

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мандзія Тараса Васильовича «Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідразидами арилкарбонових кислот», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки. Як відомо, комплекси перехідних металів – класичні об'єкти досліджень координаційної хімії з часів А. Вернера, продовжують залишатися у фокусі уваги фахівців завдяки широким можливостям створення на основі цих речовин функціональних матеріалів різного призначення. Зокрема, відомі приклади лікарських препаратів на основі комплексів 3d-металів з біологічно активними органічними лігандами; активно вивчаються нові напрямки застосування сполук зазначеного типу в медичній практиці. До числа лігандних систем, що представляють інтерес як компоненти лікарських агентів, відносяться гідразиди ароматичних карбонових кислот – N-, O-донорні органічні основи з широким спектром фармакологічної активності. В свою чергу, комплекси карбоксилатів 3d-металів з гідразидами карбонових кислот завдяки специфічним ефектам катіонів металів і лігандів можуть оптимально змінювати свою фізіологічну активність, проте інформація про такий тип координаційних сполук та їх функціональні властивості майже відсутня. Тому тема дисертаційної роботи Мандзія Т.В., яку присвячено розробці методів синтезу, встановленню будови, властивостей і можливих областей практичного використання комплексів карбоксилатів кобальту(II), нікелю(II), купрум(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот, є безумовно актуальною.

Дисертаційна робота Мандзія Т.В. є фрагментом наукових досліджень кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова у рамках держбюджетних НДР: «Дослідження будови та каталітичної здатності в редокс-реакціях координаційних сполук перехідних металів з ацидолігандами та кисень- і сірковмісними похідними гідразину» (№ ДР 0110U001838, 2010-2014 рр.), «Синтез та будова координаційних сполук карбоксилатів 3d-металів з гідразидами карбонових та тіокарбамінових кислот» (№ ДР 0114U002488, 2014-2016 рр.). Дисертант був співвиконавцем вказаних НДР.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Аналіз матеріалів дисертації Мандзія Т.В. показує, що всі представлені розділи досліджень виконано на високому професійному рівні. Наукові положення і висновки дисертації щодо складу, будови, особливостей термохімічних перетворень та біологічної активності синтезованих комплексів 3d-металів є достовірними і обґрунтованими завдяки використанню сукупності результатів незалежних фізико-хімічних (структурних, спектральних, термохімічних, магнетохімічних)



і мікробіологічних методів аналізу, попередньому критичному обговоренню основних результатів роботи на науково-практичних конференціях.

Перелік і порядок розв'язання поставлених завдань логічний і достатній для досягнення поставленої мети. Дисертаційну роботу викладено кваліфіковано, усі сформульовані у дисертації висновки і наукові положення базуються на результатах власних експериментальних досліджень і літературних даних, є логічними та витікають з отриманих результатів. Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна результатів роботи Мандзія Т.В. не викликає сумнівів. Серед важливих нових результатів досліджень відзначимо наступні:

- синтез 51 нового комплексу Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з гідрозидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот з аніонами валеріанової, бензойної, маленової, о-фталевої, саліцилової, 5-сульфосаліцилової кислот;
- встановлення кристалічної будови 8 комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) методом РСА, висновки про імовірну геометрію координаційних вузлів і характер координації O- і N-, O-донорних лігандів в 43 комплексах;
- виявлення факторів, що визначають відносну стійкість синтезованих комплексів 3d-металів;
- виявлення антибактеріальної і фунгіцидної активності комплексів Co^{2+} та Ni^{2+} з бензгідрозидом, встановлення взаємозв'язку між складом (природою центрального іона метала) і біологічної активністю комплексів.

Теоретичне та практичне значення результатів дослідження. Практичне значення результатів роботи полягає у запропонованих методиках синтезу комплексів карбоксилатів 3d-металів з гідрозидами арилкарбонових кислот, які можуть бути використані в подальших синтетичних дослідженнях комплексів аналогічних типів. Практичне значення мають також дані РСА для низки комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), які поповнили Кембриджський банк структурних даних. Отримані результати впровадженні у навчальний процес кафедри неорганічної хімії та хімічної екології ОНУ імені І.І. Мечникова. Теоретичне значення мають деякі встановлені закономірності координації N,O-амбідентних гідрозидів ароматичних карбонових кислот з карбоксилатами 3d-металів.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 21 наукову працю, в тому числі 12 статей в наукових фахових виданнях (з них 10 – в журналах РАН, англійські версії яких індексуються в базі даних «Scopus»), 9 тез доповідей на наукових національних і міжнародних конференціях, включаючи 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (м. Нижній Новгород, 2017). Зазначені публікації автора в періодичних виданнях із достатньою повнотою відображають зміст роботи.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому. Дисертаційну роботу побудовано традиційно, вона складається з вступу, огляду літератури, семи розділів експериментальної частини, загальних висновків, списку літературних джерел, додатків. Загальний об'єм дисертаційної роботи складає 208 сторінок. Роботу ілюстровано 21 рисунком та 59 таблицями. Перелік використаних літературних джерел містить 163 найменування.

Розділ 1 «Літературний огляд» містить аналіз літературних джерел, які відносяться до властивостей гідрозидів як лігандів в комплексах 3d-металів, характеру координації монокарбоксилатів, дикарбоксилатів, саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами, результатів досліджень біологічної активності таких комплексів.

Розділ 2 «Експериментальні методи» містить характеристики вихідних сполук, опис використаних спектральних і структурних методів досліджень, відповідної апаратури, характеристики мікробіологічних експериментів.

