

ВІДГУК
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Бучко Ольги Віталіївни
«Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів.
Синтез, структура і властивості»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі
10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Дисертаційна робота Бучко Ольги Віталіївни на тему «Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості» присвячена вирішенню однієї з важливих наукових проблем сучасної хімії різнометальних біологічно-активних координаційних сполук, зокрема, цитратів германію(IV), стануму (IV) та 3d-металів (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)), з включенням до структур комплексів нітрогенвмісних органічних молекул з різноманітними функціональними можливостями. Кінцевою метою цих досліджень було проведення синтезу гомо- та гетеро- координаційних сполук р- та 3d -металів, дослідження особливостей координації лігандів та визначення факторів та закономірностей, що обумовлюють утворення відповідних металокомплексів, а також їх функціональних властивостей.

Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи.

Наявність у складі комплексів кількох центрів різної природи у поєднанні зі специфічним просторовим розташуванням відкриває можливості дослідження комплексоутворення моно-, бі- та поліядерних сполук. Як наслідок, це призводить до змін фізико-хімічних властивостей синтезованих об'єктів і розширює область їх практичного використання. Відомо, що моно- та гетерокомплекси германію (IV) з переходними d-металами проявляють високу біологічну активність, а використання біогенних нітрогенвмісних лігандів підвищує ефективність їх з точки зору створення перспективних субстанцій лікарських засобів та біоактивних сполук. Разом з тим, враховуючи, що хімія координаційних сполук германію(IV), стануму (IV) та 3d-металів містить достатньо широке коло досліджених об'єктів, ще залишається багато неврахованих факторів, що призводять до утворення комплексів непрогнозованої будови. Це робить не зайнім пошук та



удосконалення методик синтезу з участию цих елементів та з метою розширення біомедичного аспекту використання таких сполук. З цієї точки зору, **дисертаційна робота Бучко Ольги Віталіївни є актуальнюю** і відповідає сучасному науковому рівню та перспективному напрямку досліджень в галузі хімії координаційних сполук.

Робота є частиною серії досліджень, що проводились у напрямку науково-дослідної діяльності кафедри прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова в рамках науково-дослідних тем «Структурно-функціональні принципи генерації нових матеріалів для технічного та біомедичного використання на основі металокомплексів органічних хелатів» (2016-2018, № держреєстрації 0116U001493), «Стратегія спрямованого синтезу різних типів біокоординаційних сполук – субстанцій лікарських засобів з широким спектром фармакологічної дії» (2019-2021, № держреєстрації 0119U002195) і «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875), що відповідає плану НАН України Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія»).

В огляді літератури (першому розділі) проведено розгорнутий аналіз літературних даних щодо стану сучасної координаційної хімії комплексів біогенних металів з лимонною кислотою, в зв'язку з можливістю їх використання в фармації, медицині, косметології та інших галузях. Розглянуто також будови та хімічні властивості їх комплексних сполук на основі змішанолігандних комплексів d-металів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами. Проаналізовано та зроблені висновки, щодо розглянутих хелатуючих лігандів, а також змін, які відбуваються при варіаціях pH середовища, мольних співвідношень реагентів та інших умов синтезу. Із аналізу літератури сформульовані основні задачі та мета роботи.

Другий розділ дисертації містить дані про використані в роботі реактиви, методики синтезу та елементного аналізу координаційних сполук, детально представлені методики фізико-хімічних методів дослідження комплексів в твердому стані, спектральні характеристики. У роботі розроблені методики синтезу та встановлено будову 27 нових гомо- та гетерометалічних координаційних сполук. Чітко сформульовані умови протікання синтезу та виділення в твердому стані систем GeO₂ – лимонна кислота – нітрогенвмісні органічні молекули та GeO₂ /SnCl₄ – лимонна

кислота – сіль 3d-металу – 1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин. Синтезовані сполуки досліджено із застосуванням широкого кола сучасних фізико-хімічних методів дослідження, серед яких ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний аналіз, спектроскопія дифузного відбиття, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектрометрія. Використані програми 2D-графіки (CrystalExplorer 17.5) для дослідження відбитків пальців та поверхні порожнин, які присутні в одержаних об'єктах.

