

Отзыв
официального оппонента на диссертацию
Кудратуллоева Ёкуба Кудратуллоевича «Комплексообразование
серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-
органических растворах», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая
химия

Актуальность темы исследования. Координационные соединения, которые содержат гетероциклические фрагменты в качестве лигандов, в настоящее время получила развитие в теоретическом и прикладном отношениях. Это - с одной стороны обусловлено важной ролью координационных соединений в исследовании строения и механизма действия биохимических молекул, а с другой - применением координационных соединений в промышленности, катализе, фармакологии, аналитической химии и новых областях современной электроники. Тиосодержащие лиганды и их комплексные соединения с различными ионами металлов проявляют биологическую активность (противоопухолевую, противогрибковую, антивирусную и др.).

В литературе имеются работы, посвященные изучению комплексообразования ряда металлов с тиоамидными лигандами как в водных, так и неводных растворах. Имеются сведения о влиянии природы и состава неводного растворителя на процесс комплексообразования этих металлов с тиоамидными лигандами.

Тиопирин и N,N'-диэтилтиомочевина, которые выбраны в качестве органических лигандов в настоящей работе из-за присутствия в их составе донорных атомов, активно участвуют в реакциях комплексообразования с разными металлами. Имея в своем составе донорные атомы серы, эти органические лиганды нашли широкое применение в координационной химии. При этом, сообщается о некоторых свойствах биологической активности производных тиопирина и тиомочевины (антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное, противогрибковое и противомикробное). Известно, что тиопирин и его производные применяются как жаропонижающие и болеутоляющие средства в медицине. При этом важно знать, что расширению областей применения серосодержащих органических реагентов препятствует отсутствие дополнительных сведений о термодинамических характеристиках реакций, константах устойчивости и ионизации, степеней протекания реакций, влияния различных факторов на их кислотно-основные свойства.

Из литературных данных известно, что тиопирин и N,N'-диэтилтиомочевина являются устойчивым как в водных растворах неорганических кислот, так и водно-органических растворах, образуя стабильные комплексные соединения с ионами металлов. Одна из областей применения устойчивых комплексных соединений Ag(I) с тиосодержащими

органическими лигандами является промышленная технология извлечения различных металлов. Наряду с этим очень важным является, также, установление воздействия состава и природы растворителя на химическое равновесие, которое представляет собой важнейшую проблему физической химии растворов.

Вышеизложенное определяет **актуальность** темы исследования, а также **научную и практическую значимость** диссертации Кудратуллоева **Ё.К** посвященной исследованию процессов комплексообразования Ag(I) с тиопирином (ТП) и N,N' -диэтилтиомочевиной (N,N' -ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах, установлению состава и устойчивости образующихся комплексов, влияния природы органического лиганда и растворителя на комплексообразование. Исследование комплексообразования серебра(I) с тиопирином и N,N' -диэтилтиомочевиной, способствующих образованию стабильных комплексов как водных, так и водно-органических растворах является актуальной и практически важной задачей.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью работы аппаратуры (работоспособность научного оборудования проверялась по результатам калибровок); воспроизводимостью результатов экспериментов, сходимостью ряда значений с имеющимися в литературе данными; публикацией основного экспериментального материала и обсуждения результатов в журналах перечня рецензируемых научных изданий, обоснована применением современных физико-химических методов исследований, статистической обработкой результатов.

Выводы, научные положения, вынесенные на защиту, а также сделанные в работе рекомендации базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных, представляются аргументированными, вполне обоснованными и не противоречащими данным других авторов.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные новые экспериментальные данные о кислотно-основных свойствах тиопирина, N,N' -диэтилтиомочевины в водно-органических растворах, влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость их комплексов с серебром как биологически активных объектов, имеют практическое значение для решения прикладных задач медицины, фармакологии и сельского хозяйства. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие протекание комплексообразования при смене растворителя и позволяют понять механизм протекающих процессов. Точность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала. Температурные зависимости констант устойчивости образующихся комплексов дают возможность предсказывать образование комплексов серебра с другими органическими лигандами в широком температурном интервале.

Обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендации диссертационной работы соискателя не вызывает сомнений.

Личный вклад автора состоит в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке целей и задач, планировании исследования, проведение экспериментов, интерпретации (обработки) результатов и написании публикаций по теме исследования.