Розділи 3-6 включають умови синтезу та результати фізико-хімічної ідентифікації комплексів карбоксилатів, саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з гідрозидами арилкарбонових кислот. Синтез комплексів здійснювали шляхом взаємодії карбоксилатів (саліцилатів, сульфосаліцилатів) відповідних 3d-металів з водними розчинами гідрозидів. Продукти взаємодії ідентифікували методами ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії, термогравіметрії; кристалічні структури 8 комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) встановлені об'єктивно методом РСА. Координаційні поліедри комплексів, в залежності від природи 3d-метала, числа і природи лігандів першої сфери – викривлений октаедр MN_3O_3 , MNO_5 , MN_2O_4 , тетраедр або квадрат MN_2O_2 , MNO_3 , MO_4 . Комплекси саліцилатів і сульфосаліцилатів з фенілацетгідрозидом проявляють люмінесценцію при збудженні в УФ області спектру з блакитним кольором емісії, причому найбільш інтенсивну люмінесценцію мають комплекси Zn(II). Для підтвердження ступеня окислення +2 в комплексах Cu був використаний метод ЕПР, а також дані магнетохімічних досліджень, які підтвердили зроблені висновки.

Розділ 7 «Вивчення біологічної активності комплексів карбоксилатів 3d-металів з бензгідрозидом» присвячено обговоренню результатів дослідження антибактеріальної і фунгіцидної активності восьми комплексів Co(II) і Ni(II); в якості тест-об'єктів використовували 7 штамів бактерій та дріжджоподібних грибів. Встановлено, що комплекси Co(II) активніші, ніж комплекси Ni(II), при цьому фунгіцидні властивості виражені сильніше, ніж антибактеріальні.

За текстом дисертації і автореферату є такі зауваження:

1. Обговорення особливостей стереохімії комплексів 3d-металів в розділі літературного огляду було б більш інформативним і наочним, якби текст супроводжувався рисунками деяких структур комплексів.
2. В підрозділі 2.1 «Експериментальні методи» не вказані марка СNH-аналізатора; маси наважок комплексів, взятих для термічного аналізу; в підрозділі 2.2 не наведено посилання на відповідні літературні джерела.

3. Навряд чи, слідуючи автору, за критерієм входження молекул води до складу валератних комплексів $[\text{Co}(\text{Inh})_3](\text{Val})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Inh})_2](\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Val})_2$ можна судити про те, що валератні аніони зв'язані з металами менш міцно в порівнянні з бензоатними аніонами в складі безводних комплексів типу $[\text{Ni}(\text{Inh})(\text{Benz})_2]$, тобто «...молекули води успішніше конкурують за місця у складі комплексних сполук з валерат-аніонами, ніж з бензоат-аніонами» (стор. 68). Це порівняння не цілком коректно: в перших двох валератних комплексах валерат-аніони і молекули води формують зовнішню сферу (конкуренція відсутня), і лише в останньому випадку молекула води входить у внутрішню сферу.
4. Не зрозуміло, чому автор при аналізі даних ІЧ-спектрів комплексів обмежився ідентифікацією коливань лігандів і виключив з розгляду коливання метал-нітроген і метал-оксиген.
5. Фраза «всі атоми водню об'єднані розгалуженою сіткою водневих зв'язків» (мова йде про структуру комплексу $[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, стор. 61) не відповідає дійсності: в Н-зв'язках беруть участь атоми водню лише NH_2 -, NH -груп та молекул води.
6. Автор в текстах дисертації і автореферату ніяк не коментує вибір в якості об'єктів мікробіологічних досліджень комплексів $\text{Co}(\text{II})$ та $\text{Ni}(\text{II})$ з бензгідразидом і різними аніонами.
7. Результати дослідження фунгіцидної і антибактеріальної активності комплексів $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Ni}(\text{II})$ (розділ 7) при відсутності порівняльних даних для відповідних референт-препаратів не дозволяють оцінити перспективи їх подальшого вивчення як потенційних лікарських засобів. Тому твердження «Синтезовані координаційні сполуки можуть знайти застосування як антибактеріальні та фунгіцидні агенти» (розділ «Практичне значення одержаних результатів», стор. 19) є занадто оптимістичним.
8. З огляду на високу схильність гідразидних лігандів до окиснення, більш інформативна картина про процеси термолізу комплексів могла бути отримана при використанні атмосфери нітрогену або аргону. В таблицях з даними термогравіметрії (табл. 4.1.6, 5.2.3) відсутні значення розрахованих величин втрати маси зразків, що ускладнює аналіз результатів (зокрема, процесів дегідратації).
9. По тексту дисертації неодноразово згадується роль Н-зв'язків у формуванні структур досліджуваних комплексів (стор. 55, 59, 61, 74, 77, 79, 81, 103, 104, 106, 165), проте будь-яких спроб аналізу геометрії і міцності Н-зв'язків, їх впливу на структуру комплексів зроблено не було.

Слід зазначити, що зроблені зауваження не є принциповими і суттєво не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Мандзія Т.В. Поставлені автором мета та задачі дисертаційного дослідження виконані у повній мірі. Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Методики синтезу комплексів карбоксилатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з гідразидними лігандами, отримані спектральні, структурні і термохімічні характеристики комплексів можуть бути використані у подальших власних дослідженнях та дослідженнях наукових груп, які працюють в галузі координаційної хімії комплексів 3d-металів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення. Таким чином, дисертаційна робота Мандзія Т.В. є закінченим дослідженням з суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів і добре обґрунтованими висновками. З урахуванням цього вважаю, що дисертація Мандзія Т.В. відповідає усім вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно з п. 11 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри фармацевтичної хімії
Одеського національного медичного університету,
доктор хімічних наук, професор



Підпис В.О. Гельмбольдт

