика роботи Елеонори Афанасенко, яка орієнтована на розробку стратегії спрямованого синтезу нових подвійних координаційних сполук з тартрато-, малатогерманатними(станнатними)(IV) аніонами і комплементарними їм комплексними катіонами; дослідження особливостей їх структурної організації та встановлення закономірності її впливу на біологічну активність синтезованих сполук, є, безумовно, **актуальною**.

Дисертаційна робота Елеонори Афанасенко виконана на 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»).

Основну частину рукопису, яку складають текст разом із таблицями та рисунками, викладено на 140 сторінках. Дисертація складається вступу (5 стор.), 6 розділів, які містять аналіз літератури (21 стор.) та експериментальну частину (74 стор.), загальні висновки (3 стор.), перелік

цитованих літературних джерел (120 посилань) та 2 додатків (10 стор.), які містять список публікацій здобувача та кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур. Загалом дисертаційна робота містить 60 рисунків та 11 таблиць. Оформлення рукопису дисертаційної роботи відповідає встановленим вимогам.

У вступі дисертації обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення, зазначено особистий внесок здобувача.

Розділ 1 присвячений аналізу літературних даних стосовно структурно-хімічних аспектів формування гомо- і гетероядерних координаційних сполук Ge(IV) та Sn(IV), в якому проаналізовано описані в літературі C,O та O,O-хелати гіперкоординованих германію(IV), стануму(IV) з органічними лігандами та координаційні сполуки з комплексними тартрато-(малато-)германатними/станнатними(IV) аніонами. На основі літературного огляду, обґрунтовано вибір об'єктів дослідження та сформульовані його задачі.

У другому розділі містяться необхідні відомості про вихідні сполуки і матеріали, методики синтезу і визначення складу координаційних сполук, описані методи дослідження, серед яких елементний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, тремографіметричний аналіз, аналіз методом побудови поверхонь Хіршфельда, квантово-механічні розрахунки (DFT), метод подвійних серійних розведень для визначення антимікробної активності, метод Davis для визначення α -L-рамнозидазної активності, наведені характеристики приладів та умови проведення досліджень.

Результати дослідження синтезованих сполук наведені у розділах 3-6. **Розділ 3** присвячений супрамолекулярним солям з тартратогерманатними аніонами та 1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин-вмісними катіонами 3-d металів. **У розділі 4** розглядається структурна характеристика і біологічна активність онієвої координаційної сполуки $(\text{Hphen})_4[(\mu\text{-O})\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\mu\text{-Tart})_2\}_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, у **розділі 5** - подвійні координаційні сполуки з комплексними тартратостаннатними аніонами і катіонами 3d-металів з 1,10-фенантроліном. **Розділ 6** присвячений супрамолекулярній організації солей малатостаннат/германатних(IV) аніонів з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II).

Автором встановлено селективне розпізнавання 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 $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4-}$, $[\text{Sn}(\text{HMal})_2(\text{Mal})]^{3-}$ комплексними катіонами d-металів з N,N-вмісними органічними біомолекулами з утворенням 21 подвійної супрамолекулярної солі нового типу. У роботі визначено вплив структурних та складових особливостей конструкторних металхелатних блоків (катіонів і аніонів) на реалізацію міжмолекулярних 16 нековалентних взаємодій (електростатичних, водневих, стекинг) та утворення кристалічних супрамолекулярних структур, одержана порівняльна характеристика

тарtrato(малато-)германатів та тарtrato(малато-)станнатів, їх будови, біологічної активності.

Усе перелічене є ознаками **наукової новизни**, а застосування сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зазначених вище, ретельне обговорення експериментальних даних у дисертаційній роботі та на 8 конференціях переконує у **достовірності** отриманих Елеонорою Афанасенко результатів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці методів керованого синтезу змішанолігандно-гетерометальних супрамолекулярних тарtrato(малато-)германатів та тарtrato(малато-)станнатів, створенні бази експериментальних даних, необхідних для визначення чинників прояву синтезованими сполуками біологічної активності. Автором доведений синергізм, який полягає у збільшенні антимікробної та ензиматичної дії при поєднанні комплементарних металхелатних структурних юнітів (катіонів і аніонів) в складі супрамолекулярних сполук, що підтверджує практичну цінність одержаних результатів для хімії, мікробіології та медицини.

