

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Рахматуллоева Бадриддина Кудбудиновича на тему «Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

**Актуальность темы исследования.** Железо является незаменимым микроэлементом для большинства организмов, в том числе и для образования и роста элементов крови. Биологическая роль железа определяется способностью его атомов менять степень окисления, что обеспечивает очень важные биохимические процессы. Комплексные соединения железа с серосодержащими органическими лигандами в последнее время стали объектами интенсивных исследований. Установлено, что комплексы железа с тиолсодержащими лигандами способны избирательно подавлять развитие опухолей, а на основе комплексов железа с тиофенолом уже получены лекарственные препараты, которые используются для лечения онкологических заболеваний.

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (1-Ф-ДТ) и его производные применяют как жаропонижающие и болеутоляющие средства в медицинской практике. Эти соединения являются слабыми основаниями с одной или двумя C=S группами, обладающими рядом преимуществ по сравнению с другими известными серосодержащими органическими лигандами. Они устойчивы в растворах кислот и образуют прочные комплексные соединения с ионами различных металлов в кислых средах. Соединения этого класса, содержащие в своем составе тионную или тиольную группы под действием окислителей окисляются до дисульфидов. В некоторых, случаях этот процесс является обратимым. В частности установлена обратимость окислительно-восстановительной системы на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной форме на платиновом электроде в солянокислых растворах.

Учитывая высокую биологическую активность ионов железа и тиопирина, исследование комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с этим лигандом в водных растворах кислот, установление состава и устойчивости комплексов, определение термодинамических характеристик процесса комплексообразования является актуальной научной задачей.

**Цели и задачи исследования.** Цель работы состояла в исследовании комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, определении устойчивости и термодинамических функций образующихся комплексов, установлении влияния концентрация HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на состав, устойчивость и термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

-исследование процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Определение величины электродного потенциала и

термодинамических характеристики системы  $2RS \xrightleftharpoons{-2e^-} R - S - S - R$ , (RS - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в растворах  $H_2SO_4$  разной концентрации);

-с использованием окислительно-восстановительной системы состоящей из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы исследование процессов комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в широком интервале температур и концентрации HCl( $H_2SO_4$ );

-определение состава и устойчивости комплексных форм, образующихся при взаимодействии Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

-установление влияния природы растворителя, концентрации HCl( $H_2SO_4$ ) и температуры опыта на состав, устойчивость и термодинамику образования комплексов;

-проведение общего анализа полученных экспериментальных результатов и литературных данных о влиянии разных факторов на состав, устойчивость и термодинамические характеристики комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

### Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Рахматуллоева Бадриддина Кудбудиновича посвящена изучению процесса комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, установлении влияния степень окисления металла, температуры и концентрации состава раствора, а также природы растворителя на устойчивость и термодинамических характеристик, образующихся комплексов.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, изложена на 122 странице основного текста и включает 20 рисунков и 41 таблиц. Список использованных источников включает 104 наименований.

Во **введении** обоснованы актуальность и значимость поставленной в диссертации задачи, сформулированы цели научной работы, отражена научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор, который посвящен анализу литературы относительно комплексообразования различных металлов с производными пиразола. Приведены сведения о комплексообразования железа (II) и (III) с некоторыми производными пиразолонов. Представлены аспекты применения комплексов Fe(II) и Fe(III) с органическими и неорганическими лигандами. На основании анализ литературы автором сделан вывод, что процесс комплексообразования d-переходных металлов с пиразолонамы в некоторой степени изучен в водных растворах. Имеющиеся сведения позволяют сделать определенное заключение о дентатности, способе координации и устойчивости координационных соединений в растворах. При анализе литературы установлено, что комплексные соединения железа

(III) и железа (II) в настоящее время широко применяются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов. Отдельные соединения железа проявляют каталитическую активность и широко используются в промышленности. Среди них найдены соединения, которые способны стабилизировать эксплуатационные характеристики полимерно-композиционных материалов. Комплексные соединения на основе железа широко используются в аналитической химии, а некоторые серосодержащие пиразолоны находят применение в качестве окислительно – восстановительных систем для изучения комплексообразования переходных металлов. При этом сделан вывод, что работы посвященные комплексообразованию переходных металлов с пиразолонами в кислых средах ограничено, а комплексообразование железа(II) и железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в соответствии с литературными данными остаётся неизученным в кислотных растворах.

