



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10, Тел.: (992 37) 221-35-11,
Факс: (992 37) 221-71-35, E-mail: ttu@ttu.tj, Web: www.ttu.tj

от «03» 09 2019 г. № 29/1117

« У Т В Е Р Ж Д А Ю »

Ректор Таджикского технического
университета им. акад. М.С. Осими,
д.т.н., профессор, член-корр. АН РТ
Одиназода Х.



сентября 2019 г.

О Т З Ы В

оппонирующей организации 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.

Сегодня, наиболее перспективными и важными в бионеорганической, координационной, физической химии являются координационные соединения d-элементов. Они содержат микроэлемент - «металлы жизни», а в лигандах несколько функциональных донорных атомов. Такие соединения входят в состав сложных комплексов биологических объектов, биополимеров, обладают необычными, уникальными свойствами. Изучение их процессов образования, строения и природы связи металлов с полидентатными лигандами имеет большое теоретическое значение, так как развивает представления о фундаментальных основах областей химии в целом, и помогает выявить новые аспекты их применения.

Среди таких комплексов особое место занимают координационные соединения цинка с аминокислотами. На их основе получают высокоэффективные лекарственные препараты без побочного действия, например, сердечно-сосудистые,

ноотропные, противовоспалительные, иммуномодуляторы, влияющие на функции ЖКТ, для лечения остеопороза. Следует отметить, что координационные соединения цинка с аминокислотами можно применять в различных областях аграрной промышленности.

Поэтому, 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.

В ходе выполнения исследований соискателем **решены следующие задачи:**

- методом рН-метрии изучены протолитические свойства изолейцина и триптофана в широком интервале температур, определены значения pK_1 , pK_2 и термодинамические функции процессов в водном и физиологическом растворах;

- исследованы процессы формирования комплексов цинка с изолейцином 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 и определены состав комплексов, их базисные и термодинамические параметры с привлечением компьютерных программ и современных методов статистической обработки;

- проведены лабораторные испытания комплексов цинка с изолейцином на семенах хлопчатника и выявлена физиологическая активность изолейцината цинка.

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 pK кислот от T , полученные закономерности в водной среде и физиологическом растворе;

- закономерности, выявленные при изучении влияния температуры на pK кислот и термодинамические функции процесса ионизации;

- результаты исследования процессов комплексообразования в системе Zn(II)–изолейцин (триптофан)– H_2O (физраствор) при различных температурах и различных концентрационных параметрах методом рН-метрии;

- закономерности, выявленные при изучении влияния температуры на состав, области 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 протолитических 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 комплексов цинка с изолейцином на семенах хлопчатника, выявлены их физиологические свойства и эффективность их использования для предпосевной обработки семян.

Научно-практическое значение работы.

- 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.

- Используемый в диссертационной 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.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы 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.

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.

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 РФ и Республики Таджикистан, 14 тезисов докладов Международных, Республиканских и университетских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы из 149 наименований, изложенных на 125 страницах компьютерного набора, включает 37 рисунков, 39 таблиц и приложение.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета по темам: «Синтез, исследование и испытания гомо-, гетероядерных и гетеровалентных координационных соединений» (номер государственной регистрации 0109ТД802) и «Термодинамическая характеристика образования координационных соединений переходных металлов в водных растворах и исследование химических свойств на поверхности раздела твердое вещество-раствор» (номер государственной регистрации 0104ТД604).

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 диссертационной работы, рассмотрены физико-химические свойства аминокислот (изолейцина, триптофана), приведены сведения об аминокислотных координационных соединениях «металлов жизни» с указанными лигандами. Описаны комплексообразующие и физиологические, а также рекреационные свойства цинка и изученных лигандов.

Вторая глава работы посвящена протолитическим равновесиям изолейцина и триптофана в воде, физиологическом растворе при 293,16; 303,16; 313,16; 323,16 и 333,16 К. Все эксперименты проведены методом рН-метрического титрования.

Изучено влияние температуры на протолитические свойства изолейцина и триптофана, получены кривые титрования ещё при 303,16; 313,16; 323,16 и 333,16 К 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 амино-, так и карбоксильных групп в водной среде и физиологическом растворе. Этот факт свидетельствует об увеличении степени их ионизации и согласуется с теорией слабых электролитов. Показано, что температурный эффект более четко проявляется для аминокислот.

