

ВІДГУК

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

Поліоксометалати (ПОМ) відносяться до поліядерних сполук, які відрізняються надзвичайною різноманітністю структурних типів і властивостей. Одним із загальних властивостей багатьох поліоксометалатів є здатність бути полідентатними лігандами, що координують гетероатоми, в якості яких можуть виступати багато елементів Періодичної системи. На даний час ПОМ добре вивчені для Mo та W, функціональна навантаженість яких відрізняється різноманітністю: вони використовуються як активні компоненти у фото- та електрокаталізі і в якості іонообмінних матеріалів; завдяки високій біологічній активності ПОМ існує можливість їх застосування в якості антибактеріальних і протипухлинних препаратів, нарешті, давно і добре відомо застосування ПОМ в аналітичній хімії. У сучасній хімії поліоксометалати є перспективними будівельними блоками для створення нанорозмірних полімерних структур, оскільки вони здатні виступати в ролі полідентатних макролігандов по відношенню до нітрогенвмісних органічних катіонів, якими являються похідні пуринових алкалоїдів. Останні дуже мало висвітлені в науковій літературі, хоча є цікавими з точки зору супрамолекулярної хімії, оскільки в подібних комплексах може реалізовуватися різні типи зв'язків: іонні, водневі, супрамолекулярні аніон... π ...аніон, аніон... π/π ...аніон. Варіювання якісним складом органічних катіонів, поєднаних зі структурними фрагментами ПОМ супрамолекулярними зв'язками, дозволяє створювати нові гібридні матеріали з магнітними, каталітичними, біологічними властивостями. Все вище викладене потребує розробки нових ефективних методів синтезу ПОМ-вмісних гібридних сполук заданого складу з прогнозованими властивостями. Таким чином, дисертаційна робота Пантелеєвої О.С., яка спрямована на розробку методів синтезу та систематичному дослідженню нових поліоксометалатів Mo та W з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів, є **актуальною** та цікавою як з **теоретичної, так і з практичної точки зору** сучасної хімії координаційних сполук.

Робота виконана у відповідності з тематичним планом науково-дослідних робіт кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»: «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.).

Вибір **об'єктів дослідження, мета та задачі** дослідження сформульовано чітко і відповідно до них вирішувались конкретні завдання, пов'язані з синтезом та вивченням властивостей синтезованих сполук.

Дисертація Пантелеєвої О.С. представляє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованих літературних джерел (124 найменування) та додатків. Матеріали роботи викладено на 145 сторінках друкованого тексту і включають 16 таблиць і 64 рисунки.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані і представлені в дисертаційній роботі Пантелеєвої О.С., підтверджена та забезпечена цілим рядом комплексних заходів при її виконанні. Зокрема, вмiлим підбором використаних методів досліджень, коректністю трактувань отриманих результатів, узгодженням їх з літературними даними, ефективністю розроблених методик синтезу поліоксометалатів Мо та W з органічними катіонами пуринового та піперидинового рядів.

У **вступі** обґрунтовано тему дисертаційної роботи та її актуальність, сформульовано мету, задачі та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Огляд літератури за темою дисертації, наведений у **першому розділі**, відображає сучасний стан проблеми, що вивчається автором. Наведено загальні характеристики поліоксометалатів Мо і W та алкалоїдів пуринового та піперидинового рядів. Проаналізовано дані стосовно існуючих методів синтезу орґано-неорґанічних гібридних сполук на основі поліоксоаніонів та катіонів алкалоїдів, розглянуто можливості застосування даних сполук у науково-технічних галузях. Спираючись на аналіз наукових джерел, автором зроблено висновки, позначено коло невирішених проблем і обґрунтовано напрямок досліджень дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведено перелік вихідних речовин, використаних у роботі; методики синтезу сполук поліоксометалатів Мо та W з похідними пурину і піперидину та перелік сучасних фізико-хімічних методів дослідження для встановлення будови та властивостей синтезованих сполук.

