

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу ЛАГУТИ ОЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬОВИЧА на тему «МІДЬОРГАНІЧНІ ДИСПЕРСІЇ НА ОСНОВІ π -КОМПЛЕКСІВ. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

Ступінь актуальності обраної теми

Дисертаційну роботу присвячено синтезу мідьвмісних композитів на основі малеїнатних комплексів Cu^+ , дослідженню їх будови, а також фізикохімічних та бактерицидних властивостей. Неконтрольоване та, у багатьох випадках, необґрунтоване застосування антибіотиків населенням призвело до формування стійких до їхньої дії мікроорганізмів. Так, останнім часом *Staphylococcus aureus* став одним із провідних збудників післяопераційних гнійних ранових ускладнень у травматології та ортопедії, таких, як остеомієліт, абсцес, флегмона. Це спонукає дослідників до пошуку нових антимікробних засобів, альтернативних антибіотикам. Аналіз літературних джерел вказує на те, що основною групою речовин, які пропонуються у якості антимікробних препаратів, є комплекси іонів 3d-металів. Серед 3d-металів найбільшу хімічну інертність має мідь. Однак в нанодисперсному стані вона виявляє яскраво виражену біологічну активність, у тому числі бактеріостатичну та бактерицидну дію. Додатковим показником актуальності теми дисертації є включення роботи до планів науково-дослідних робіт кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Ступінь обґрунтованості наукових досліджень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Наукові положення та висновки, що зазначені в дисертаційній роботі, не викликають зауважень. Очевидно, що центральним питанням роботи є питання про будову отриманих сполук. Цю проблему втор вирішує, використовуючи декілька підходів. Це – комплексонометричне титрування, термічний аналіз, енергодисперсійна спектроскопія, рентенофазовий аналіз, та

квантово-хімічні розрахунки. Достовірність результатів роботи підтверджена їх апробацією шляхом представлення доповідей та їх обговорення на наукових конференціях.

Наукова новизна отриманих результатів

У представленій роботі вперше: – встановлено, що при синтезі мідьвмісних композитів шляхом часткового хімічного відновлення малеїнатних комплексів Cu^+ , утворюється суміш моноядерних π -комплексів $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ з різноманітними біядерними π -комплексами $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

– виявлено два типи термодинамічно стійких біядерних π -комплексів $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$: каркасний, в якому і іони Cu^+ і атоми Cu^0 утворюють пзв'язки з sp^2 -гібридизованими атомами Карбону вінільного фрагменту малеїнат-іону і лінійний, в якому гідратовані атоми міді утворюють σ -зв'язок з карбоксильною групою.

Повнота викладення основних положень дисертації в наукових фахових виданнях

Результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано у 10 наукових працях (з них 3 статті у науковому фаховому журналі категорії А – «Journal of Chemistry and Technologies», що реферується у наукометричній базі Scopus, 7 тезах доповідей та матеріалах конференцій).. Наведені в роботі публікації є ідентичними основним положенням дисертації.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому

Робота представлена на 107 сторінках, містить 40 рисунків та 3 таблиць, складається зі вступу та трьох розділів: літературного огляду, методики досліджень, експериментального розділу, висновків, переліку посилань, що містить 105 найменувань та трьох додатків.

Дискусійні положення дисертації та зауваження щодо її змісту

Перший розділ дисертації є літературний огляд, автором виконано чималу роботу по обґрунтуванню свого дослідження. Огляд складається з чотирьох розділів, в першому описуються методи синтезу π -комплексів Купруму, в другому розглядається будова тих самих комплексів, в третьому – обговорюються різні властивості π -комплексів Купруму. Четвертий розділ присвячено постановці задач для подальших досліджень.

Розглянуто, та порівняно електрохімічні та хімічні методи відновлення Купруму, порівняні методи, в яких в якості вихідної сполуки використовуються різні солі Купруму. Обґрунтовано принципову можливість синтезу саме малеїнатних комплексів. Наведено ряд комплексних сполук Купруму з лігандами різного типу, ряд сполук описано за допомогою методу РСА. Цікавим є той факт, що принаймні в наведених прикладах відсутня координація атому Купруму з кратними зв'язками. Лише у випадку алілтіадіазольного похідного наявна координація з екзоциклічним подвійним зв'язком. Показано, що, як металічний Купрум (наночастинки) так її похідні можуть широко використовуватися як не лише антисептичні а також і хіміотерапевтичні препарати.