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

Исследована зависимость констант ионизации кислот от температуры. С увеличением температуры происходит снижение pK карбоксильной- и аминокислотных групп, что свидетельствует об увеличении степени их ионизации.

В третьей главе исследованы процессы комплексообразования в системе Zn (II)-изолейцин – вода методом рН-метрии. Показано образование координационных соединений состава: $[Zn(HL)(H_2O)_3]^{2+}$; $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[Zn(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$; $[ZnL(H_2O)_3]^+$; $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$; $[Zn(L)(OH)(H_2O)_2]^0$. Три первых комплекса содержат цвиттер-ион изолейцина HL^+ , а три последних соединения содержат анион L^- . Форма аниона во внутренней координационной сфере доказана результатами, полученными при изучении протолитических свойств кислот.

Влияние температуры на процессы комплексообразования в системе Zn(II)-изолейцин – вода исследовано в интервале 293,16÷333,16 К методом рН-метрии. Установлено, что в системе при повышении температуры

образуются не 6 комплексов как при 293,16 К, а 4 координационных соединения состава: $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. С увеличением температуры на 10 °С все процессы кислотно-основного равновесия смещаются в сторону сильно кислой среды, т.е. ускоряются.

Определены молярные доли и построены диаграммы распределения комплексов в зависимости от рН среды. Первый комплекс образуется в интервале рН 1,48-6,10, максимальную степень его накопления 100 % при рН 1,5. Второй комплекс формируется при рН 1,93-9,53, имеет продолжительный интервал существования (7,6 единиц рН), максимальная его степень накопления 95,6 % соответствует рН 5,6. Третий комплекс существует в интервале рН 5,73-13,92 (8,19 единиц), имеет наибольшую степень накопления 99,36 % при рН 10, что делает синтез этого комплекса в указанной среде с максимальным выходом более 90 % наиболее вероятным. Последний комплекс имеет область существования от рН 10,00 до 13,92. Максимальная степень накопления этого комплекса 100 % в сильнощелочной среде. Установлено, что с повышением температуры значения констант образования комплексов несколько уменьшаются, а силы отталкивания между базисными частицами внутренней координационной сферы незначительно возрастают.

Изучены процессы комплексообразования в системе Zn(II)-изолейцин – физиологический раствор. Результаты показали, что в системе Zn(II)-Ile-0,9 % NaCl также образуются 6 комплексов такого же состава, что и в водной среде: $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, но область доминирования и модельные параметры отличаются. Среди формирующихся соединений наиболее устойчивым комплексом является частица $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ($\beta_{\text{gslk}} = 9,61 \cdot 10^{18}$), тогда как соединение $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ($\beta_{\text{gslk}} = 5,45 \cdot 10^5$) менее устойчиво, хотя и доминирует в очень большом интервале рН от 0,32 до 7,16 (более 6,84 единиц рН). Определены степени их накопления и построены диаграммы распределения комплексов в зависимости от рН среды.

По диаграмме распределения комплексов цинка с изолейцином в физиологическом растворе и рассчитанным степеням накопления установлено, первый $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ комплекс состава имеет при рН 3,53 незначительную максимальную степень накопления 18,6 %, но существует в большой области, 6 единиц рН, что, на наш взгляд, связано с продолжительным интервалом доминирования цвиттериона. Следующий что второй комплекс состава $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ имеет максимальную степень накопления около 99 % в сильнокислой среде при рН 0,28 и быстро

уменьшается. Эта ступень комплексообразования не продолжительная, всего чуть более 3 единиц рН.

Исследовано влияние температуры на образование координационных соединений в интервале 293,16÷333,16 К. Уже при 303,16 К формируются 4 комплекса, состав и количество которых с дальнейшим повышением температуры уже не изменяется. При этом изменяются их модельные параметры, т.е. области существования, константы устойчивости и максимальные степени накопления.

В системе Zn(II)-триптофан – вода показано образование 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: HL^\pm -цвиттер-ион и L^- - анион триптофана. С повышением температуры до 333,16 К процессы комплексообразования ускоряются, но при всех условиях образуются 4 комплекса, указанных выше. Константы образования комплексных форм рассчитаны с помощью функции образования Бьеррума.

