ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хасанова Одина Курбоналиевичана тему: «Исследование процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы исследования. В настоящее время ученые в области координационной химии большое внимание уделяют исследованию комплексообразования металлов относящихся к жизненно важных элементов. Особое место среди этих элементов занимает железа, который проявляет высокую биологическую активность в живых организмах. В этой связи, соединения данного металла привлекают внимание не только химиков, но и биологов, фармакологов, медиков, а также специалистов других отраслей науки. Наряду с этим лиганды содержащие в своем составе тионную или тиольную группу активно применяются для исследования комплексообразования различных металлов. 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ) является производным пиразолона и одним из тех органических лигандов, которые занимает особое место. Эти соединения известны как аналитические реагенты, основные области их применения: фотометрия, титрометрия, осаждение, соосождение и экстракция. Указанные соединения являются слабыми основаниями и в своем составе имеют несколько тионных групп

Окислительно-восстановительные свойства 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в солянокислых и сернокислых растворах исследованы ранее. Разработанный окислительно-восстановительный систем на основе ФДПТ и его окисленной формы использован для исследования процессов комплексообразования рения(V), молибдена(V) и меди(II) в водных и неводных растворах. Вместе с тем, сведения о разработке окислительно-восстановительной системы на основе ФДПТ и его окисленной формы в смешанных растворителях и исследования комплексообразования

железа (III) с этим органическим лигандом в растворах HCl:ацетон в литературе отсутствует. В этой связи, исследование процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях в растворах, определение констант устойчивости, термодинамических функций образующихся комплексов, является важной проблемой координационной химии, которая определяет актуальность настоящего исследования. Неизученным остается также изучение фармакологических свойств координационных соединений железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов комплексообразования в системах железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при 273 – 318 К, выявлении основных закономерностей их протекания и изучение фармакологических свойств координационного соединения железа(III).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– создание окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе;

– потенциометрическим методом исследовать процессы образования координационных соединений в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (HCl : ацетон =1:X) X=1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1 при 273÷ 318 К;

– определить константы устойчивости комплексных частиц ионов Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях (HCl : ацетон) составов: 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1;

–изучить влияние указанных выше составов смешанного растворителя на энтальпию реакции образования координационных соединений железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

– определить термодинамические параметры образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) и установить закономерности влияния на них природы металла и количества координированных молекул органического лиганда;

– определить состав образующихся комплексов и области их существования, доминирования, составить их диаграммы распределения по шкале –lg[L];

– провести лабораторные испытания комплекса железа(III) на подопытных животных и выявить их фармакологические свойства.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Хасанова Одина Курбоналиевича посвящена изучению процесса комплексообразования Fe(III) **с** 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе, установлении влияния соотношений органического растворителя и хлороводородной кислоты и температуры на состав, устойчивость термодинамические характеристики образующихся комплексов.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и выводов, изложена на 144 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 25 рисунками и содержит 29 таблиц. Список литературы включает 139 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 представлен литературный обзор, который посвящен синтезу, строение и свойства координационных соединений железа(III) с органическими лигандами в водных и неводных растворах. Рассматривается также состояние исследования раззнолигандных координационных соединения железа. Анализированы результаты источники литературы относительно комплексообразование ряда переходных металлов с производными пиразолов в растворах.

Из литературных данных сделан вывод, что имеющиеся сведения об исследования определению устойчивости и термодинамическим характеристикам комплексов Fe(III) с серусодержащими лигандов в большинстве случаев относятся к водным растворах неорганических кислот, что затрудняет установить влияние природы смешанного растворителя на устойчивость комплексов. Отсутствуют сведения об использовании окислительно-восстановительной системы на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионы и его окисленной формы для исследования комплексообразования железа (III) в смешанных растворителях потенциометрическим методом.

Во второй главе приводится разработанный методика синтеза нового координационного соединения Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном. Методика синтеза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона также представлено в данной главе. В разделе 2.3. приведены методика постановки эксперимента и способы определение констант устойчивости координационных соединений. Используемые расчетные формулы для обработки результатов отражены в конце данного раздела.

В третьей главе представлены данные по исследованию процесса комплексообразования Fe(III). Представлены экспериментальные результаты по созданию окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе.

Для установления количества и устойчивости комплексных частиц, образующихся между Fe(III) данные потенциометрического титрования были обработаны методом Бьеррума. Из потенциометрических данных автором в каждой точке титрования определена функция образования комплексов и равновесная концентрация органического лиганда. Для определения ступенчатых констант устойчивости комплексов использован графический метод предложенный Бьеррумом.