Спираючись на ці дані були сформульовані наступні завдання:

- Підібрати безпечний, нетоксичний ліганд
- Для підвищення біоактивності препарату застосувати композитну суміш комплексу з нанодисперсією міді

В другому розділі описані методи та методики, які використовувались під час виконання роботи. Оптимізовано синтезу металоорганічні дисперсії, вираховані співвідношення реагентів, наведено методику синтезу дисперсій. Як можна зрозуміти з викладеного матеріалу, автор пропонує отримувати деяку комплексну сполуку, що утворюється при взаємодії мідних солей з малеїною кислотою і надалі проводити відновлення міді за допомогою цинкового пилю. Наведені дані про фізико-хімічні та хімічні методи, які використовувалися для отримання інформації що до будови отриманих зразків. Окремо описані особливості використання квантово-хімічних розрахункових методів які застосовувалися що до отриманих сполук. Також приведені методики мікробіологічних досліджень отриманих порошків.

В третьому розділі обговорено отримані експериментальні результати.

За для встановлення будови отриманих сполук автор використовує цілу групу методів, це і комплексонометричне титрування, розрахунки виходів продуктів реакції, термографічний аналіз (деріватографія), квантово-хімічні розрахунки, елементний точковий мікроаналіз та рентгенофазовий аналіз.

Автор обговорює різні варіанти будови отриманих комплексів, головною тематикою цього обговорення є питання про наявність металічного Cu^0 .

Принципових зауважень щодо змісту і оформлення дисертаційної роботи, а також щодо отриманих результатів немає. В процесі рецензування знайдено деякі недоліки, які не впливають на позитивну оцінку роботи в цілому. Наприклад, заважає сприйняттю матеріалу формульне відображення комплексних сполук. позначення лігандів в тексті змінюється не завжди «розшифровується». Для деяких сполук автор навіть приводить структури, сформовані, як результати розрахункових методів, але в тексті відсутні спроби саме відтворити структурну формулу комплексу, або його елементів, це дійсно заважає сприйняттю матеріалу.

В порядку наукової дискусії прошу дисертанта відповісти на наступні питання:

На початку третього розділу автор стверджує, що:

- Квантово-хімічний аналіз взаємодії продуктів відновлення іонів Cu^{2+} з ненасиченими органічними кислотами показав [81, 82], що і іони Cu^+ і атоми Cu^0 здатні утворювати термодинамічно стійкі комплекси, в яких центральний атом пов'язаний з лігандами не тільки σ -зв'язками, але і π -зв'язками.

Далі, за допомогою методу комплексонометричного титрування автор приходить до наступного висновку:

- Тобто отримані результати однозначно вказують на те, що атомарна мідь в осаді знаходиться не у вигляді π -комплексу, а є індивідуальною речовиною.

Таким чином, стає незрозумілим, стан катіонізованого Купруму в сполуках отриманих автором.

Автор стверджує, що склад отриманих дисперсій змінюється в залежності від мольного співвідношення реагентів $\text{Zn} : \text{Cu}^{2+}$. При цьому максимальне співвідношення $\text{Zn} : \text{Cu}^{2+}$ складає 1 : 1, чому не використовувався надлишок відновлюючого реагенту?

В роботі постійно фокусується увага на здатності Купруму утворювати π -комплекси з подвійним зв'язком в малеїновій кислоті. Але не обговорюється координація, наприклад катіону Купруму з атомом Оксигену карбоксильної

групи. Результати розрахункових даних показують, що така координація має місце.

Загальна оцінка дисертаційної роботи та її відповідність встановленим вимогам

Згідно оцінки змісту дисертаційної роботи, аналізу опублікованих робіт аспіранта, вважаю, що дисертаційна робота Лагути Олександра Васильовича «МІДЬОРГАНІЧНІ ДИСПЕРСІЇ НА ОСНОВІ π -КОМПЛЕКСІВ. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ» представлена на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» є самостійною завершеною науковою працею, що містить сучасні наукові положення, що підтверджуються отриманими результатами. За обсягом виконаних досліджень, рівнем їх методичного виконання, науковою новизною результатів, повнотою публікацій матеріалів дослідження та їх апробації, дисертаційне дослідження відповідає положенню Постанови Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 «про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» та «про внесення змін до деяких постанов Кабінету міністрів України № 502 від 19 травня 2023 року, а її автор, **Лагута Олександр Васильович**, є кваліфікованим фахівцем і заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

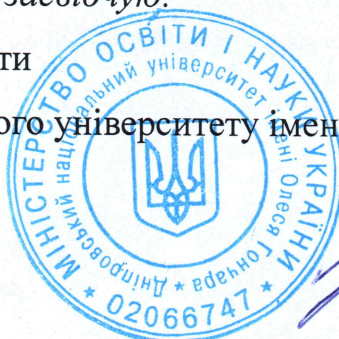
Доцент кафедри фізичної органічної та неорганічної хімії
Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара
канд. хім.наук, доцент


Андрій АНІЩЕНКО

Підпис доц. Аніщенко А.О. засвідчую:

Проректор з наукової роботи
Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара

канд. біол.наук, доцент




ОлегМАРЕНКОВ