В системе Zn(II)-триптофан – физиологический раствор формируются те же 4 комплекса, состав которых приведен выше. Они отличаются областью доминирования, устойчивостью, модельными параметрами. Для определения констант образования координационных соединений в работе использован метод последовательного приближения экспериментальной ($n_Э$) и теоретической (n_T) функции образования.

Глава IV посвящена лабораторным испытаниям изолейцина и его комплекса с цинком на семенах хлопчатника при их предпосевном замачивании для повышения посевных качеств. Указанные соединения как биологически активные вещества испытаны на семенах хлопчатника сорта «108 –Ф». Лабораторные испытания 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 лабораторная всхожесть – их способность формировать нормальные проростки за определенный срок при оптимальных условиях проращивания. Показано, что комплекс цинка с изолейцином является наиболее эффективным. Повышает энергию прорастания на 14-16 %, а всхожесть семян до 11 %. Кроме того, отмечено, что при замочке семян в растворах изолейцина и его комплекса с цинком увеличиваются вес корня, проростков, длина корня и проростков, что является гарантом получения хорошего урожая хлопка-сырца с лучшими техническими показателями волокна.

Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации,

достоверны. В диссертационной работе цитирование оформлено корректно; ссылки на авторов и соавторов оформлены в соответствии с критериями, установленными ВАК Республики Таджикистан.

Диссертационная работа соискателя соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия, который отражает нижеследующие пункты:

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: рН

среды, температуры, концентрационных параметров и ионной силы растворов.

Диссертационная работа Бобоева М.У. представляет собой законченное научное исследование. Соискателем выполнен большой объем экспериментальной и расчетной работ, результаты доложены в 14 Международных, Республиканских и университетских конференциях. Общее число публикаций - 23 научные работы.

Однако, при её чтении и автореферата возникли следующие замечания:

1. В тексте работ соискателя встречаются технические ошибки (стр. 5, 6, 21, 33, 52, 53, 59 диссертации, стр. 5, 10, 16, 20 и 23 автореферата).
2. Определены большое количество параметров образующихся комплексов. Работа ещё больше выиграла, если бы была приведена хотя бы предположительная структура одного комплекса.
3. В работе достаточно обсуждено влияние протолитических свойств лигандов на состав образующихся комплексов, но из текста работы не понятно, почему катионная форма кислот не образует координационных соединений?
4. На семенах хлопчатника испытаны изолейцин и его комплекс с цинком. Почему не приведены результаты испытания комплексов цинка с триптофаном.

Указанные замечания не снижают теоретической и практической значимости работы соискателя.

Диссертационная работа 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, является законченной научно-квалификационной работой. В ней содержатся новые данные о процессах образования координационных соединений цинка, основных закономерностях протекания таких процессов в системах: цинк(II)-изолейцин (триптофан) - вода, цинк(II)-изолейцин (триптофан) - физиологический раствор в широком интервале температур, о составе, базисных и термодинамических параметров комплексных соединений и их физиологических свойствах.

Диссертационная работа соискателя по объему, теоретической и практической значимости, новизне отвечает всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016 г. № 505,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Бобоев Мухаммадисо Убайдуллоевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры общей и неорганической химии факультета инновационного технология Таджикского технического университета им. акад. М. Осими протокол №1 от 30.08.2019 г.

Заведующий кафедрой «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими,
кандидат химических наук, доцент
Тел.:(992) 93-902-70-70
E-mail: h.zoirov@mail.ru

Зоиров Х. А.

Доктор химических наук,
профессор кафедры «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими, чл.-корр. АН РТ
Тел.:(992) 93-571-21-25
E-mail: badalovab@mail.ru

Бадалов А. Б.

Подлинность подписей д. х. н. профессора Бадалов А.Б.
к.х.н., доцента Зоирова Х. А.

заверяю:

Начальник отдела кадров и специальных работ
ТТУ им. акад. М.Осими



Шарипова Д. А.

Почтовый адрес: 734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10. Тел.:(992 37) 221-35-11, E-mail: ttu@ttu.tj.