

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Пантелєєвої Ольги Сергіївни «Синтез, будова та властивості сполук поліоксометалатних аніонів Мо та W з похідними пуринового та піперидинового рядів», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Основною проблемою, яка розроблялася в рецензованій дисертації, є синтез, дослідження будови та деяких фізико-хімічних властивостей поліоксометалатів молібдена та вольфрама з катіонами пуринового та піперидинового рядів. Поліоксометалати з простими катіонами s-,p-,d-металів вже достатньо досліджені і знайшли своє застосування у багатьох галузях науки, техніки та медицини. Вони використовуються у якості гомо- та гетерогенних селективних і достатньо активних каталізаторів в реакціях окислення багатьох органічних сполук, в тому числі і в промисловому масштабі. Відомо їх застосування у фотокаталітичних процесах, в іонообмінниках, в пристроях для зберігання пам'яті та інше. В останні роки поліоксометалати знайшли своє застосування в біохімії в якості осаджувачів та коагулянтів алкалоїдів, флаваноїдів, поліфеноїв, білків, пуринів, протеїнів і ще ряду біологічно активних речовин, сполуки, що містять ізо-та гетерополіаніони активно тестуються для лікування ВІЧ, онкохвороб, пригнічення життєдіяльності деяких вірусів, що передбачає можливість їх застосування для лікування краснухи, сказу, везикулярного стоматиту, поліомеліту та ін. Доволі цікавим є дослідження застосування поліоксометалатів в гібридних композиціях з органічними катіонами, що дозволяє зменшити токсичний вплив на живий організм, а разом з тим зберігає пригнічуючу дію на вірусну клітину. Сполуки такого типу мають дуже цікаву і малодосліджену супрамолекулярну будову, в якій органічно поєднується як і типові типи зв'язків, в першу чергу іонні та водневі з супрамолекулярними аніон-π-аніон та аніон-π/π-аніон. Нарешті поліоксометалати вже давно знайшли своє застосування в аналітичній хімії для визначення вмісту як неорганічних, так і органічних об'єктів. Таке різноманіття застосування поліоксометалатів, особливо з маловивченими органічними катіонами безумовно цікаве в плані вибору умов синтезу, дослідження будови та властивостей цих сполук, що і свідчить про **актуальність роботи в теоретичному та практичному аспектах.**

Про важливість та актуальність дисертації О.С. Пантелєєвої свідчить, зокрема, і той факт, що її тематика пов'язана з науковим напрямом роботи кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» і є частиною наукових досліджень у рамках держбюджетних НДР:

–«Сполуки та матеріали подвійного призначення на основі координаційних та гібридних систем» (Державний реєстраційний номер 0116U001717, 2016-2020 рр.);

–«Розробка наносистем для спрямованої доставки лікарських препаратів» (Державний реєстраційний номер 0117U006416, 2017-2020 рр.).

Треба відзначити, що мету дослідження, яка полягала у синтезі поліоксометалатів Мо та W з катіонами похідних пуринового та

піперидинового рядів, дослідження їх будови та фізико-хімічних властивостей дисертантом досягнуто. Для цього було вдосконалено методики синтезу та встановлено склад, будову і властивості сполук ПОМ Мо та W з катіонами алкалоїдів пуринового ряду;

модифіковано методики синтезу та встановлено склад, будову і властивості сполук ПОМ з катіоном пахікарпіну; досліджено антирадикальну дію гетерополіаніонів Мо та W з пуриновими катіонами; розроблено методики визначення алкалоїду пахікарпіну на основі аналітичних реагентів ПОМ Мо та W у зразках водних екстрактів коренів та насіння люпину.

