

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

**Эгамбердиева Азизкула Шарифовича**

на тему “Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином”, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Молибден является биоактивным малораспространённым элементом. Несмотря на то, что среднее содержание его в Земной коре невелико ( $3 \cdot 10^{-4}$ ), молибден играет важную роль в жизни растений, животных и человека. Кофермент (molybdenum cofactor-Moco) является активной формой молибдена и входит в состав таких человеческих ферментов как сульфитоксидаза, ксантиноксидаза, альдегидоксидаза и др. Эти ферменты играют существенную роль в метаболизме серосодержащих аминокислот цистеина и метионина, участвуют в реакциях катаболизма пиримидинов и биотрансформации чужеродных ксенобиотиков для человеческих и других живых организмов. Известно, что некоторые координационные соединения молибдена (V и VI) с азот-, сера-, кислородсодержащими органическими лигандами входят в состав витаминов и гормонов, участвуют в окислительно-восстановительных процессах живого организма.

Пиразол и его производные, в том числе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, являются особым классом гетероциклических органических соединений, проявляют высокие антимикробные, антиаллергические, гипотензивные, противосудорожные и каталитические свойства. Благодаря этим веществам они широко применяются в фармакологии, медицине и катализе для изготовления уникальных катализаторов, использующихся в промышленности при высоких температурах и давлениях.

В литературе известны координационные соединения d-переходных металлов с некоторыми производными пиразола, которые применяются в качестве лекарственных препаратов, люминофоров и др.

Кроме того, среди таких координационных соединений немалая часть обладает магнитными и антиферромагнитными свойствами. В связи с этим, одним из основных направлений современной координационной химии является синтез новых координационных соединений, в которых ионы металла находятся в окружении различных органических и неорганических лигандов.

Известно, что биологическая активность координационных соединений определяется природой иона комплексообразователя, лигандов, растворителя и условиями их синтеза.

Процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах галогеноводородных кислот являются практически неизученными. Нет сведений о влиянии концентрации растворителя и температуры на изменение констант устойчивости образующихся комплексов и термодинамических характеристик процессов комплексообразования.

В этой связи, исследование процессов образования координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином имеет теоретическое и практическое значение. Эти исследования позволяют накапливать экспериментальные данные по константам устойчивости комплексов и выявлять соответствующие закономерности по влиянию природы растворителя, центрального иона и температуры на устойчивость образующихся комплексов в растворах хлороводородной кислоты. Следовательно, проведение целенаправленных исследований, посвящённых синтезу и изучению процессов образования комплексов молибдена (V) с гетероциклическим лигандом, является **актуальной задачей**

Для разработки оптимальных условий синтеза новых координационных соединений, важным является вначале исследование процессов комплексообразования иона молибдена (V) с соответствующими лигандами, установление влияния природы растворителя, центрального иона, концентрации реагирующих компонентов, температуры и других факторов на состав образующихся соединений.

Диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шарифовича посвящена изучению процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, в растворах 4,0-7,0 моль/л хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338 К, определению констант устойчивости образующихся равновесных форм комплексов и термодинамических функций в изученных системах, синтезу и исследованию состава и свойств формирующихся координационных соединений различными физико-химическими методами исследования.

**Новизна работы состоит в следующем.** Впервые с использованием метода потенциометрического титрования в присутствии окислительно-восстановительного лигандного электрода, созданного на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы исследованы процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К. Установлено, что при взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  с солянокислым раствором образуются пять равновесных форм комплексных частиц составов:  $[\text{MoOLCl}_4]^-$ ,  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$ ,  $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{MoOL}_5]^{3+}$ . Показано, что в системе -  $[\text{MoOLCl}_4]^+$  - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион- HCl количество координированных молекул лиганда к иону молибдена (V) в зависимости от условий эксперимента меняется от двух до пяти. Выявлены соответствующие закономерности в изменении констант образования координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в зависимости от температуры. Установлено, что с повышением температуры величина констант устойчивости комплексов уменьшается, но не зависит от концентрации хлороводородной кислоты.

Разработаны методики синтеза для 19 новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-

оксихинолином, содержащие хлорид-, бромид-, тиоцианат и карбоксилатные ионы, На основании данных элементного и рентгенофазового анализа и различных независимых методов исследования определены их состав и физико-химические свойства.

Показано, что в среде HCl молекулы тиоамидных лигандов и тиоцианатные ионы вытесняют из внутренней сферы координационных соединений молекулы воды и галогенидные ионы.

