

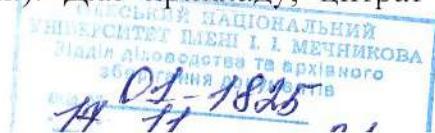
**ВІДГУК**  
**офіційного опонента**  
**на дисертаційну роботу Бучко Ольги Віталіївни**  
**“Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів.**  
**Синтез, структура і властивості”,**  
**представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі**  
**10 – Природничі науки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

Дисертаційна робота Бучко Ольги Віталіївни на тему “Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості” присвячена розробці умов синтезу та встановленню будови нових гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів(станатів), визначеню принципів формування різних типів їх молекулярної й кристалічної структури в залежності від різних факторів, а також вивченю біологічної активності сполук з метою подальшого їх практичного використання.

Дисертаційна робота виконано відповідно до напрямку науково-дослідної діяльності кафедри прикладної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету 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»).

**Ступінь актуальності обраної теми**

Лимонна кислота відома своєю присутністю у фізіологічних розчинах, вона міститься майже у всіх рослинах і в багатьох мікроорганізмах, тканинах і рідинах тварин. Ця кислота є ключовим елементом у фізіологічному окисненні жирів, білків і вуглеводів до вуглекислого газу та води, і, в той же час, характеризується хімічною універсалістю щодо біологічно відповідних іонів металів ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та ін.). Для прикладу, цитрат феруму



активує каталітичну активність ферменту аконітази, а  $Mn^{2+}$  конкурує з іоном феруму за місце на активному центрі ферменту. Цитратні комплекси металів беруть участь у механізмах обміну та транспорту, регулюють фізіологічні та біологічні процеси на клітинному рівні, через що лимонна кислота та її похідні знаходять широке використання у фармацевтичній промисловості. Варто відмітити, що цитрат-іони утворюють мультидентатні, стабільні комплекси з різноманітними іонами металів, і, зокрема, токсичними та радіонуклідами, визначаючи, таким чином, шляхи міграції цих небезпечних відходів в природі. Через можливість утворення різних аніонних форм, цитрат-аніони з іонами металів здатні утворювати велику кількість аніонних чи молекулярних “будівельних блоків”, які виявилися вельми зручними інструментами в кристалічній інженерії металокомплексів із різноманітними структурними топологіями та низкою властивостей, що привертає щораз більшу увагу дослідників. Серед таких зручних комплексоутворювачів можна відмітити германій, який як мікроелемент, антиоксидант, виявляє позитивний вплив на людський організм, підвищуючи ефективність імунної системи людини. Зважаючи на це, використання цитратогерманатних і подібних “будівельних блоків” у конструюванні та вивчені різноманітних острівних, 1D/(2D)-полімерних чи каркасних металоорганічних комплексів, що характеризуються широким спектром фармакологічної дії, є перспективним напрямком сучасних досліджень, особливо в аспекті сьогоденних викликів та потреб медицини. Тому робота Бучко Ольги Віталіївни, яка виконана в цьому руслі, є **вельми актуальною**. Метою її роботи були синтез, встановлення будови та спектральних характеристик гомо- і гетерометалічних цитратогерманатів(станатів), визначення факторів, що впливають на формування різних типів їх молекулярної та кристалічної структури, а також функціональних властивостей (біологічної активності) одержаних сполук.

### **Наукова новизна дослідження та отриманих результатів**

Отримані дисертантою результати відповідають критеріям новизни, що стосуються основних етапів роботи: формування стратегії і тактики дослідження, вибору об'єктів дослідження, планування експерименту, використання сучасних методів дослідження, інтерпретація фізико-хімічних даних щодо встановлення будови сполук, проведення ґрунтовного кристалохімічного аналізу, вивчення функціональних властивостей сполук і

формування висновків. Дисертаційна робота “Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості” є завершеною науковою працею в області неорганічної хімії і є свідченням високого рівня рецензованої роботи.

Авторокою розроблені оригінальні методики синтезу та встановлено будову 27 нових гомо- та гетерометалічних координаційних сполук, серед яких 22 комплекси є різнометально-різнолігандними Ge(IV)/Sn(IV) цитратними координаційними сполуками з 3d-металами (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) та нітрогенвмісними олінанічними лігандами (1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином та гідразидом ізонікотинової кислоти), тоді як 5 інших сполук є супрамолекулярними солями цитратогерманатних аніонів із протонованими формами нітрогенвмісних органічних молекул (ізонікотинової кислоти, гідразидів ізонікотинової та піколінової кислот, 2-(4-піридилметилен)гідразиду ізонікотинової кислоти, бензімідазолу). Визначено склад, спектральні та термічні характеристики синтезованих комплексів, їхню молекулярну і кристалічну структуру.

Визначено та обґрунтовано 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.