**Наукову новизну** створює те, що дисертантом вперше:

– синтезовано 16 нових сполук поліоксометалат-аніонів Мо і W з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів та досліджено деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук;

– методом повного рентгеноструктурного аналізу вперше було встановлено кристалічну будову семи нових синтезованих сполук:  $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HTbr})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $(\text{HCaf})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{HCaf})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $(\text{HCaf})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; – встановлено важливу роль утворення особливого способу супрамолекулярних зв'язків компонентів за рахунок аніон- $\pi$  взаємодій, здатності катіонів пуринів до самоасоціації, утворення димерів пуринів за рахунок  $\pi/\pi$  та  $\text{CH} \cdots \text{O}$  взаємодій, можливості димерів катіонів пуринів виступати містками між ПОМ поліедрами і підтримувати супрамолекулярну зв'язність, що лише подовжується від аніон $\cdots\pi\cdots$ аніон до аніон $\cdots\pi/\pi\cdots$ аніон;

– показано, що кофеїній-катіони є найбільш придатними будівельними блоками (поміж інших пуринових катіонів) для супрамолекулярного синтезу аніон $\cdots\pi$  зв'язаних структур, що важливо для розуміння та інженерії кристалічних систем ПОМ з органічними катіонами;

– показано, що сполукам гетерополіаніонів з кофеїном (теобромінем) притаманна антирадикальна дія, що у майбутньому може стати доцільними для фармацевтичної, біомедичної промисловості.

Одержані в роботі данні мають наступне **практичне значення**:

– розроблена методика визначення пахікарпіну на основі сконструйованого ІСЕ може використовуватися у лабораторних установах хімічного та медичного профілю для визначення нітрогеновмісних біологічно активних речовин. Спосіб кількісного визначення пахікарпіну захищено патентами України на корисну модель: Пат. на корисну модель 101056 Україна, МПК (2015.01) G01N 31/16 (2006/01) A61K 31/00 C07D 471/00 G01N 27/28(2006.0). Спосіб кількісного визначення пахікарпіну / Бойнік В. В., Акрітіду Х. П., Блажеєвський М. Є., **Пантелєєва О. С.**, Ткач В. І. (Україна); заявник та патентовласник НФУ. - № у 2015 01789; заявл. 02.03.2015; опубл. 25.08.2015.- Бюл. № 16. Пат. на корисну модель 105773 Україна, МПК G01N 27/40 (2006/01). Склад мембрани з оптимальними електродними характеристиками для іонометричного визначення пахікарпіну гідройодиду в субстанції та в водних екстрактах коренів і насіння люпину / **Пантелєєва О. С.**, Ткач В. І., Волнянська О. В. (Україна); заявник та патентовласник УДХТУ. - № у 2015 07867; заявл. 07.08.2015; опубл. 11.04.2016.- Бюл. № 7;

– удосконалені методи синтезу можуть бути використані в подальшому для цілеспрямованого синтезу ПОМ з органічними катіонами інших груп алкалоїдів;

– синтезовані сполуки поліоксометалатів Mo та W з похідними пуринових та піперидинових рядів можуть знайти застосування як препарати пригнічення вільних радикалів у фармацевтичній промисловості та біомедицині;

– результати досліджень використані при підготовці лекційних курсів та практикумів для студентів хімічних спеціальностей ВНЗ.

Дисертаційна робота О. С. Пантелеєвої «Синтез, будова та властивості сполук поліоксометалатних аніонів Mo та W з похідними пуринового та піперидинового рядів» має традиційну структуру і складається із анотації, вступу, шести розділів тексту, висновків, списку використаної літератури, який містить 124 найменувань та 5 Додатків. Матеріал викладено на 156 сторінках (11 Додатки), включаючи 64 (7 у Додатках) рисунки та 16 таблиць.

У «Вступі» сформульована актуальність, мета, новизна та практичне значення роботи і показана відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій у галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

У **першому розділі** узагальнено і систематизовано літературні дані про характеристику та застосування поліоксометалатів (ПОМ) та алкалоїдів пуринового та піперидинового рядів, розглянуто синтез сполук гібридного типу (органічно – неорганічний склад) на основі поліоксоаніонів з органічними катіонами похідними пурину, піперидину. В основному це видання останніх років, помітна частина яких – це закордонні публікації англійською мовою. Огляд досить структурований і дозволив автору без особливих проблем визначитись із метою та завданнями досліджень.