**Результаты исследования, приведённые диссертантом в работе,** выполнены в соответствии с планом НИР кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета Республики Таджикистан по теме: «Комплексные соединения переходных металлов и аспекты их практических применений (полимерно-композиционные материалы, лекарственные препараты, электролиты для нанесения покрытия, извлечение драгоценных и рассеянных металлов из отходов производства)» (№ гос. регистрации 0107ТД601).

#### **Структура, содержание и объём работы.**

Диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шарифовича посвящена изучению процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, синтезу и исследованию состава и свойств формирующихся координационных соединений различными физико-химическими методами содержащая большой объём данных, полученных за последние 10-15 лет, и состоит из введения, четырёх глав, заключения, сем выводов и списка цитируемой литературы из 129 наименований, 32 таблиц, 38 рисунков и изложена на 168 страницах компьютерного набора.

**Во введении** автором сформулированы цели и задачи исследования, а также отражена актуальность темы, её научная новизна и практическая значимость работы.

**Глава первая.** Литературный обзор соответствует исследуемой теме, представлены данные о координационных соединениях d-переходных металлов и молибдена (V) с пиразолином и некоторыми его производными. Проведён анализ работ, посвящённых изучению свойств координационных соединений молибдена (V) с различными ацидолигандами, обсуждены исследования процессов комплексообразования молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами. Отмечено отсутствие данных по анализу влияния природы металла, лиганда и среды на способ координации пиразолина и его производных, а также реакции комплексообразования в изученной системе в кислой среде. Рассмотрены возможные практические аспекты использования новых координационных соединений молибдена (V).

**Вторая глава** Выявлены результаты исследований процессов комплексообразования в системе молибден (V) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленная форма в растворах хлороводородной кислоты потенциометрическим методом при различных температурах. Установлено, что в изученной системе в условиях эксперимента последовательно образуются пять комплексных форм:

$[\text{MoOLCl}_4]^-$ ;  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$ ;  $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$ ;  $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{MoOL}_5]^{3+}$ . Показано, что устойчивость образующихся в растворе комплексных частиц зависит от температуры и концентрации  $\text{HCl}$ . Рассчитанные константы образования комплексов использованы для оценки термодинамических характеристик процессов комплексообразования, выявлены основные закономерности по влиянию концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона на значения констант образования и термодинамические функции. Все расчёты проведены с использованием компьютерной программы «Microsoft Office Excel». Расчёты долевого распределения образующихся в растворе частиц в зависимости от  $\text{pH}$  позволили автору работы определить области доминирования и максимальный выход образующихся пяти комплексных форм.

**Третья глава** посвящается синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, приводятся методики получения новых координационных соединений, содержащих различные ацидолиганды в средах хлороводородной и уксусной кислот и их смеси с некоторыми органическими растворителями. Предложены реакции образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V). Установлено, что при непосредственном взаимодействии неорганических, органических кислот и тиоцианата аммония с синтезированными координационными соединениями молибдена (V), независимо от их концентрации и времени взаимодействия, не наблюдается вытеснение молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, 8-оксихинолина и тиоцианат-ионов хлорид- и бромид-ионами. Факт сохранения координированных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина во внутренней сфере комплексов объясняется большей устойчивостью координационной связи между центральным ионом и молекулами органических лигандов по сравнению с ионогенно связанными ацидолигандами. Выявлено, что тиоцианат и карбоксилатные лиганды также легко вытесняют галогенидные ионы и молекулы воды из внутренней координационной сферы комплексов молибдена (V), но ни один из них не способен вытеснить молекулы органического лиганда. Показано, что тиоцианатные ионы частично или полностью замещают как галогенидные ионы, так и молекулы воды.

На основе обобщения данных химического анализа и физико-химических методов исследования предложены реакции образования и предполагаемый состав координационных соединений молибдена (V) с указанными лигандами.

**Четвертая глава работы** посвящается исследованию физико-химических свойств полученных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V).

Для установления способа координации молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, 8-оксихинолина, хлорид-, бромид-, тиоцианат и

карбоксилатных ионов к молибдену (V) изучены ИК-спектры координационных соединений и исходных лигандов.

На основе данных ИК-спектров синтезированных координационных соединений и характерного для иона молибдена (V) координационного числа 6 установлено, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону молибдена (V) координируется монодентатно, через атом серы тионной группы. При этом 8-оксихинолин также координируется монодентатно, посредством атома кислорода гидроксогруппы.

