

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу  
**Бобоева Мухаммадисо Убайдуллоевича**  
на тему: «Процессы образования координационных соединений  
цинка с изолейцином и триптофаном», представленной на  
соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04-физическая химия.

В настоящее время координационная химия интенсивно развивается благодаря использованию большого количества органических и неорганических лигандов для проведения целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования различных металлов, а так же получения соединений с заранее заданными свойствами. Такие исследования позволяют расширить представления о механизме образования комплексов, их строении, свойствах и осуществлять направленный синтез новых комплексов, обладающих уникальными свойствами. Поэтому из года в год резко увеличивается область применения координационных соединений, особенно переходных металлов, в различных областях науки, техники и промышленности, в том числе аграрной. Среди таких соединений особое место занимают комплексы цинка с аминокислотами и их производными, а именно изолейцином и триптофаном.

**Целью настоящей работы** является установление основных закономерностей протекания процессов комплексообразования в системах: цинк(II)–изолейцин (триптофан) - вода, цинк(II)-изолейцин (триптофан) - физиологический раствор в широком интервале температур, определение состава, базисных и термодинамических параметров образующихся координационных соединений и их физиологических свойств.

**На защиту вынесены следующие основные положения:**

- экспериментальные результаты рН-метрического исследования процессов ионизации изолейцина и триптофана при различных концентрациях в интервале температур 293,16÷333,16 К, а также выведенные уравнения зависимости рК кислот от Т, полученные закономерности в водной среде и физиологическом растворе;
- закономерности, выявленные при изучении влияния температуры на рК кислот и термодинамические функции процесса ионизации;
- результаты исследования процессов комплексообразования в системе Zn(II) –изолейцин (триптофан)– Н<sub>2</sub>О (физраствор) при различных температурах и различных концентрационных параметрах методом рН-метрии;
- закономерности, выявленные при изучении влияния температуры на состав, область существования и модельные параметры (устойчивость, максимальные

степени накопления, диаграммы распределения) образующихся координационных соединений. Выведенные уравнения зависимости констант образования комплексов от концентрационных параметров раствора и условий равновесия;

- составленные химические модели процессов образования комплексов цинка в указанных выше системах, которые позволяют быстро и достоверно осуществлять все термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ;
- результаты испытания комплекса цинка с изолейцином на семенах хлопчатника для повышения их посевных качеств.

#### **Научная новизна** диссертационной работы.

• Впервые методом рН-метрии изучены протолитические свойства изолейцина и триптофана в водной среде и физиологическом растворе в широком интервале температур от 293,16 до 333,16 К, рассчитаны значения  $pK_1$ ,  $pK_2$  и термодинамические функции изученных процессов.

• Исследованы процессы образования комплексов цинка с изолейцином в водной среде и физиологическом растворе при температурах 293,16; 303,16; 313,16; 323,16 и 333,16 К с использованием метода рН-метрии, впервые установлены закономерности их протекания, выведены соответствующие уравнения и определены значения их коэффициентов, составы координационных соединений. Выявлено, что повышение температуры не влияет на состав образующихся комплексов, но существенно изменяет их области существования и доминирования, термодинамические параметры.

• Впервые изучены процессы формирования комплексов цинка с триптофаном в водной среде и физиологическом растворе при температурах 293,16; 303,16; 313,16; 323,16 и 333,16 К методом рН-метрии. Установлены закономерности их протекания, выведены соответствующие уравнения, определены составы комплексов, их базисные и термодинамические параметры с использованием компьютерных программ и современных методов статистической обработки.

• Проведены лабораторные испытания комплекса цинка с изолейцином на семенах хлопчатника, выявлены его физиологическое свойство и эффективность их использования для предпосевной обработки семян.

**Практическая значимость** полученных результатов. Аминокислоты изолейцин и триптофан, а также их биологически активные координационные соединения, могут быть использованы как лекарственные препараты в фармакологии, медицине, косметологии, микроудобрения в сельском хозяйстве или в виде биодобавок к кормам животных и птиц. Устойчивые комплексы цинка с указанными аминокислотами могут способствовать адресной доставке лекарств.

