

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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. В диссертационной работе Кудратуллоева Ёкуба Кудратуллоевича представлен значительный объём новых результатов полученных при изучении процесса комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах.

В последнее время в химии тиоамидных лигандов интенсивно развивается новое направление, которое связано с исследованием комплексообразования в водных и водно-органических средах. Значимость этих соединений обусловлена необычными физико-химическими свойствами и их многообразием в зависимости от природы металла и функциональных групп. Комплексные соединения металлов с азот- и серусодержащими гетероциклическими лигандами, в том числе с пиразолонами и тиомочевинами находят практическое применение в биологии, медицине, аналитической химии (экстракции), а также эти соединения перспективны как комплексообразующие вещества из-за присутствия в их составе донорных атомов.

Координационная химия металлов получила значительное развитие, включающее их применение в металлокомплексном катализе, концентрирование и выделение металлов, химической технологии, получения особо чистых металлов и новых сверхпроводящих материалов. Наряду с этим нужно отметить, что изучения влияния природы органического лиганда и растворителя на равновесия комплексообразование имеет особую актуальность для физической и неорганической химии. Использование неводных и смешанных растворителей открывает новые перспективы для решения многих теоретических и прикладных задач в аналитической, физической, координационной химии и химической технологии. К настоящему времени имеется сведения о комплексообразования серебра с разными серосодержащими органическими лигандами. При этом малоизученным остается влияние природы и состава органического растворителя на процесс комплексообразования серебра с тиоамидными лигандами.

Для достижения поставленной цели Кудратуллоевым Ё.К. проведены исследования по изучению комплексообразования серебра(I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной, способствующих образованию стабильных комплексов как водных, так и водно-органических растворах, являющийся актуальной и практически важной задачей

Степень новизны результатов, полученных в диссертации и научных положений, представленных к защите.

Кудрауллоевым Ё.К. в результате проведенных исследований 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, 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. Автором 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. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается ростом констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра(I).

Нужно ометить, что следующие положения, выносимые на защиту, являются обоснованными и обладают качествами новизны:

-экспериментальные результаты по изучению кислотно-основных равновесий ТП и N,N'-ДЭТМ в водных и водно-органических растворах переменного состава. Распределительная диаграмма протонированных, депротонированных и молекулярных форм тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в зависимости от рН-раствора;

-полученные экспериментальные результаты по определению состава, устойчивости полученных тиопириновых и N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов в водных и водно-органических растворах переменного состава;

-величины общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в зависимости от природы органического лиганда и растворителя;

-результаты по выявлению закономерности влияния температуры, природы органического лиганда, неводного растворителя (содержание неводного растворителя) на константы образования формирующихся комплексов серебра(I) с изученными лигандами;

-термодинамические функции(ΔH , ΔG , ΔS) процессов комплексообразования серебра(I).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов сформулированные 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 следуют из представленных экспериментальных материалов, обоснованы, логичны и представляются достоверными

Теоретическая и практическая ценность. Установлена, закономерность образования комплексов в зависимости от органического лиганда и растворителя. 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 протекания 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.

Структура и объем работы. Диссертационная работа 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. Список использованных источников включает 157 наименований отечественных и зарубежных авторов. Приложена акт внедрения.

Можно констатировать, что оформление работы в основном соответствует всем предъявляемым требованиям.

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследования, положений, составляющих научную новизну и практическую значимость, а также положений, выносимых на защиту. Кратно охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В первом главе диссертации автором детально проанализированы опубликованные данные относительно кислотно-основных свойств серосодержащих лигандов. Последовательно охарактеризованы сведения о комплексных соединениях некоторых переходных металлов с разными органическими лигандами и закономерности их комплексообразования в как водных так и водно-органических растворах переменного состава. Изложены аспекты практического применения координационных соединений серебра. На основании проведенного анализа литературных источников обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований. Представленный литературный обзор достаточно полно характеризует состояние проблемы.

Во второй главе экспериментальной части указаны исходные соединения, используемые при исследовании комплексообразования серебра с изученными органическими лигандами. Описана методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения констант ионизации органических лигандов, равновесной концентрации металлов и используемых органических лигандов. Представлены расчетные формулы для обработки полученных результатов.

В третьей главе представлены полученные результаты исследования кислотно-основных свойств тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевинны в водных и водно-органических растворах. Автору удалось выявить закономерности влияния природы органического лиганда и растворителя на состав, устойчивость, а также и термодинамика образования комплексов серебра. Определены термодинамические характеристики комплексообразования Ag(I).

Диссертационная работа заканчивается основными выводами, в которых проведено обобщение полученных результатов.

Характеризуя диссертационную работу Кудратуллоева Ё.К. в целом, необходимо отметить, что это законченная научная работа, в которой развито одно из перспективных направлений в области координационной химии тиоамидных лигандов.

Диссертация отвечает паспорту специальности «02.00.01-неорганическая химия» поскольку в ней рассмотрены процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, изучена взаимосвязь между составом, строением и свойствами синтезированных комплексных соединений.

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.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, из них 5 статей в перечень рецензируемых изданий. Материалы диссертации прошли апробацию на многочисленных конференциях и знакомы научной общественности. Полученные результаты опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте РФ и Российской Федерации для кандидатских диссертаций.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Задачи, поставленные в работе, полностью успешно решены.

По представленной работе имеются некоторые замечания, вопросы и пожелания.

1. В диссертации на страницах 51 и 60 указывается концентрации ионной силы, но не приводится какой именно электролит использован (стр. 51, 60).
2. Не обоснован выбор органических веществ в качестве растворителей для исследования комплексообразования серебра с изученными лигандами.
3. В некоторых таблицах (табл. 45, 34) по результатам потенциметрического титрования после запятой приведено более 4 знаков. Желательно привести эти значения до третьего знака.
4. Автореферат и диссертация хорошо оформлены, однако автору не удалось избежать некоторые технические и грамматические ошибки.

Отмеченные замечания не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Кудратуллоева Ёкуба Кудратулловича 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.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Кудратуллоева Ёкуба Кудратулловича на тему «Комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-

диэтилтиомочевиной в водных и водно-органических растворах» отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РТ к кандидатским диссертациям, а её автор, Кудратуллоев Ё.К. вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Официальный оппонент:

**кандидат химических наук, доцент
кафедры общей и
неорганической химии**

Таджикский государственный

педагогический университет им. С. Айни

по специальности 02.00.01-неорганическая химия  **Низомов И.М.**

Подпись доцента Низомова И.М.

Начальник УК и СР
ТГПУ имени С. Айни



заверяю:

 Мустафозода А.

Адрес: 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 121.
Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни,
химический факультет. Телефон: +992(37) 224-13-83. E-mail: info@tgpu.tj;
Isokhon@mail.ru

26.08.2024г.