**Во второй главе** приводятся методика проведения потенциометрического титрования, расчетные формулы для определения равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, функции образования и величин ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов. Комплексообразования Fe(III) и Fe(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) разной концентрации исследован с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-Ф-ДТ и его окисленной формы.

**В третьей главе** представлены данные по исследованию процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в сернокислом растворе и комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах с различным содержанием HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при разных температурах.

Исследован процесс окисления и обратимость 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в сернокислом растворе. В результате проведенных исследований определены значения реальных потенциалов системы R-S-S-R/RS, где RS-1-Ф-ДТ в интервале температуры 273-338К.

Проведенными исследованиями установлена, обратимость, R-S-S-R/RS, на платиновом электроде в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что природа кислоты влияет на потенциал окислительно-восстановительной системы используемого органического лиганда. Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов системы R-S-S-R/RS, в растворах 6 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl показало, что при переходе от соляной кислоте к серной кислоте потенциал системы R-S-S-R/RS возрастает.

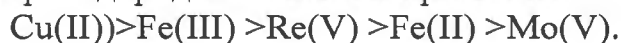
Приведены экспериментальные данные об интерпретации комплексообразования железа (II) и железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl разной концентрации. Показано, что при титрование окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, раствором Fe(II) или Fe (III) потенциал системы увеличивается. Указанный факт свидетельствует о протекании комплексообразования, и

участие в комплексообразовании с железом (II) и железа (III) восстановленной формы окислительно-восстановительной системы. Установлено, что величина функции образования ( $\bar{n}$ ) в интервале температур 273-328К изменяется от 0,13 до 5,0. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу ступенчатого комплексообразования между железом (II) и 1-Ф-ДТ. Проведенными исследованиями установлено, что значения ступенчатых констант устойчивости комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1-Ф-ДТ в среде 6 моль/л HCl с возрастанием температуры уменьшаются. Этот факт указывает в пользу отрицательного влияния температуры на процесс равновесия. Вместе с тем показано, что температурный фактор по-разному влияет на устойчивость комплексных частиц.

Расчитаны термодинамические характеристики образования комплексов. Показано, что величина  $\Delta H$  на всех стадиях комплексообразования принимает отрицательные значения. Автором показано, что отрицательное изменение  $\Delta H$  в отличие от  $\Delta S$  способствует самопроизвольному протеканию реакции комплексообразования. Другими словами, образующиеся комплексные соединения энтальпийно стабилизированы. Энергия Гиббса на всех стадиях комплексообразования отрицательна. При этом показано, что численные значения  $\Delta G$  с возрастанием молекул 1-Ф-ДТ во внутренней координационной сфере возрастает, что связано со стерическими затруднениями при присоединении последующих молекул органического лиганда к центральному атому.

Изучен влияния состава раствора на величины констант устойчивости комплексов Fe(II) с 1-Ф-ДТ. Проведенные исследования показали, что увеличение концентрации HCl от 3 до 6 моль/л приводит в целом к увеличению значений ступенчатых констант устойчивости. Увеличение устойчивости комплексов с возрастанием концентрации HCl в растворе автором связано, с процессом пересольватации центрального атома. Выявлено, что не зависимо от концентрации HCl в растворе при возрастание температуры устойчивость комплексов уменьшается.

На основании собственных и литературных данных выведен ряд в изменение устойчивости комплексных соединений некоторых металлов с 1-Ф-ДТ в растворе хлороводородной кислоты при 298К:



Исследован процесс комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в сернокислых растворах. Проведённые исследования показали, что при переходе от солянокислого раствора к сернокислому устойчивость комплексных соединений Fe(III) с 1-Ф-ДТ увеличивается.