Использованный в данной работе принцип моделирования процессов комплексообразования, дает возможность с помощью современного компьютерного обеспечения достоверно определить число, состав, константы устойчивости и степени накопления координационных соединений в любых других системах, содержащих аминокислоту и d-элемент. Готовые модели и их параметры могут быть использованы для определения оптимальных условий стабильных координационных соединений любого состава, дают возможность осуществлять их направленный синтез, и могут быть использованы как справочные данные для термодинамических расчетов.

**Внедрение результатов исследования.** Данные диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета и используются при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем сформулированы цели и задачи исследования, проведены анализ литературных данных по теме, интерпретация и обработка экспериментальных результатов, сформулированы выводы. Все экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии, оформлены в виде публикаций.

**Публикации и апробация результатов диссертационной работы.** По материалам диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 1 монография, 8 научных статей, 4 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Республики Таджикистан, 14 тезисов докладов Международных, Республиканских и университетских конференций.

**Структура и содержание диссертации.** Работа Бобоев М.У. изложена на 125 страницах компьютерного набора, содержит 39 таблицы, 37 рисунок. Она состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 149 наименований и приложение в соответствие с требованиями ГОСТ 7.8-2000. Библиографическая запись. Структура и правила оформления.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи и проблемы исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, защищаемые положения, перечислены научные конференции, на которых прошли апробацию материалы диссертации.

**В первой главе** даётся литературный обзор по теме, рассмотрены физико-химические свойства аминокислот, изолейцина и триптофана, приведены сведения об аминокислотных координационных соединениях «металлов жизни» с указанными лигандами. Описаны комплексообразующие и физиологические, а также рекриационные свойства цинка и изученных лигандов.

**Вторая глава** посвящена протолитическим равновесиям изолейцина и триптофана в воде, физиологическом растворе при 293,16; 303,16; 313,16; 323,16 и 333,16 К изученных методом рН-метрического титрования, данные обработаны по компьютерной программе, рассчитаны численные значения  $pK_1$  и  $pK_2$  в водном и физиологическом растворах. Установлено, что с увеличением температуры происходит снижение  $pK$  как amino-, так и карбоксильных групп в водной среде и физиологическом растворе, что свидетельствует об увеличении степени их ионизации и согласуется с теорией слабых электролитов. Необходимо отметить, что температурный эффект более четко проявляется для аминогрупп.

Увеличение констант ионизации аминокислот при повышении температуры приводит к изменению областей существования каждой её ионной формы область существования катионов и анионов расширяется, а область цвиттер-ионов - сужается. Таким образом, варьируя температуру можно повышать или понижать содержание различных ионных форм аминокислоты в растворе, что важно для практических целей.

Для оценки процессов ионизации аминокислот изучена зависимость констант от температуры. С увеличением температуры происходит снижение  $pK$  карбоксильной- и аминогрупп, что свидетельствует об увеличении степени их ионизации.

**В третьей главе** приводятся результаты исследования процессов комплексообразования в системе Zn (II)-изолейцин – вода методом рН-метрии. В исследованной системе показано образуются координационных соединений следующего состава:  $[Zn(HL)(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$ ;  $[ZnL(H_2O)_3]^+$ ;  $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$ ;  $[Zn(L)(OH)(H_2O)_2]^0$ .

Первые три комплекса содержат цвиттерион изолейцина  $HL^{\pm}$ : ( $[Zn(HL)(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$ ). Это доказано данными исследований протолитических свойств лиганда. Действительно в кислой области рН доминирует цвиттер-ион. Последние три соединения  $[ZnL(H_2O)_3]^+$ ;  $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$ ;  $[Zn(L)(OH)(H_2O)_2]^0$  содержат анион  $L^-$ , что также подтверждено результатами исследований протолитических свойств аминокислот. Установлено, что в изученной системе при повышении температуры от 293,16 до 333,16 К образуются не 6 комплексов как при

293,16 К, а 4 координационных соединения состава:  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ;  $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ;  $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ . Кроме того показано, что все процессы кислотно-основного равновесия смещаются в сторону сильно кислой среды, т.е. ускоряются.

Полученные результаты использованы для определения мольных долей и построения диаграммы распределения комплексов, их мольных долей и максимальных степеней накопления. Установлено, что с повышением температуры координационные соединения становятся менее устойчивыми, а силы отталкивания между базисными частицами внутренней координационной сферы незначительно возрастают.