Научная новизна работы. Впервые, рН-метрическим методом титрования исследованы кислотно-основное равновесия тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) переменного состава. Установлено, что возрастание содержания неводного растворителя приводит к увеличению основности изученных органических лигандов.

Экспериментально впервые определены константы устойчивости комплексов Ag(I) с ТП и N,N'-ДЭТМ в воде и водных растворах метанола, этанола, диметилформамида и диметилсульфоксида. Выявлены закономерности влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость образующихся комплексов серебра(I). Установлено, что серебро(I) как в водном, так и водно-органических растворах не зависимо от содержания неводного растворителя присоединяет сразу три молекулы тиопирина по уравнению $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$. Показано, что с увеличением температуры величина общей константы образования тиопиринового комплекса Ag(I) уменьшается. Выявлено, что образование комплексной частицы серебра с ТП (AgL_3^+) сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. При этом, величина энергии Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования. Выявлено, что увеличение содержания органического растворителя в растворе не оказывает существенного влияния на устойчивость трехзамещенного тиопиринового комплекса серебра. С увеличением концентрации органического растворителя устойчивость комплекса незначительно уменьшается.

Предложена схематическая модель образования комплексов серебра в растворе. Установлено, что Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^+$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ и $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$, соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается ростом констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра(I).

Диссертация изложена на 159 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 3 глав, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы содержит 58 таблиц и 18 рисунков. Библиографический список литературы включает 157 наименований и приложения. Имеется акт внедрения (в приложении диссертации).

Во введении обоснованы актуальность, сформулированы цели диссертационной работы, значимость проводимых исследований, отраженная научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор. В данной главе обсуждаются состояние исследований о кислотно-основные свойства некоторых серосодержащих органических лигандов. Выявлены данные о кислотно-основных свойствах соединений данного класса. Это необходимо для понимания закономерностей процессов, которые протекают с их участием. Представлен обзор опубликованных работ последних лет относительно кислотно-основные свойства некоторых серосодержащих органических лигандов.

Приведены сведения о комплексных соединениях некоторых d-переходных металлов с производными пиразола и тиомочевины. Обсуждены состояние о комплексообразование биологически активных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами в водно-органических растворах, а также комплексные соединения серебра с органическими и неорганическими лигандами в смешанных растворителях. Рассмотрены аспекты применения комплексных соединений серебра. По материалам данной главы сделаны соответствующие заключения, которые являются обоснованными.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведено описание свойств используемых реагентов, приборов, синтез исходных реагентов, методика проведения эксперимента. В данной главе представлено детальное описание методики проведения потенциметрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации металлов и используемых органических лигандов. Представлены расчетные формулы для определения констант ионизации органических лигандов, констант устойчивости, образующихся комплексов, термодинамических функций процесса комплексообразования.

В третьей главе представлены результаты обсуждения полученных экспериментальных данных. Изложены экспериментальные результаты исследования кислотно-основных свойств используемых органических лигандов и их комплексообразование в воде, водных растворах неорганических кислот и водно-органических растворах. Обнаружена определенная закономерность при изучении кислотно-основных свойств этих органических лигандов в зависимости от природы лиганда и растворителя. Определены величины констант ионизации ТП и N,N'-ДЭТМ в воде и водно-органических растворах. Выявлено, что как тиопирин, так и N,N'-диэтилтиомочевина ведут себя как однокислотные слабые основания. Приведены результаты потенциметрического исследования процесса комплексообразования Ag(I), ТП и N,N'-ДЭТМ в воде и водно-органических растворах в широком диапазоне температур. На основании проведенных исследований автором удалось выявить закономерности в процессах комплексообразования Ag(I), в

зависимости от природы органического лиганда и растворителя, который является важным моментом в этой главе. Автором установлены закономерности изменения значений констант устойчивости в зависимости от природы органического лиганда в широком интервале температур. Опираясь на собственные исследования литературных автором предложен ряд в изменение величин констант устойчивости трехзамещенного комплекса серебра с амидными и тиоамидными органическими лигандами. Оценены величины термодинамических функций процессов комплексообразования Ag(I) с тиопирином. Для процесса образования тиопириного комплекса установлена доминирующая роль энтальпийного и энтропийного фактора в самопроизвольном протекании реакции комплексообразования. Выявлено, что образование тиопиринового трехзамещенного комплекса серебра сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. Показано, что образование трёхзамещенного комплекса серебра (I) сопровождается отрицательным значением величины ΔG . При возрастании объёмного процента, как метанола, так и этанола в растворе значение свободной энергии Гиббса образования комплекса $[Ag(TP)_3]^+$ увеличивается. Впервые установлено, что Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^+$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ и $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$ соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

