



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,

E-mail: [rector.ttu@mail.ru](mailto:rector.ttu@mail.ru), Web: [www.ttu.tj](http://www.ttu.tj)

от «03» 09 2024 г. № 27/1054

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского технического  
университета им. акад. М.С. Осими,

д.э.н., профессор

Давлатзода К.К.

«30» 08 2024 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Кудратуллоева Ёкуба Кудратулловича «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.

Учитывая растущее применение соединения серебра (I) при создании покрытий на диагностических приборах и протезах, вводимых внутрь организма, представленные в работе исследования посвященные комплексообразованию серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной, установление влияние природы органических лигандов и растворителя комплексообразование является актуальной задачей. Препараты на основе серебра и его соединений всегда востребованы в медицинской практике. В

последние двадцать лет интенсивно проводится фармакологический скрининг для выявления антимикробной активности комплексов Ag(I) с аминокислотами, тетразолами, имидазолами, салициловой, тиосалициловой, 2-меркаптотикотиновой и другими лигандами.

**Структура, содержание и объём диссертации.** Диссертационная работа Кудратуллоева Ёкуба Кудратуллоевича посвящена изучению процесса комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной, определение их констант образований, форм и области их существования, а также термодинамических характеристик при различных содержаниях неводного компонента. При этом задача состояла и в установлении общих закономерностей протекания реакций комплексообразования в зависимости от природы органического лиганда, температуры, а также органического растворителя.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающей 157 наименований отечественных и зарубежных авторов, изложена на 159 страницах, содержит 58 таблиц и 18 рисунков.

Вклад автора состоит в анализе литературных данных, обработке полученных результатов, подготовке и проведении экспериментальной части, анализе и обработке полученных результатов, подготовке научных статей.

#### **Связь темы исследования с планами проблемных научных работ**

Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Научно-исследовательского института Таджикского национального университета (ГР №0114ТJ00360).

**Основное содержание работы, новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в 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 литературном обзоре (первая глава диссертации)** проанализированы состояние исследований по кислотно-основным свойствам некоторых серосодержащих органических лигандов. Последовательно приводятся опубликованные работы о комплексных соединениях серебра (I) с различными органическими и неорганическими лигандами с учётом современного состояния координационной химии. Охарактеризованы известные сведения по комплексным соединениям различных металлов с тиомочевинной, пиразола и некоторыми их производными, как в твёрдом виде, так и в растворах, а также комплексообразование серебра (I) с неорганическими и органическими лигандами в смешанных растворителях. На основании проведённого анализа опубликованных данных обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований по изучению их свойств, реакционной способности, по выяснению закономерностей влияния различных факторов на процессы комплексообразования в водных и смешанных растворителях. Представлен анализ литературы по аспекту применения комплексных соединений серебра. Сделано общее заключение по обзору литературы.

**Во второй главе** проведены методики потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения констант ионизации тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины, равновесной концентрации серебра, данных лигандов и констант устойчивости комплексов. Описана методика проведения потенциометрического титрования. Представлены приборы и оборудования, используемые при исследовании кислотно-основных свойств органических лигандов и процесса их комплексообразования с серебром.

**В третьей главе** представлены результаты обсуждения полученных экспериментальных данных. Рассмотрены результаты кислотно-основных свойств тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-

органических растворах. На основании проведенных исследований определены величины констант ионизации лигандов в водных и водно-органических растворах переменного состава.

Представлены данные по изучению комплексообразования Ag (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной при различных температурах и разного сождержания органического компонента потенциометрическим методом. На основании проведенных исследований автор работы приходит к заключению, что серебро (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует с присоединением трех молекул органических лигандов. Определены общие константы устойчивости образующихся комплексов. Показано, что природа органического лиганда влияет на характер комплексообразования. На основании экспериментальных результатов сделан вывод, что серебро (I) присоединяет сразу три молекулы тиопиринна по уравнению  $Ag^+ + 3ТП = [Ag(ТП)_3]^+$  во всех изученных температурах. Показано, что с увеличением температуры величина общей константы образования тиопиринового комплекса Ag(I) уменьшается. Вместе с тем установлено, что Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм.. Отрадно отметить, что автор работы с целью влияния природы и концентрации органического растворителя изучал комплексообразования в широком интервале концентрации разных растворителей. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

Исследуя комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в широком интервале температур, дав оценку влияния температуры и природы серусодержащего органического лиганда на устойчивость комплексов автор работы с использованием собственных и литературных данных приводит ряд в изменение констант устойчивости комплексов. Этот ряд выглядит следующим образом:

Тиопирин( $\lg\beta_3=25,12$ )>тиокарбогидразид( $\lg\beta_3=13,87$ )>N,N-этилентиомочевина ( $\lg\beta_3=12,63$ )>1,2,4-триазолтиол ( $\lg\beta_3=12,17$ )>1-формил-3-тиосемикарбазид( $\lg\beta_3=11,94$ )>1-ацетил-3-тиосемикарбазид( $\lg\beta_3=11,42$ )>1,2,4-триазол( $\lg\beta_3=7,34$ ).