Проведено исследование процессов формирования комплексов цинка с изолейцином в физиологическом растворе. Установлено, что в системе  $\text{Zn}(\text{II})$ -Ile-0,9 % NaCl также образуются 6 комплексов такого же состава, что и в водной среде, но область образования и доминирования, а также модельные параметры отличаются. Устойчивость координационных соединений цинка с изолейцином в физиологическом растворе имеет особенность, установлено закономерное повышение констант образования от одной ступени к другой, что объясняется возрастанием возможностью образования координационных соединений хелатного типа, которые, как известно, более устойчивы. Наиболее устойчивым комплексом является  $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  ( $\beta_{\text{gslk}} = 9,61 \cdot 10^{18}$ ). Рассчитаны численные значения констант устойчивости комплексов, их степени накопления, построены диаграммы распределения в зависимости от pH среды.

Исследовано влияние температуры, в интервале 293,16÷333,16 К, на процессы образования координационных соединений использованным методом. Установлено, что при 303,16 К формируются 4 комплекса, состав и количество которых с дальнейшим повышением температуры уже не изменяется. Изменяются их модельные параметры: области существования, константы устойчивости и максимальные степени накопления.

Процессы комплексообразования в системе  $\text{Zn}(\text{II})$ -триптофан – вода исследованы, также, методом pH-метрического титрования. Показано, что в системе образуются 4 координационных соединения состава:  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ;  $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ;  $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ , где:  $\text{HL}^\pm$  -цвиттер-ион и  $\text{L}^-$  - анион триптофана. Четвертый, наиболее устойчивый комплекс  $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  образуется в интервале pH 9,90 – 14,00 (область доминирования 8,0 единиц pH), максимальная степень его накопления при pH 13,7 составляет 99,64 %.

Влияние температуры на процессы комплексообразования в системе  $\text{Zn}(\text{II})$ -триптофан –вода исследовано при 293,16; 303,16; 323,16; 333,16 и

333,16 К. С увеличением температуры процессы ускоряются, но при всех условиях образуются те же 4 координационных соединения, состав которых приведен выше. Константы образования комплексных форм рассчитаны с методом итерации теоретической и экспериментальной функций образования Бьеррума.

В физиологическом растворе цинк с триптофаном образует 4 комплекса состава:  $[Zn(HL)(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ;  $[ZnL(H_2O)_3]^+$ ,  $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$ , которые отличаются областью доминирования, устойчивостью и другими модельными параметрами. Второе комплексное соединение существует в физиологическом растворе от 2,30 до 12,00. Максимальная его степень накопления в этой среде составляет 100 % при pH 7,2. Из четырех образующихся комплексов, наиболее устойчивым комплексом является частица состава  $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$  ( $\beta_{\text{gslk}} = 9,63 \cdot 10^{22}$ ), тогда как соединение  $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^+$  ( $\beta_{\text{gslk}} = 7,30 \cdot 10^{14}$ ) менее устойчиво, хотя и доминирует в очень большом интервале pH от 0,8 до 6,5 (более 5,7 единиц pH).

В исследуемой системе процессы образования координационных соединений изучены и в интервале температур 323,16 и 333,16 К. При указанных температурах образуются те же четыре комплекса. Повышение температуры эксперимента не влияет на состав образующихся комплексов цинка, но при этом изменяются их базисные параметры, т.е. области существования, константы устойчивости и максимальные степени накопления.

**Глава IV.** В этой главе приведены результаты лабораторных испытаний изолейцина и его комплекса с цинком на семенах хлопчатника. Соединения использованы для предпосевного замачивания семян хлопчатника сорта «108 –Ф». Лабораторные опыты проведены в четырехкратной повторности в соответствии с ГОСТами 21820.0-76 и 21820.4-76. Определены «Энергия прорастания семян» – процент нормально проросших семян за 72 часа, а также их всхожесть – их способность формировать нормальные проростки за определенный срок при оптимальных условиях проращивания. Наибольшее отклонение отмечено по энергии прорастания (от 14 до 16 %) от контрольного варианта в 3 варианте, где при замочке семян используется раствор комплекса цинка с изолейцином. Установлено, что при этом, всхожесть семян повышается на 11 %, а также увеличиваются вес корня, проростков, длина корня и проростков, что является гарантом получения высокого урожая хлопка-сырца с лучшими техническими показателями волокна.