Третій розділ присвячений дослідженню комплексоутворення цитратів германію з нітрогенвмісними органічними катіонами. Встановлено, що умови синтезу впливають на тип координації других лігандів, досліджено закономірності комплексоутворення сполук в залежності від концентрації вихідних компонентів, типу донорних та акцепторних замісників у нітрогенвмісних лігандах. Встановлено, що структура сполук катіон-аніонного типу сформована з біс(цитрато)германатних аніонів та протонованих органічних молекул, які приєднаються по-різним центрам: ізонікотинова кислота та бензімідазол – по нітрогену гетероциклу, тоді коли гідразиди ізонікотинової та піколінової кислот – один по нітрогену гетероциклу, другий – нітрогену азометинової групи. Виявлені також різноманітні типи упаковки кристалів супрамолекулярних солей – шарувата та щільна кристалічна гратка з катіонів і аніонів, що чергаються.

Четвертий розділ містить дані про гетероядерні та катіон-аніонні координаційні сполуки на основі цитратів германію з 3d-металами ($Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$). Виявлено, що в залежності від структури другого ліганду (2,2'-біпіридин чи 1,10-фенантролін) утворюються комплекси катіон-аніонного чи гетеротриядерного типів. Простежено вплив природи 3d-металів та аніонів солей (хлоридів, нітратів або ацетатів) на тип отриманих координаційних сполук. Залежність типу різнометальних цитратогерманатних сполук, що утворюються (катіон-аніонний, триядерний, гетероядерний полімерний), від типу 3d-металу, аніону його вихідної солі, а також від природи нітрогенвмісного органічного ліганду підтверджено рентгеноструктурними даними, які досконально описані.

У п'ятому розділі досліджено будову та спектральні характеристики комплексів стануму(IV)- $Mn(II)$ ($Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cu(II)$) з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном. Подібні сполуки стануму(IV) вперше виділено в твердому стані. Виявлено, що, не залежно від природи 3d-

металу та аніону його вихідної солі, всі сполуки належать до катіон-аніонного типу. Деяка особливості будови комплексів купруму(ІІ) пояснюються особливостями електронної будови цього металу.

У шостому розділі розглянуто дослідження можливостей використання функціональні властивостей одержаних комплексів. У перших двох підрозділах виявлено, що комплекси германію демонструють помірну протисудомну активність та вказано найбільш перспективну для досліджень гетероядерну сполуку германію з залізом (ІІ). Тоді, як у третьому підрозділі доведено, використання гетероядерних сполук германію можливо в якості модифікаторів полімерних матеріалів: кополімеризація проходить з більшою швидкістю, та при необхідній температурі без використання спеціальних активуючих добавок.

У **Додатах** наводяться кристалографічні дані одержаних комплексів та список публікацій здобувача.

Анотація до роботи та опубліковані праці за замістом повністю відповідають дисертаційній роботі.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів

Дисертаційну роботу добре продумано та сплановано, експериментальну частину роботи виконано коректне, що у поєднанні із сучасними методами дослідження та сучасного лабораторного обладнання є запорукою достовірності одержаних результатів. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані та представлені в дисертаційній роботі Бучко О. В., підтверджено та забезпечено цілим рядом комплексних заходів при її виконанні. Зокрема, методичністю проведених досліджень, вмілим підбором використаних методів досліджень та коректністю трактувань отриманих результатів, узгодженням їх з літературними даними, високою ефективністю розроблених методик синтезу нових координаційних сполук на основі лимонної кислоти та бідентатних хелатуючих гетероциклічних (2,2'-біпіridин, 1,10-фенантролін) та політопних місткових нітрогенвмісних лігандів з р- та d-металами та формулюванням висновків, які отримані в результаті проведених експериментів. Необхідно визнати, що авторські формулювання наукової новизни та практичного значення роботи є достатньо чіткими та коректно обґрунтованими.

- розроблено оригінальні методики створення синтезу різних типів координаційних супрамолекулярних структур, що кристалізуються в системах GeO₂ – лимонна кислота – нітрогенвмісні органічні молекули та GeO₂/SnCl₄ – лимонна кислота – сіль 3d-металу – 1,10-фенантролін/2,2'-біпіridин;

- встановлено будову 27 нових гомо- та гетерометалічних координаційних сполук: 5 супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами й протонованими нітрогенвмісними органічними молекулами в якості катіонів та 22 різнометально-різнологандних Ge(IV)/Sn(IV) – (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) комплексів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2'-біпіridином, гідразиди піколінової, ізонікотинової кислот, 2-(4-піридилметилен)гідразид ізонікотинової кислоти і бензімідазол).