Для цитратогерманатних та цитратостанатних комплексів використано метод поверхонь Гіршфельда для аналізу міжмолекулярних (міжчастинкових) взаємодій у кристалічній структурі сполук.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації**

Представлені в дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються експериментальними результатами, достовірність яких забезпечено використанням сучасних методів дослідження: елементний аналіз, мас-спектрометрія, спектроскопія дифузного відбиття, ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу, дилатометрія і квантовохімічні розрахунки. Усі наукові положення і висновки, які сформульовані в дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях, доведенні будови нових сполук, кристалохімічному аналізі, логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними.

### **Практична цінність результатів дослідження**

Представлена дисертаційна робота, окрім теоретичних цінностей, має також і низку практичних аспектів. Наведений у роботі матеріал є новим підходом у пошуку нових металоорганічних цитратогерманатних комплексів, які володітимуть широким спектром фармакологічної дії. Нова наукова інформація, щодо утворення різних типів різнометально-змішанолігандних комплексів суттєво розширює знання про реалізацію різних механізмів комплексоутворення, катіон-аніонного розпізнавання та організації супрамолекулярних систем прогнозованої будови з певним набором структурних фрагментів, топологією координаційних каркасів та поруватістю. Дані рентгеноструктурних досліджень вивчених координаційних сполук поповнили Кембриджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Виявлена здатність цитратогерманатів підвищувати активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Bacillus sp. 19*, *C. albidus*, *E. erubescens* та *P. Tardum*, протисудомна активність щодо антагонізму з коразолом та модифікуючі властивості при отриманні полімерних матеріалів, які показали перспективність подальших досліджень у вказаних напрямках.

### **Повнота викладу результатів роботи в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації**

Основні положення дисертаційної роботи достатньо грунтовно висвітлені у 18 друкованих наукових працях, з яких 5 статей у наукових фахових виданнях, які входять до наукометричних баз даних Web of Science, Scopus, 4 статі у наукових фахових виданнях України, 7 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях. Ще 2 статті додатково відображають наукові результати дисертації і стосуються визначення впливу синтезованих сполук на активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Bacillus sp. 19*, *C. albidus*, *E. erubescens* та *P. Tardum*.

### **Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення**

У рецензований дисертаційній роботі “Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості” експериментальний матеріал є новим у галузі дослідження цитратогерманатних(станатних) комплексів. Авторкою синтезовано, встановлено будову та всебічно охарактеризовано 27 нових гомо- і гетерометалічних координаційних сполук. Дисертаційна робота Бучко Ольги

Віталіївни викладена на 148 сторінках і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (104 найменування) та двох додатків; містить 13 таблиць і 91 рисунок.

У *першому розділі* авторкою викладено аналіз літературних відомостей щодо дослідження комплексів біогенних металів з лимонною кислотою, змішанолігандних комплексів *d*-металів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами, а також проаналізовано умови їх одержання, будову і властивості. Висвітлено інформацію щодо комплексоутворення полівалентних германію і стануму.

У *другому розділі* дисертаційної роботи описано результати власних досліджень, які присвячені визначенню умов протікання реакцій, розробці методик синтезу та виділенню в твердому стані супрамолекулярних солей цитратогерманатних аніонів з протонованими нітрогенвмісними органічними молекулами, а також різнометально-різнологандних комплексів германію(IV)/стануму(IV) та *3d*-металів з лимонною кислотою і гетероциклічними амінами. Охарактеризовано методи та умови дослідження складу і будови координаційних сполук.

У *третьому розділі* детально проаналізовано будову супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами та нітрогенвмісними органічними катіонами.

У *четвертому розділі* охарактеризовано будову спектральними методами та проведено кристалохімічний аналіз комплексів германію(IV) з лимонною кислотою і гетероциклічними амінами гетероядерного та катіон-аніонного типів, що містять іон *3d*-металу. Простежено вплив аніону солі *3d*-металу і самого іона металу на тип отриманих координаційних сполук. Показано, за яких умов відбувається утворення гетероядерних координаційних полімерів з повністю депротонованою формою цитрат-аніону  $\text{Cit}^{4-}$ .

У *п'ятому розділі* дисертаційної роботи вичерпно охарактеризовані катіон-аніонні комплекси  $\text{Sn(IV)}\text{-Mn(II)}$  ( $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ) з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном.

У *шостому розділі* висвітлені функціональні властивості одержаних сполук.

У *Додатках* наводяться список публікацій здобувача та кристалографічні дані одержаних сполук.

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

Порушення академічної добросовісності у дисертації не виявлено.