Считаю, что содержание диссертационной работы «Процессы образования координационных соединений цинка с изолейцином и триптофаном»; соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия:

п. 2. экспериментальное определение термодинамических свойств веществ (расчет термодинамических функций простых и сложных систем, глава 2 и 3 диссертационной работы, где изложены результаты расчета термодинамических констант ионизации аминокислот – изолейцина и триптофана в политермических условиях; значения термодинамических функций процессов образования комплексов цинка(II) с изолейцином и триптофаном в водной среде и физиологическом растворе в интервале температур 293,16-333,16 К);

п. 4. теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия (глава 2 диссертационной работы с данными по ионизации изолейцина и триптофана в водной среде и физиологическом растворе при пяти указанных выше температурах на частицы: катионы, цвиттер ионы и анионы, их сосуществование и доминирование при процессах комплексообразования, глава 3 работы, межчастичные взаимодействия ионов цинка с оставшимися базисными частицами систем цинк (II) – изолейцин (триптофан) – вода, цинк (II) – изолейцин (триптофан) – физиологический раствор при пяти температурах и формирование комплексов различного состава;

п. 5. изучение физико-химических свойств систем в условиях высоких температур, глава 2 и 3 диссертационной работы, где приведены рассчитанные физико-химические параметры (константы ионизации кислот, образования комплексов, максимальные степени накопления координационных соединений, мольные доли ионов кислот, их области доминирования) в интервале температур 293,16-333,16 К;

п. 7. механизмы сложных химических процессов, глава 3 работы с результатами обоснования ступенчатого и последовательного механизма образования комплексов в двух исследованных системах;

п. 10. Связь реакционной способности реагентов с их условиями осуществления химической реакции, глава 3 диссертационной работы с результатами, показывающими взаимосвязь устойчивости комплексов и реакционной способности базисных частиц от условий эксперимента: pH среды, температуры, концентрационных параметров и ионной силы растворов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Бобоева М.У. является законченным научным исследованием. Соискателем выполнен большой объем экспериментальной и расчетной работ. Однако, при чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания:

1. В диссертации достаточно подробно описаны термодинамические функции процессов протолитической диссоциации аминокислот, но в автореферате таких данных по триптофану нет. Почему?
2. Почему в случае изолейцина при 293,16 К цинк образует 6 координационных соединений, а с триптофаном всего 4 ?
3. Почему при повышении температуры в системе Zn (II)-изолейцин – вода уменьшается количество формирующихся комплексов от 6 до 4, а в системе Zn (II)- триптофаном – вода нет, при всех температурах образуется 4 координационных соединения?
4. Текст диссертации и автореферата содержат некоторые грамматические и технические ошибки.

Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общую, весьма положительную оценку диссертационной работы. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения в основном обоснованы. Работа базируется на достаточном объеме экспериментальных данных, написана она хорошо, в целом грамотно.

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Бобоева Мухаммадисо Убайдуллоевича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области физической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования переходных металлов, в фундаментальные основы физической и координационной химии.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал, его теоретический анализ, обоснованные закономерности изменения физико-химических свойств и общих научных положений, дают основание утверждать, что диссертационная работа Бобоева Мухаммадисо Убайдуллоевича на тему: «Процессы образования координационных соединений цинка с изолейцином и триптофаном», отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней,



утверждённого Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016 г. №505 к кандидатским диссертациям, а её автор Бобоев Мухаммадисо Убайдуллоевич вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Официальный оппонент, кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательским отделом Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ.



**Баротов Бахтиёр Бурхонович**

Контактные телефоны: (+992) 918-83-05-85

E-mail: b.barotov@nrta.tj

Адрес: 734025, г. Душанбе, ул. Айни 299/2.

Подпись кандидата химических наук, заведующего научно-исследовательским отделом Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ Баротова Бахтиёра Бурхоновича



Инспектор отдела кадров АЯРБ АНРТ

Шосафарова Ш.

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.