У **другому розділі** наведено кваліфікацію, очистку та методи підготовки вихідних реактивів та матеріалів, потрібних для синтезу, опису модифікованих та удосконалених методик одержання сполук поліоксометалатів Mo та W з похідними пурину та піперидину; інструментальні методи для ідентифікації синтезованих сполук (УФ- та ІЧ-спектроскопія, електрохімічні методи дослідження, термічний аналіз, порошкова рентгенівська дифракція, рентгеноструктурний аналіз на монокристалі).

**Третій розділ** присвячений ідентифікації та вивченню будови синтезованих сполук алкалоїдів пуринового ряду з ПОМ:

– методами УФ- та ІЧ- спектроскопії доведено взаємодію ОК з ПОМ та встановлений якісний склад синтезованих сполук;

– електрохімічними методами (амперметрія, потенціометрія, кондуктометрія) визначили співвідношення реагуючих компонентів та попередньо спрогнозували кількісний склад утворених сполук;

– термогравіметричними дослідженнями термолізу синтезованих сполук визначено число молекул некорденовані води (спирту) у складі додекаметалофосфатів пуринових алкалоїдів та інтервали їх термічної стійкості, показано, що ГПА з центральним атомом P є більш стійкими за однотипні з ним ПОМ, де центральним атомом є Si;

– розроблено методики синтезу і синтезовані кристалічні сполуки, що придатні для рентгеноструктурного аналізу на монокристалі.

У четвертому розділі наведено результати РСТА 7 сполук:  $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HTbr})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HCaf.})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{HCaf.})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $(\text{HCaf.})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ :

– в поліоксометалатах кофеїнію реалізуються супрамолекулярні зв'язки за рахунок аніон- $\pi$  взаємодій з аксиальних боків гетероароматичної системи, множинні слабкі водневі зв'язки за участю метильних груп, фіксується щільний стекінг катіонів кофеїнію до оксидної поверхні оксометалатних поліедрів;

– катіони кофеїнію виявляють здатність до взаємодій одночасно з обох аксиальних боків з утворенням містків типу аніон $\cdots\pi\cdots$ аніон з катіонами кофеїнію, що розташовані між гранями двох ПОМ поліедрів;

– показано, що для супрамолекулярного синтезу аніон $\cdots\pi$  зв'язаних структур, кофеїній-катіони є особливо придатним будівельним блоком, а зменшення кількості  $\text{CH}_3$  груп в пуриновій основі (зокрема, теобромін) збільшує схильності до водневих зв'язків та послаблює аксиальну взаємодію;

– катіони кофеїнію виявляють здатність до утворення димерів за рахунок аксиальних взаємодій, що включають  $\pi/\pi$  та  $\text{CH}\cdots\text{O}$  зв'язки, що особливо важливе в солях високозарядних аніонів, для яких слід очікувати формування катіонних стопок, димери катіонів кофеїнію так само здатні виступати містками між ПОМ поліедрами і підтримувати супрамолекулярну зв'язність, що лише подовжується від аніон $\cdots\pi\cdots$ аніон до аніон $\cdots\pi/\pi\cdots$ аніон.

**П'ятий розділ** присвячений вивченню впливу солей на стан штучних радикалів:

– показано, що нові синтезовані сполуки поліоксометалатів Мо та W з похідними пурину можуть спочатку гальмувати дію радикалів, а потім повністю руйнують їх;

– встановлено, що руйнація радикалів проходить швидше у присутності полімолібдатів ніж полівольфраматів.

**У шостому розділі** представлено результати аналітичного використання синтезованої сполуки додекамолібдофосфату пахікарпіну:

– досліджено якісний і кількісний склад сполуки, що утворюється при взаємодії додекамолібдофосфатної кислоти з пахікарпін гідрогенїодидом;

– сконструйовано йонселективний електрод (ІСЕ) на пахікарпін гідрогенїодид;

– розроблено методику визначення пахікарпіну, яка характеризується чутливістю (діапазон використання  $10^{-2} - 10^{-5}$ ), простотою у виконанні, експресністю (5–7 хвилин) та доброю відтворюваністю результатів, яку було апробовано на екстрактах коренів і насіння люпіну.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити деякі зауваження:

1. В літературному огляді недоречно багато уваги приділено властивостям алкалоїдів, які в більшості носять навчальний характер і, як і ряд алкалоїдів, далі в роботі не використовуються. В той же час слід було детально описати поведінку ізо- і гетерополіаніонів в розчині, вказати області кислотності або рН домінування їх відповідних форм. В роботі неточно наведено склад катіонів  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{HMo}_2^{3+}$ , (треба  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{MoOOH}^{3+}$ ), а схеми

перетворення ізополімолібдатів нічого спільного не мають із схемами ізополівольфраматів, крім аніона  $Me_6O_{24}^{6-}$  (с.30).