В заключении диссертации Кудратуллоевым Ё.К. представлены выводы, сделанные в результате проведенных исследований, которые являются обоснованными и логично вытекают из полученных диссертантом экспериментальных данных. Полученные результаты свидетельствуют о решении поставленных задач и достижении цели диссертационного исследования.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия:

- процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений;
- взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений;
- дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
- фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

Научные положения диссертационной работы полностью отражены в опубликованных работах, как в отечественных, так и зарубежных изданиях, а также апробированы на конференциях различного уровня. По результатам исследований опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей опубликованных в рецензируемых научных изданиях-журналах, рекомендуемых Высшей

аттестационной комиссией Республики Таджикистан и Российской Федерации, а также 11 в материалах международных и республиканских конференций.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

Вместе с тем, к работе имеются ряд вопросов и замечаний, не влияющий на общую положительную оценку выполненной работы.

1. В диссертации стр. 50 и в автореферате стр. 17 приводится, что константы ионизации N,N'-диэтилтиомочевины определяли рН-метрическим методом титрованием в ДМСО и ДМФА, а по какой причине кислотно-основные свойства N,N'-диэтилтиомочевинны не исследован в чистой воде автором не объясняется

2. Из диссертации не совсем ясно с чем связано образование скачка электродного потенциала при потенциометрическое титрование серебра тиопирином? Т.е. в диссертации на стр. 66 и в автореферате стр. 12 и 13 при потенциометрическом титровании тиопирина установлено, что в начале добавления титранта к раствору наблюдается резкое изменение потенциала. На кривой потенциометрического титрования (зависимость ΔE от концентрации тиопирина) при соотношении $Ag(I):TP(тиопирин) = 1:3$ наблюдается скачок потенциала, $Ag(I)$ присоединяет сразу три молекулы тиопирина без ступенчатое комплексообразование. Аналогично процесс комплексообразования $Ag(I)$ с N,N'-диэтилтиомочевинны протекает ступенчато. Однако данный процесс автором не объясняется.

3. В диссертации стр. 47 при экспериментальном установление обратимость серебряного электрода показано уголь наклона электрода при 298 К составляет 57,8 мВ, что не соответствует нернстовскому углу, т.е. при 298 К нернстовскому уголь наклон должно быть 59 мв .

4. В диссертации на стр. 74, 82, 108, 113, термодинамические функции ΔH , ΔG , ΔS в таблицах 26,32,48, 52 приведено без предела погрешности.

5. В диссертации и автореферат встречаются ошибки редакционного характера.

Отмеченные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от выполненной работы.

В целом, диссертационная работа Кудратуллоева Ёкуба Кудратуллоевича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне.

По актуальности, научной новизне, научно-практической значимости, степени достоверности результатов исследования и объему, считаю, что диссертационная работа Кудратуллоева Ё.К. на тему «Комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах» полностью соответствует требованиям Положение о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан, а её автор вполне достоин

присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Официальный оппонент:

**Доктор химических наук, профессор,
02.00.04-физическая химия,
профессор кафедры фармацевтической
и токсикологической химии
ГОУ «Таджикский государственный
медицинский университет
имени Абуали ибни Сино»**

Раджабов Умарали

Подпись профессора Раджабова У.

заверяю:

Начальник Управления развития кадров
ТГМУ им. Абуали ибни Сино, к.м.н.

Сафаров Б.И.

Адрес: 734003, РТ, г. Душанбе, р. Сино, ул. Сино 29-31. Таджикский государственный медицинский университет имени Абуали ибни Сино. Тел.: (+992) 446-600-3937, 2353496, (+992) 37 -224-36-87. Тел. моб. : (+992) 93-565-11-55. <https://www.tajmedun.tj>. E-mail: umarali55@mail.ru

22.08.2024г.