Изучением молярной электрической проводимости диметилформаидных растворов установлено наличие внутренней и внешней сферы комплексов и тип электролита, к которым они относятся. Показано, что электрическая проводимость координационных соединений с уменьшением концентрации комплексов закономерно увеличивается. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что синтезированные координационные соединения молибдена (V) являются реакционноспособными веществами, а внутрисферные ацидолиганды могут замещаться потенциально активными молекулами 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина. Изучение зависимости молярной электрической проводимости растворов координационных соединений от температуры позволило аналитическим путем определить величины энергии активации.

Термогравиметрическим методом изучена термическая устойчивость полученных комплексов. Установлено, что процесс термического превращения координационных соединений является многостадийным и сложным. Конечными продуктами термолиза исследованных соединений является оксид молибдена –  $\text{MoO}_2$ .

#### **Научная и практическая значимость работы.**

Рассчитанные значения констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) и термодинамических функций процессов их образования в интервале температур 273-338 К могут быть использованы в качестве справочного материала. Предложенные методики синтеза координационных соединений могут быть применены в практике препаративной координационной химии при синтезе новых координационных соединений других d-переходных металлов, а некоторые из полученных и исследованных соединений могут найти практическое применение в качестве биоактивных препаратов, а также нанодобавок для создания катализаторов технологических процессов.

Полученные в работе данные уже используются при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий на кафедре неорганической химии Таджикского национального Университета и Таджикского технического Университета им. М.С. Осими.

**Достоверность результатов работы** обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: рентгенографии, термогравиметрии, потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, различных методов химического анализа. Выводы

базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

**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.

**Полученные диссертантом** результаты прошли хорошую апробацию на международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 19 тезисов докладов.

Содержание автореферата 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.

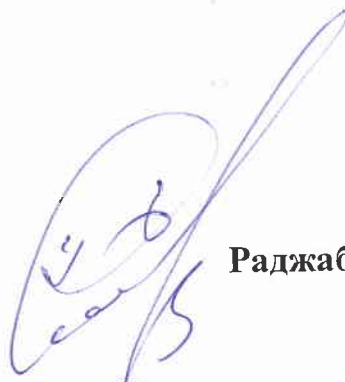
Таким образом, представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определённый вклад в неорганическую химию. Такая большая по объёму и интересная по содержанию работа имеет некоторые недостатки, к которым относятся:

1. На стр 96 и 99 приводится методика синтеза 3.1.1., где реакционная система не нагревается, а при синтезе 3.1.2. реакция проводится при нагревании. Чем это можно объяснить?
2. Почему при синтезе соединений (III) и (IV) к раствору  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  добавляется лиганд, а в синтезах  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  (V) к раствору лиганда добавляется раствор  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?
3. Вы синтез проводили в HCl и смеси HCl-ацетон? Как влияет природа растворителя на состав образующихся комплексов?
4. На стр. 127 сказано, что в координационных соединениях, полученных в среде смеси HCl-ацетона молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону молибдена (V) координируется бидентатно, посредством донорных атомов серы тионной и атома кислорода гидроксильной группы, а в двухзамещённый  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - монодентатно, через атом серы. Не понятно, какой атом серы- тионной или тиольной группы принимает участие в координации? Что такое моно- и двухзамещённый комплекс?
5. Из текста диссертационной работы не понятно, как готовился использованный в работе окислительно-восстановительный электрод и принцип его работы.
6. В тексте диссертации имеются некоторые грамматические и стилистические ошибки.

Указанные замечания несколько не снижают теоретическую и практическую значимость выполненной работы, она представляет собой завершённое научное исследование, результаты достоверны, содержание соответствует публикациям соискателя.

По актуальности, обоснованности выводов, достоверности, научной и практической значимости результатов диссертационная работа отвечает критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Эгамбердиев Азизкул Шарифович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент, зав. кафедрой  
фармацевтической и токсикологической  
химии Таджикского государственного  
медицинского университета им.  
Абуали ибни Сино, доктор химических  
наук, доцент по специальности  
02.00.04-физическая химия**



**Раджабов У.**

Почтовый адрес: 734003. Республика Таджикистан,  
г. Душанбе, пр. Рудаки 139, Тел.: (+992) 37 224 45 83  
e-mail: somona@tajmedun.tj, Тел: (+992) 44 600 36 19

*Подлинность подписи Заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибни Сино д.х.н, доцента Раджабова Умарали заверяю*



Имя *Раджабов У*  
ЗАВЕРЯЮ:  
Нач. отд. кадров *Раджабов У*  
"04" *10* 2019 г.