### **Зауваження та загальна оцінка роботи**

З метою формування загальної оцінки роботи варто відзначити актуальність досліджуваних проблем, наукову новизну роботи, достовірність і практичне значення одержаних результатів, висновків в дисертації та особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота Бучко Ольги Віталіївни не містить принципових недоліків, як в плані змісту, так і структури чи форми подачі матеріалу. Однак, при детальному ознайомленні із дисертаційною роботою можна сформулювати наступні зауваження та побажання:

1. Викликає здивування той факт, що хлориди та нітрати мангану(II), нікелю(II) і цинку(II) утворюють однотипні цитратогерманатні комплекси з 1,10-фенантроліном складу  $[Me(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (**14, 18, 19**), тоді як нітрати кобальту(II) та купруму(II), на відміну від їх хлоридів, за аналогічних умов синтезу утворюють інші нітрат-вмісні координаційні сполуки (**16, 20**). Чим це можна пояснити?
2. В дисертації не вказано, як саме було визначено положення атомів гідрогену, зокрема в протонованих формах нітрогенвмісних органічних молекул (Inc, INH, PIH, Pminh, Benz) при уточненні відповідних моделей кристалічних структур комплексів, адже в структурі комплексу **4** виявлено аж два різні типи протонування Pminh і одночасну присутність сольватованої нейтральної молекули Pminh. Чи відрізняються конформаційні характеристики зазначених катіонів HPminh<sup>+</sup>?
3. Як можна пояснити різний ступінь депротонування цитратного аніону у структурі цитратогерманатних комплексів 3d-металів з 2,2'-біпіridином (комpleksi **7-13**), якщо вони одержувались за аналогічних умов, тільки з солей різних металів? Подібна ситуація простежується і у випадку комплексів з 1,10-фенантроліном.
4. Авторкою вказано, що в роботі наукову новизну отриманих результатів підтверджено депонуванням кристалічних структур нових металокомплексів в Cambridge Crystallographic Data Centre, при цьому, ні в тексті самої дисертаційної роботи, ні в додатках не вказані номери депонованих комплексів (номери CCDC), за якими можна було б

отримати досліднику із кристалографічної бази відповідні структурні дані за запитом.

5. Не зрозуміло, яким чином було підтверджено присутність аніону  $\text{HSO}_4^-$  у структурі координаційної сполуки **13**! Зважаючи на те, що кристали комплексу забарвлені у червоний колір (стор. 49), подібно як і представлені в літературі комплекси Fe(III) з 2,2'-біпіридином (*Acta Cryst.* (2011). E67, m677, *Acta Cryst.* (2001). E57, m186), можна вважати, що в структурі **13** присутній іон феруму(ІІІ), а не феруму(ІІ), а формулу комплексу **13** слід було б записати як  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Чи вдалось локалізувати атом гідрогену аніону  $\text{HSO}_4^-$  на різницевому синтезові Фур'є? Як підтверджено ступінь окиснення феруму(ІІ) в сполуці  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**23**)?
6. При описі структур комплексів автор неодноразово згадує утворення тривимірних каркасів, в межах яких виділяє великі порожнини та пустоти. Не зрозуміло, де локалізуються молекули кристалізаційної води, чи в межах цих пустот, чи поза їх межами? Можливо, варто було б уточнити, що в межах каркасу утворюються порожнини, які заповнені молекулами кристалізаційної води?
7. На сторінці 89 вказується: “Слід зазначити, що структури катіонів  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$  є ізоструктурними до  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Fe, Co}$ ) в раніше описаних комплексах [70].” Говорячи про ізоструктурність ми оцінюємо структуру в цілому (симетрія, параметри комірки, координати атомів). Тому, в даному випадку, щодо катіонів можливо доречніше було б наголосити на ізоструктурності сполук **18**, **19** (а катіонів ізотопності) та описаної в літературі [70].
8. Як і будь-яка велика робота, не обійшлося і без незначних граматичних помилок: ст. 19, з одним іонм металу, ст. 30, гідрозид ізонікотинової кислоти, ст. 34, з органічних розвчинників виділено, ст. 95, це красні ділянки, тощо. Так, .... шари, паралельні кристалографічні площині *bc* (ст. 85) слід було записати як .... шари, паралельні кристалографічні площині *ab* (як випливає із рисунка 4.2.1). На деяких рисунках (для прикладу, рис. 4.24, 4.25, 4.27 та ін.) практично не видно позначень кристалографічних осей.

Зазначені зауваження в цілому не впливають на високу позитивну оцінку роботи, яка є вагомим і актуальним завершеним науковим дослідженням. Дисертаційна робота на тему “Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості” виконана на належному науковому рівні та відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема Тимчасовому порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року № 167 (зі змінами від 21.10.2020 р., № 979 та від 09.06.2021 р., № 608), а її авторка, Бучко Ольга Віталіївна, є кваліфікованим фахівцем і заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

### **Офіційний опонент**

Доктор хімічних наук,  
провідний науковий співробітник  
кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка

Ю.І. Сливка

*Підпись д.х.н., провідного наукового співробітника Сливки Ю.І. підтверджую:*

Вчений секретар  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка, доцент



О.С. Грабовецька