### **Научно и практическая значимость работы**

Впервые установлена обратимость системы, состоящей из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С использованием этой окислительно-восстановительной системы исследованы

процессы комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с указанным лигандом в широком интервале температуры и концентрации HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Установлено, что возрастание температуры приводит к увеличению электродного потенциала окислительно-восстановительной системы состоящей из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы, а возрастание концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к её уменьшению. Показано, что устойчивость комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> больше, чем в HCl. Уменьшение концентрации HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) от 6 до 1 моль/л приводит к увеличению констант устойчивости комплексов

Найденные величины реального потенциала системы на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы, ступенчатые константы устойчивости, термодинамические функции процесса образования комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом представляют интерес в качестве справочного материала. Установленные закономерности влияния состава растворов HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на устойчивость и термодинамические функции могут быть использованы для прогнозирования изменения устойчивости и термодинамических характеристик при замене растворителя. Полученные результаты о способности образования комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом обеспечивает их применение в аналитической химии, а синтезированные в твёрдом виде комплексы могут найти применение как биологически активные вещества.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

**Достоверность результатов работы** Достоверность полученных данных обеспечена и обоснована использованием в работе современных физико-химических методов исследований, статической обработки результатов.

**Личное участие автора** состояло в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

**Полученные диссертантом** По результатам исследований опубликовано 4 статьи, из которых 3 в журналах рекомендуемых ВАК Республики Таджикистан, а также 9 тезисов докладов конференций различного уровня.

Таким образом, представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

При чтении автореферата и диссертации возникли следующие замечания и пожелания:

1. В работе не приводится сравнительный анализ термодинамики образования ранее полученных комплексов других металлов с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

2. Можно было бы привести в качестве примера предполагаемую структурную формулу образующихся комплекса железа с используемым органическим лигандом.
3. В автореферате следовало бы дать в качестве примера таблицу по результатам изучения процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в сернокислом растворе.
4. В некоторых таблицах диссертации (табл.5-10, стр.50-54 и т.д.) по результатам потенциометрического титрования после запятой приведено более 7 знаков. Желательно привести эти значения до четвертого знака.

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность и грамотно аргументированы.

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Рахматуллоева Бадриддина Кудбудиновича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Содержание диссертационной работы «Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия: п. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; п. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Так, как использованием современных физико-химических методов, установлен состав, устойчивость и термодинамические характеристики образующихся комплексных соединений. В результате исследования процесса комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при разных температурах и концентрациях HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), потенциметрически установлено, что Fe(II), Fe(III) с этим органическим лигандом реагируют ступенчато. Показано, что величины ступенчатых констант образований комплексов Fe(II), Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при возрастании температуры и количества, координированных молекулы органических лигандов во внутренней сфере уменьшаются. Показано, что изменение энергии Гиббса образования комплексов определяется энтальпийной составляющей.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Рахматуллоева Б. К. на тему: «Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» отвечает требованиям

«Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан от 26.11.2016 за № 505, а её автор Рахматуллоев Бадриддин Кудбудинович вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент**

кандидат химических наук, старший преподаватель  
кафедры фундаментальных и естественных  
наук МГУ имени М.В. Ломоносова,  
филиала МГУ в г. Душанбе

*Као* **Камилов Хуршед Чулибаевич**

Почтовый адрес: 734003, Республики Таджикистан,  
г. Душанбе, Бехзод, 35 Тел.: 227-11-17

E-mail: hurshedkamilov@rambler.ru..... Тел.: +992 935 55 53 69 ....

Подлинность подписи кандидата химических наук, старшего преподавателя  
кафедры фундаментальных и естественных  
наук МГУ имени М.В. Ломоносова,  
филиала МГУ в г. Душанбе **Камилова Х. Ч. заверяю**



*На правах официального оппонента* *Х. Ч. Камилова* *Х. Ч. Камилова* *Х. Ч. Камилова*