Третій розділ присвячено дослідженню синтезованих сполук алкалоїдів пуринового ряду (кофеїн, теofilін, теобромін) з ПОМ, встановленню їх складу та будови. Методом УФ-спектроскопії доведено утворення індивідуальних комплексів вище перерахованих органічних катіонів (ОК) з ПОМ Мо і W та оцінено їх якісний склад. Кількісний склад сполук (співвідношення реагуючих компонентів) встановлено електрохімічними методами (амперметрія, іонометрія, кондуктометрія). Показано, що при взаємодії ОК з ПОМ утворюються комплекси загальної формули $(\text{Alk.p.})_3(\text{GA})\text{M}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (GA(гетероатом)=P,Si) зі співвідношенням $\text{Alk.p.}^{1+} : \text{PMO}_{40}^{3-} = 3:1$, $\text{Alk.p.}^{1+} : \text{SiMO}_{40}^{3-} = 4:1$. Встановлено, що катіон має заряд +1. Співвідношення аніонної та катіонної часток у комплексах додатково підтверджено вимірюванням молярної електропровідності та доведено, що, не залежно від розчинника, встановлене співвідношення реагуючих складових зберігається.

Методами ІЧ-спектроскопії та ДТА вивчено будову отриманих сполук та їх термічну поведінку. Показано, що всі синтезовані сполуки мають дуже схожі ІЧ-спектри, що свідчить про однотипність їх будови. Встановлено кількість некоординованих молекул сольвенту (води або етанолу), що входять у склад

комплексів: для пуринових похідних з ПОМ, в яких гетероатомом є Р, кількість молекул H_2O відповідає 6, а молекул спирту -1,5, в той час як сполуки $(\text{NAlk.p.})_4[\text{SiM}_{12}\text{O}_{40}]$ кристалізуються з 3 молекулами води. При цьому показано, що ГПА з центральним атомом Р є більш стійкими ніж однотипні з ним ПОМ, де центральним атомом є Si.

У *четвертому розділі* наведені результати рентгеноструктурних досліджень 7 нових ПОМ з похідними пурину, а саме: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Показано, що у кристалічних структурах поліоксометалатів кофеїні реалізується особливий спосіб супрамолекулярних зв'язків компонентів за рахунок аніон- π взаємодій з аксіальних боків гетероароматичної системи. Для супрамолекулярного синтезу аніон- π зв'язаних структур кофеїній-катиони є найбільш придатним будівельним блоком. Зменшення кількості метильних груп в структурах інших пуринових основ, таких як теобромін, має подвійний деструктивний ефект – збільшення схильності до водневих зв'язків та послаблення аксіальних взаємодій. У кристалічних структурах катиони пуринів зберігають здатність до самоасоціації. Утворення димерів пуринів відбувається за рахунок π/π та $\text{CH}\cdots\text{O}$ взаємодій. При цьому, димери катионів пуринів здатні виступати містками між ПОМ поліедами і підтримувати супрамолекулярну зв'язність, що подовжується від аніон- π -аніон до аніон- π/π -аніон.

У *п'ятому розділі* наведено результати досліджень стосовно взаємодії гетерополіаніонів з кофеїнієм (теобромінієм) зі штучними радикалами 1,3,5-трифенілвердазилем (ТФВ) та дифенілпікрілгідразилом (ДФПГ). Показано, що незалежно від природи метала, синтезовані сполуки мають майже однаковий вплив на обрані радикали: спочатку відбувається гальмування їх дії, а потім їх повне руйнування. Але відмічено, що більш швидка руйнація як ТФВ, так і ДФПГ відбувається під дією полімолібдатів. Відмічено, що комплекси ПОМ з алкалоїдами є значно активнішими, ніж їх складові, що автор пояснює синергетичним ефектом, тобто сумарним впливом катіонної та аніонної частини сполук.

Шостий розділ присвячений синтезу та дослідженню сполуки гетерополіаніону 12-молібдофосфорної гетерополікислоти з катионом пахікарпіну (Pah^{1+}). Методами ЕСП, амперметрії та іонометрії встановлено, що у синтезованому комплексі співвідношення $\text{Pah}^{1+} : \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} = 3:1$.