При этом автором указано, что первым в ряду стоять тиопириновый комплекс, а далее другие органические лиганды. Автором отмечено, что природа органического лиганда сильно влияет на устойчивости образующихся комплексов. Очень много внимания в этой главе уделяется влиянию природы растворителя на комплексообразования серебра.

Основное содержание рассматриваемой диссертационной работы, её научная новизна, практическая ценность полученных результатов, их оригинальность состоят, на наш взгляд, в следующем:

Впервые рН-метрическим методом титрования исследован 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.

Выявлены закономерности влияние 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  $\Delta S$  имеет положительное значение. При этом величина энергия 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  $\text{Ag(I)}$  с  $\text{N,N'}$ -диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов  $[\text{Ag}(\text{N,N'}$ -ДЭТМ)]<sup>+</sup>,  $[\text{Ag}(\text{N,N'}$ -ДЭТМ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и  $[\text{Ag}(\text{N,N'}$ -ДЭТМ)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся  $\text{N,N'}$ -диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

Выводы сделанные автором работы из проведённых исследований аргументированы и достаточно хорошо отражают её научную новизну значимость и практическую ценность.

### **Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов**

Полученные новые экспериментальные данные об кислотно-основных свойствах тиопирина,  $\text{N,N'}$ -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 образования комплексов серебра с другими органическими лигандами в широком температурном интервале.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений** обеспечена надежностью работы аппаратуры (работоспособность научного оборудования проверялась по результатам калибровок); воспроизводимостью результатов экспериментов, сходимостью ряда значений с имеющимися в литературе данными; публикации основного экспериментального материала и обсуждения результатов в журналах перечня рецензируемых научных изданий, обоснована применением современных физико-химических методов исследований, статистической обработкой результатов.

Сделанные в диссертации выводы представляются достоверными и значимыми, поскольку базируются на квалифицированно выполненном и обсужденном экспериментальном материале.

**Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению**

В целом рассматриваемой диссертационной работе можно дать высокую положительную оценку. Задачи, поставленные в работе полностью успешно решены. Работу можно считать завершённым научным исследованием.

Вместе с тем, при чтении диссертации и автореферата возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре диссертации мало внимание уделено сопоставлению термодинамических функций процесса комплексообразования серебра (I) с серусодержащими лигандами в зависимости от природы и месторасположения функциональных групп в молекулах тиомочевина и пиразолона.
2. В качестве ионной силы автор использует соль перхлората натрия. С чем связан выбор в качестве ионной силы именно этой соли, в работе не объясняется.
3. Желательно привести схему гальванического элемента в диссертации с использованием, которой проводилось потенциметрическое титрование.

4. Автор работы указывает, что в качестве индикаторного электрода использует пластинку из серебра. При этом можно было бы привести экспериментальные данные по калибровке используемого электрода.
5. В работе указано, что полученные экспериментальные результаты по кислотно-основным свойствам лигандов были применены при исследовании комплексообразования серебра (I). Можно было бы более подробно описать, как использованы величины констант ионизации изученных органических лигандов в процессе комплексообразования серебра.

Высказанные замечания не снижают общей высокой положительной оценки диссертационной работы.

#### **Соответствие автореферата основным положениям диссертации**

Автореферат дает представления о диссертационной работе как о целом, законченном труде, в котором главы логично взаимосвязаны.

#### **Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати**

Диссертант достаточно полно опубликовал основные положения, результаты, выводы и заключение диссертации, которые представлены и обсуждены на Международных и Республиканских научно-практических конференциях. 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.

Диссертационная работа Кудратуллоева Ёкуба Кудратуллоевича «Комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах», соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Республики Таджикистан от 30 июня 2021 г. № 267 предъявляемым к кандидатским

диссертациям. Содержание диссертации 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; реакции координированных лигандов, а её автор заслуживает присуждение ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского технического университета им. М.С. Осими (протокол № 1 от «29 » августа 2024).

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», к.х.н., доцент

Исломова М.С.

Член-корреспондент НАНТ, профессор кафедры общей и неорганической химии

Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, доктор химических наук по специальности

02.00.01-неорганическая химия

Бадалов А.Б.

Адрес: 734042, г. Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10. Тел: +992(372)21-35-11.,  
E-mail.: [info@ttu.tj](mailto:info@ttu.tj), [ttu@ttu.tj](mailto:ttu@ttu.tj)

Подписи к.х.н., доцента М.С. Исломовой и д.х.н., профессора, чл.- корр. НАНТ А. Бадалова

заверяю:

Начальник отдела кадров и специальных работ ТТУ им. академика М. С. Осими

Кодирзода Н.Х.



2024 г.