- визначено та обґрунтовано залежність типу різнометальних цитратогерманатних сполук, що утворюються (катіон-аніонний, триядерний, гетероядерний полімерний), від 3d-металу, аніону його вихідної солі, а також від другого нітрогенвмісного органічного ліганду;

- виявлено здатність цитратогерманатів підвищувати активність α -L-рамнозидаз *Bacillus* sp. 19, *Cryptococcus albidus* 1001, *Eupenicillium erubescens* 248 і *Penicillium tardum* IMB F-100074, їх протисудомна активність за антигонізмом з коразолом та модифікуючі властивості під час отримання полімерних матеріалів.

Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог, апробація результатів роботи.

Дисертація написана українською мовою і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку літератури (104 найменування), додатку А і Б. Роботу викладено на 148 сторінках машинописного тексту, вона містить 13 таблиць та 91 рисунок. Основні положення дисертаційної роботи подано у 16 друкованих наукових працях, з яких 5 статей у наукових фахових виданнях, які входять до баз даних Web of Science, Scopus, 4 статі у наукових фахових виданнях України, 7 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях. Також представлені 2 статті, які додатково відображають наукові результати дисертації і стосуються визначення впливу синтезованих сполук на активність α -L-рамнозидаз *Bacillus* sp. 19, *C. albidus* 1001, *E. erubescens* 248 і *P. tardum* IMB F-100074.

Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень

Дисертаційна робота має як теоретичне, так і практичне значення. На підставі проведених експериментальних досліджень розроблено нові методики синтезу та виділення супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами й нітрогенвмісними органічними катіонами та різнометально-змішанолігандних Ge(IV)/Sn(IV) – (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)), комплексів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами. Отримані результати щодо утворення різних типів комплексів затверджує новий напрямок дослідження механізмів комплексоутворення, а також можливість прогнозування результату відповідного процесу. Дані рентгеноструктурних досліджень вперше синтезованих координаційних сполук надійшли до бази Кембриджського Банку Структурних Даних (CCDC).

По роботі можна зробити наступні зауваження:

1. На с. 55 зазначено, що особливістю термічного розкладу сполуки 2 - (HINH)₂[Ge(HCit)₂] є відсутність низькотемпературного ендоефекту (при його нагріванні до 230°C не відбувається втрата маси). Чим можна пояснити таку поведінку даного комплексу, якщо для аналогічного гідразиду піколінової кислоти цей ефект було зафіковано?
2. В таблиці 4.3 (с. 67) зазначені смуги коливань ν(M-N) для різних металів. Чим обумовлене різне положення даних коливань для різних 3d-металів з одним лігандом, якщо на с. 66 було показано, що мольне співвідношення в їх комплексах однакове?
3. Незрозуміло, на підставі чого був зроблений вибір аніонів у солях для цитратогерманатів з 3d-металами та 2,2'-біпіридином або 1,10-фенантроліном. Так, у першому випадку були використані хлориди та ацетати Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), тільки ацетати Cu(II) та сульфати Fe(II). Але подібний синтез з 1,10-фенантроліном було проведено з нітратами цих металів. Чи було виявлено певний вплив аніону солі на будову отриманих сполук?
4. На схемах с. 99-101 показано структури отриманих сполук. Незрозуміло, чому координаційний поліедр деяких металів містить молекули води, а не аніони відповідних солей. Чим можна пояснити таку будову гетероядерних комплексів?

Вказані зауваження та побажання не можуть заперечити основної суті та основних положень дисертації, вони не зменшують наукової значимості роботи Бучко О. В. Достовірність експериментальних даних, обґрунтованість висновків і практична цінність роботи не викликають сумнівів. Все це свідчить про високу професійну кваліфікацію дисертанта. Принципові результати, наукові узагальнення та практичні рекомендації автора досить повно викладені в опублікованих працях. Порушення академічної добroчесності у дисертації не виявлено.

Загальний висновок по дисертаційній роботі.

В цілому, дисертаційна робота Бучко О.В. на тему “Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості”, представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії (спеціальність 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки) є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема Тимчасовому порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року №167 (із змінами від 21.10.2020 р., №979 та від 09.06.2021 р., №608), а її автор, Бучко Ольга Віталіївна, заслуговує присудження її наукового ступеня доктора філософії.

Офіційний опонент

Доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
відділу хімії лантанідів
Фізико-хімічного інституту НАН України

Н. В. Русакова

Підпис д.х.н., провідного наукового співробітника Русакової Н. В. підтверджую:

Вчений секретар
Фізико-хімічного інституту НАН України
к.х.н., с.н.с.



– Е. В. Шабанов