На основі розробленого та сконструйовано автором іонселективного електроду (ІСЕ) на пахікарпін гідрогенїодид запропоновано методику іонометричного визначення відсоткового вмісту пахікарпіну в субстанції та водних екстрактах коренів та насіння люпіну, яка характеризується чутливістю (діапазон концентрацій 10^{-2} - 10^{-5}M), селективністю, експресністю (10-12 хв.), простотою у виконанні та доброю відтворюваністю результатів.

Загалом, проведені дослідження, які були виконані детально та методологічно вірно, дозволили авторові зробити ряд цікавих висновків та узагальнень, щоб було б неможливим без використання сучасних фізико-

хімічних методів аналізу (РСА, ІЧ- та УФ-спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, ДТА та ізотермічні витримки, амперо- та іонометрія та ін.). Це забезпечило достовірність наукових результатів дисертаційної роботи. Проведений на високому професійному рівні аналіз даних РСА монокристалічних комплексів ПОМ з алкалоїдами пуринового ряду дало змогу Пантелеєвій О.С. встановити будову 7 нових координаційних сполук. Встановлені закономірності будови означених комплексів (утворення особливого способу супрамолекулярних зв'язків компонентів за рахунок аніон- π взаємодій з аксіальних боків гетероароматичної системи, здатність катіонів пуринів до самоасоціації, утворення димерів за рахунок π/π та $\text{C}\text{H}\cdots\text{O}$ взаємодій та місткової функції катіонів між ПОМ поліедрами та ін.) мають важливе значення для розуміння нековалентних взаємодій у супрамолекулярних системах та встановлення взаємозв'язку будови та умов синтезу нових складних та важливих для різних сфер хімії супрамолекул. Автором розроблено методи синтезу та виділено в індивідуальному стані 16 нових сполук поліоксометалатів Mo і W з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів та досліджено їх фізико-хімічні властивості, показана їх антирадикальна дія. Все вище наведене обумовлюють *наукову новизну* виконаного Пантелеєвою О.С. фундаментального дослідження.

Практичне значення результатів роботи Пантелеєвої О.С. визначається тим, що удосконалені методи синтезу можуть бути використані для подальшого цілеспрямованого синтезу поліоксометалатів Mo та W з органічними катіонами інших груп алкалоїдів. Розроблена методика визначення пахікарпіну на основі сконструйованого ІСЕ в подальшому може бути використана для визначення нітрогенвмісних біологічно активних речовин в різних галузях промисловості (аграрна, харчова, фармацевтична та ін.). Спосіб визначення пахікарпіну захищено 2 патентами України на корисну модель. Виявлені антирадикальні властивості синтезованих сполук відкривають перспективу їх використання у біомедицині як прекурсорів препаратів пригнічення вільних радикалів.

Враховую, що експериментальна частина дисертації та інтерпретація отриманих результатів повністю розкривають ціль та задачі, які були поставлені перед дисертантом. Основні результати роботи опубліковано у 6 статтях у наукових журналах, 5 з яких індексуються та реферуються міжнародними наукометричними базами Scopus та Web of Science, 7 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Автореферат та наукові публікації повністю відображають зміст дисертаційної роботи. Загальна характеристика роботи, висновки в дисертації та авторефераті тотожні.

По дисертаційній роботі виникли деякі питання та зауваження:

1. На мій погляд, мета роботи сформульована не дуже вдало, оскільки в ній не відображається практична направленість роботи, а саме дослідження біохімічних властивостей синтезованих сполук.

2. У літературному огляді бажано було б сконцентрувати увагу на металвмісних сполуках алкалоїдів, привести їх будову та властивості, визначити фактори, що впливають на спосіб зв'язування металів з донорними групами

пуринів і т.д. Чи відомі такі сполуки? Чи простежується в них зв'язок: структура → властивість? На жаль, в дисертації цьому питанню не приділено уваги.