Цікава з наукової точки зору робота, на жаль, не позбавлена деяких **зауважень**:

1. У висновку до розділу 2, на мій погляд, є певним перебільшенням вираз, що «незалежно від вихідного співвідношення реагентів відбувається формування трьох типів тарtratoгерманатних аніонів», оскільки розглянуті лише 2 співвідношення речовин. Потребує додаткового пояснення застосування саме таких пропорцій та загалом «принципів керованого синтезу», про які вказано у висновку 1 (стор. 113).

2. На стор. 85 розділу 4 вказано, що «саме відмінності в методиках синтезу, використання різних розчинників та реагентів, варіювання рН призводить до формування сполук з аніонами різної структури», але, на мій погляд, у тексті достатньо мало уваги приділено описанню впливу вказаних умов синтезу на структуру одержаної речовини.

3. При описанні дослідження термічної стійкості синтезованих сполук із тексту дисертації важко оцінити склад «кінцевих продуктів розкладу», оскільки не представлені дані рентгенофазового аналізу. Крім того, у різних розділах дисертації по-різному представлені результати дослідження термодеструкції одержаних речовин (наприклад, на стор. 61 та 93), що ускладнює можливість порівняння впливу будови на термічну стійкість одержаних речовин.

4. На стор. 14 вказано на «перспективу одержання низькотоксичних» комплексів, але із роботи незрозуміло, чи встановлювали чисельні значення токсичності синтезованих сполук. Крім того, незрозуміло, яким чином для різних речовин (наприклад **15** та **16**) виходять абсолютно однакові значення МБК та МПК (таблиця 5.3, стор. 95), хоча метал, який входить до складу цих сполук, повинен впливати на таку активність.

5. Особливих претензій до стилістики роботи немає, хоча текст дисертації містить декілька граматичних/друкарських помилок або невдалих

виразів, наприклад «отримати повну фізико-хімічну характеристику» (стор. 14), «збільшення механізмів» (стор. 16). Крім того, у тексті дисертації іноді не вистачає літературних посилань, наприклад для фрази «Слід зазначити, що під час аналізу публікацій» (стор. 78) та «Аналіз літературних даних» (стор. 79).

Легко помітити, що усі зауваження носять дискусійний характер або є побажаннями і принципово не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації. Дисертаційна робота Афанасенко Елеонори Вадимівни є закінченою науково-дослідною роботою, проведеною на сучасному рівні. Обґрунтованість наукових положень і висновків роботи підтверджена використанням незалежних методів дослідження і обговоренням отриманих результатів на наукових конференціях. Представлені до захисту експериментальні дані, їх узагальнення характеризують Афанасенко Елеонори Вадимівни як сформованого вченого, яка володіє сучасним арсеналом фізико-хімічних методів дослідження та відрізняється неабияким хистом експериментатора-синтетика, здатного вирішувати складні наукові задачі.

Наукові результати дисертації викладено у 8 статтях у фахових журналах (6 з яких входять до наукометричних баз Scopus/WoS), 1 патенті України на винахід, 1 розділі у колективній монографії, 8 тезах доповідей на фахових конференціях та 1 статті, що додатково відображає результати кваліфікаційної роботи, а дані Scopus свідчать про доволі значний рівень цитування робіт Елеонори Афанасенко (h=6, 101 цитування).

З урахуванням вищевикладеного вважаю, що робота Афанасенко Елеонори Вадимівни відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022р. № 44 та усім вимогам МОН України, а її авторка гідна присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент,
професор кафедри неорганічної хімії
Державного вищого навчального закладу
«Український державний
хіміко-технологічний університет»
д.х.н., професор

Олександр ГОЛЧЕНКО

Підпис д.х.н., професора Олександра ГОЛЧЕНКА засвідчую
Вчений секретар
Державного вищого навчального закладу
«Український державний
хіміко-технологічний університет»
к.т.н., доцент



Лариса РУДНІСВА