2. ПОМА існують у вузьких зонах кислотності або рН, тому при синтезі слід було вказати рН вихідних і маточних розчинів; чому при  $pH \approx 4$  з гептамолібдату ( $z=1,17$ ) без додавання  $H^+$  утворюються і окта- ( $z=1,5$ ), і гекса ( $z=1,67$ ) (с.54), що мають дуже різні кислотності утворення, пояснити в чому полягає модифікація методики синтезу додекамолібдофосфату похікарпіну.

3. Для доказу взаємодії Alk з ПОМА треба було знімати серію розчинів з різним співвідношенням компонентів типу ізомолярної серії або серії з насиченням. Не слід було використовувати розчини з  $C < 10^{-5}$  моль/л, яка є межею для процесу поліконденсації з утворенням ПОМА (рис. 3.4).

4. В електрофізичних методах слід було проводити математичну обробку отриманих результатів, в першу чергу лінійних залежностей.

5. В ІЧ-спектрах принципово ніяким чином не можуть фіксуватися аніон-π взаємодії, про які вказано на с.71 тому, що ніяких змін в положенні та інтенсивності смуг коливання не відбувається. В таблиці 3.5 і 3.6 бажано було навести теоретичні втрати маси при дегідратації, а на дериватограмах уточнити природу екзотермічних ефектів, скориставшись методом РФА.

6. Слід було провести спектральні та термографічні дослідження ізополімолібдатів алкалоїдів.

7. В розділі 5 в електронних спектрах інтенсивність смуги 300-320 не змінюється в часі тому більш ймовірно, що вона відноситься до ГПА, а не катіонної форми ТФВ-радикалів тим більше, що на відміну від наведеної  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л на рис.3.4. концентрація  $C = 10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л достатня для поліконденсації. В роботі не проводилися кінетичні дослідження тому висновки (с.117) про час напіврозкладу та про гальмування дії радикалів не обґрунтовані.

8. В роботі є деякі неточності:

- Не всі ПОМА нанорозмірні і тим більш кластери;
- На рис. 1.17 точніше навести формулу теофілінату етилендіамонію
- Для загальновідомих методик не слід посилатися на дисертації [63] та власні дослідження;
- Наважки слід було привести з однаковим числом значущих цифр;
- Іонометричні визначення відносяться до потенціометричних;
- В ключових словах ПОМ треба наводити в дужках с.7, тому що вираз поліоксометалати ПОМ є тавтологією;
- На рис. 3.7 на шкалі абсцис не С, а рС;
- На рис. 5.4 графік для кривої 4 не має цифр на шкалі абсцис;
- Звідки у складі порошкових декаметалофосфатів теоброміну є спирт, якщо синтез був з водних розчинів;
- Наводити графічні формули в дисертації не має сенсу тому, що вони не несуть ніякої корисної інформації.

В цілому, оцінюючи дисертацію О. С. Пантелєєвої, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також глибоких теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення, висновки і зроблені рекомендації сумлінно обґрунтовано.

Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації опубліковано в 6 статтях у фахових наукових виданнях, 5 з яких індексуються у основних світових наукометричних базах WoS та Scopus, в 7 тезах доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій та 2 патентах України на корисну модель. **Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.**

Підсумовуючи вищесказане, вважаю, що дисертаційна робота Пантелесвої Ольги Сергіївни «Синтез, будова та властивості сполук поліоксометалатних аніонів Mo та W з похідними пуринового та піперидинового рядів», за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020}), що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор О.С. Пантелесва заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент –  
завідувач кафедри неорганічної, органічної  
та аналітичної хімії Донецького  
національного університету імені  
Василя Стуса,  
доктор хімічних наук, професор

Г.М. Розанцев