3. У літературному огляді забагато уваги приділено характеристикам цілого ряду алкалоїдів. І не тільки тим, які в подальшому використані у роботі, а й тим, які жодного відношення до роботи не мають. Слід відзначити, що більшість відомостей в цьому питанні носять довідковий характер. Увагу дисертанта варто було б зосередити на існуючих методах синтезу ПОМ (самозбірка, гідротермальний або метод будівельних блоків) та оптимальних умовах (рН, співвідношення компонентів, температури, часу) синтезу для одержання сполук певного складу, розглянути структурні типи поліоксометалатів та типові гібридні сполуки на їх основі.

4. При описі методик синтезу сполук ПОМ з катіонами алкалоїдів (розділ 2) автор не вказує значення рН, при якому проводився синтез, хоча від кислотності розчинів залежить форма ПОМ-аніонів (гепта-, гекса-, окта-), від якої залежить будова кінцевого продукту. Крім того, в цьому ж розділі сказано, що синтез проводили за удосконаленою методикою, але не зосереджено уваги в чому полягає вдосконалення.

5. Не зовсім зрозуміло як заданими УФ-спектроскопії (рис.3.4) встановлено утворення сполук алкалоїдів з ПОМ. Адже положення максимуму поглинання основної смуги для катіону алкалоїду не змінюється (272 нм), змінюється лише інтенсивність. Останнє може бути обумовлено зменшенням концентрації $Alk.p.$, або розбавленням розчинів при введенні ПОМ. І уж зовсім не зрозуміло, чому $C_{ПОМ} = C_{Alk.p.} = 10^{-5} M$, а $C_{Синтез. сполуки.} = 5 \cdot 10^{-6} M$? Як визначали останню?

6. За допомогою ІЧ-спектрів не можна встановити склад сполук, як пише автор (стор. 4, 69). За даними ІЧС можна визначити спосіб координації або спосіб зв'язування металів з функціональними групами алкалоїдів. Також за даними ІЧС не можна встановити аніон-π або кулонівські взаємодії (стор.71).

7. При визначенні гідратного (сольватного) складу синтезованих сполук за методом ДТА у табл. 3.5; 3.6 необхідно було б привести порівняння експериментально визначеної втрати маси в певному температурному діапазоні з теоретично розрахованою. Тоді б експериментальні результати були б більш достовірними. Крім того, слід було провести порівняння термічної поведінки сполук ПОМ з гетероатомом Р та Si. Інакше висновок 3 до розділу 3 не є обґрунтованим.

8. Чому саме проведено дослідження синтезованих сполук на антирадикальну дію? Адже автор на стор.108 відмічає, що деякі ПОМ (наприклад $H_3PM^{IV}_{12}O_{40}$) виявляють протипухлинну активність. З дією яких вже відомих препаратів проводилось порівняння дії синтезованих комплексів на штучні радикали ТФВ таДФПГ, який ефект (кращий чи гірший) проявляють синтезовані сполуки?

9. На жаль в дисертації є граматичні похибки, описки та невдалі фрази (стор.3, 4, 5, 30, 41, 43, 51, 57, 60, 62, 63, 70, 123 та ін.). Некоректним є позначення металу символом «Me» (стор.3, 62, 70 та ін.), яким позначається метил. Для позначення металу загально прийнятим є символ «M». На шкалі

абсцис на рис. 3.7 треба вказати рС, а не С, на графіку 4, рис. 5.4. не позначені цифрові значення Е.

Зроблені зауваження ніяким чином не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертація Пантелеєвої О.С. є завершеною науково-дослідною роботою і містить нові цікаві науково обґрунтовані результати.

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Пантелеєвої О.С. **«Синтез, будова та властивості сполук поліоксометалатних аніонів Мо та W з похідними пуринового та піперидинового рядів»** за актуальністю теми, обсягом одержаного експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків та значущістю одержаних результатів відповідає п. п. 9, 11, 12, 13 до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., №943 від 20.11.2019 р., №607 від 1.07.2020 р.), а її автор **ПАНТЕЛЕЄВА Ольга Сергіївна** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В.І.Вернадського НАН України

доктор хімічних наук, ст.н.с.

О.К. Трунова

Підпис зав. відділу ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України доктора хім.наук, ст. н .с. Трунової О.К. засвідчую

Вчений секретар ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України

Кандидат хімічних наук

Л.С. Лисюк.