В четвертой главе описаны результаты эксперимента и их обсуждение по изучению острой токсичности и антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Научно и практическая значимость работы

Впервые экспериментально проведено комплексное изучение процессов комплексообразования железа(III) с окислительно-восстановительной системой на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в смешанном растворителе и широком диапазоне температур. Величины ΔH и ΔG реакции образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) были найдены с применением регрессионного метода, методом Кларка и Глю, а также выявлены соответствующие закономерности в изменении термодинамических функций образования комплексов. Анализ диаграмм распределения даёт возможность выявить максимальный выход и области доминирования всех комплексных частиц в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) в интервале температур 273– 318 К. Установлено, что не зависимо от соотношения реагентов полученные константы устойчивости образующихся координационных соединений иона Fe^{3+} с изученным органическим лигандом с увеличением температуры и замещения ФДПТ ионом Fe^{3+} уменьшаются. Константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений Fe(III) и энтальпии реакции образования в широком диапазоне смешанного растворителя в указанных выше условиях получены впервые.

Выявление закономерности влияния соотношения растворителя и температуру на устойчивость, и термодинамические характеристики комплексообразования Fe(III) вносят определенный вклад в химию координационных соединений. Рассчитанные термодинамические показатели могут быть использованы как готовые справочные данные.

Полученные в работе результаты исследования имеют фундаментальный характер и могут быть использованы в практических целях для оценки влияния растворителя на устойчивости координационных соединений

Практическая ценность заключается в возможности применения основных положений, содержащихся в работе и призванных способствовать совершенствованию проработанности по направлениям указанной темы.

Отдельные положения диссертации могут быть использованы в учебном процессе и научных целях при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия».

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования.

– определение надежности работы аппаратуры, работоспособность которой проверялось с помощью соответствующих стандартных методик;

– проведено комплексное использование современных методов и методик исследования;

– сочетание теоретического анализа материала и анализа полученных экспериментальных результатов, а также публикациями основных результатов в научных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий;

– использование статистической обработки полученных результатов на основе информационных технологий с применением компьютерных программ, подтверждение их достоверности.

Личное участие автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных работ по потенциометрическому титрованию. Автор принимал непосредственное участие в формулировании выводов, интерпретации полученных результатов эксперимента, совместно с научным

руководителем обобщены результаты работ и подготовлены научные статьи к печати.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, Республиканских и внутривузовских конференциях. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, тезисах 17 докладов на научных конференциях различного уровня и получен 1 малый патент РТ и акт внедрения.

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

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Диссертантом изучено комплексообр железа с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном в двух растворителях вода и ацетон в сильно солянокислой среде в присутствии хлороводородной кислоты. Для сопоставления уместно было бы взять несколько органических растворителей в нейтральной среде без хлороводородной кислоты.
2. Диссертант при обсуждении влияния температура на величину констант устойчивости во всех таблицах в автореферате и диссертации приводит ступенчатые концентрационные консант устойчивости но на выводах пункт 5 реч идёт о термодинамических констант устойчивости.
3. Для определения состава и констант устойчивости диссертант использовал метод Бьеррум. Для подтверждения состава и получения достоверных данных по составу и констант устойчивости комплексов железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном можно было бы использовать и другие методы исследования.
4. Непонятно, диссертантом при изучении антимикробное свойства на подопытных животных лабораторные испытания проведено только для комплексных соединений железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-

5-тионном состава 1:1, поскольку в исследованной системе ступенчато образуется четыре комплексные соединения.

5. Обычно в медицине в качестве железодефицитных препаратов исползуются соединение железа(II). Уместно было бы диссертант в работе использовал смеси комплексных соединений железа (II) или смеси железа (II) и (III).
6. В диссертационной работе встречается ошибки редакционного характера

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

Общая оценка работы. Диссертационная работа Хасанова Одина Курбоналиевича 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 и физической 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 «Исследование процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе» 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.

В результате исследования впервые создан обратимый лигандный электрод [RS-S-R]/ $[R\text{-}S]^2$, где [RS]–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе и широком интервале температур. Определены значения реального потенциала разработанной окислительно-

восстановительной системы в смешанном растворе при различных температурах.

Представленный в работе экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Хасанова О.К. на тему: «Исследование процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.06.2023 за №295, а её автор, Хасанов О.К. вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,

02.00.04-физическая химия

734026. Республика Таджикистан,

г. Душанбе, район Сино, улица Сино 29-31

e-mail: umarali55@mail.ru

Телефон: (+992) 907 46 48 29

Профессор кафедры фармацевтической

и токсикологической химии

ГОУ «Таджикского государственного

медицинского университета

имени Абуали ибни Сино» **Раджабов Умарали**

имзои/подпись Раджабова У

ТАСДИҚ МЕНАМОЯМ/ЗАВЕРЯЮ
САРДОРИ БАХШИ КАДРИИ РРК/
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ УРК

«03» 11 2023 с/г