

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Хасанова Фарруха Нурмахмадовича «Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Для координационной химии особый интерес представляют пиразолон и его производные которые благодаря проявлению у них донорных свойств участвуют в комплексообразовании с ионами различных металлов. Проведение исследования по синтезу и исследованию комплексов ионов различных металлов, в том числе и меди(II) с этим классом лигандов способствуют накоплению теоретических и практических знаний для химической науки. К настоящему времени в литературе имеются лишь отдельные сведения о координационных соединений меди(II) с некоторыми производными пиразолонов.

Вместе с тем комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в широком интервале температур и концентраций HCl не изучены. В этой связи, изучение процесса комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, определение констант устойчивости, термодинамических функций, образующихся комплексных форм в средах с разной концентрацией HCl, а также разработка оптимальных методик синтеза новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и изучение их физико-химических, а также биологических свойств является актуальной научной задачей.

### **Структура, содержание и объем работы**

Представленная диссертационная работа Хасанова Ф. Н. состоит из введения, пяти глав, основных выводов, библиографического списка, включающего 133 наименований. Общий объем составляет 138 страниц, содержит 53 рисунков и 53 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая её значимость.

**В первой главе** проанализированы опубликованные работы по комплексным соединениям переходных металлов с производными пиразолона. Представлен материал в области исследования комплексов различных металлов с азот-, кислород и серосодержащими органическими лигандами. Приведены также сведения об аспектах практического применения производных пиразолонов координационных соединений. Показано широкое применение пиразолонов в аналитической химии. По результатам обзора литературы сделаны заключения и обоснования по выбору темы диссертации.

**Во второй главе** подробно изложены методы исследования синтезированных комплексов с указанием приборов и оборудования. Приведены методики синтеза координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Приведены также методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентраций с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов.

**В третьей главе** приведены и обсуждены результаты физико-химических исследований синтезированных комплексов. Автором проводились исследования по изучению процессов замещения лигандов в комплексах меди(II). Проведенные исследования по изучению взаимодействия газообразного NO с твердыми комплексами меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показало, что это взаимодействие приводит к образованию нитритоконплекса. Проведенные кондуктометрические исследования дали возможность определить тип электролита, к которым относятся синтезированные комплексные соединения. Установлено, что с повышением температуры для некоторых комплексов происходит замещение ацидолигандов в их внутренней сфере на

молекулу растворителя. На это указывают и рассчитанные значения энергии активации. На основе ИК-спектроскопических исследований сделан вывод о том, что молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона независимо от концентрации кислоты, в которых были проведены синтезы, координируются к центральному атому монодентатно, посредством атома серы тионной группы. Термогравиметрическими исследованиями показано, что первая стадия разложения координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом связана с удалением из их состава двух молекул HCl. Рассчитаны кинетические параметры и термодинамические функции процесса термолитиза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) а также проведены рентгенографические исследования координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

**В четвертой главе** приведены результаты по разработке окислительно-восстановительного лигандного электрода и исследованию процесса комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1–6 моль/л хлороводородной кислоты. Проведенные исследования по изучению процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона до соответствующего дисульфида показали, что независимо от природы окислителя при окислении одной молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона отдается один электрон. Исследован процесс комплексообразования ионов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1–6 моль/л HCl при различных температурах. Определены константы образования всех комплексных частиц, которые образуются в системе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 - 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион} - 0,1\text{--}6$  моль/л HCl. Вычислены термодинамические характеристики процесса комплексообразования и приведены зависимости их величин от изменение концентрации HCl.

**В пятой главе** приведены данные по поиску практических аспектов применения некоторых синтезированных координационных соединений

меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Показано, синтезирование комплексы проявляет светостабилизирующую активность в отношении диацетата целлюлозы.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

Разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Различными независимыми физико-химическими методами исследования: кондуктометрией, ИК-спектроскопией, дериватографией, рентгенографией и потенциометрией определены состав и строение синтезированных комплексов. Установлено, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион с медью (II) в реакцию комплексообразования вступает в тионной форме. Выявлены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в зависимости от температуры и концентрации HCl. Впервые показано, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы обладают светостабилизирующим эффектом.

Предложенные методики получения координационных соединений Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т, результаты, полученные при изучении их физико-химических свойств, представляют интерес для прогнозирования способов синтеза, изучения состава и строения комплексных соединений других металлов с пиразолонами. Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамических функций реакций образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметипиразолин-5-тионом при разных концентрациях и температурах представляют интерес для специалистов различных областей химии в качестве справочного материала. Синтезированные комплексы могут найти применение в качестве биологически активных веществ, и для стабилизации, а также для улучшения физико-механических свойств полимерно-композиционных материалов.

**Достоверность полученных в работе результатов базируется на:**

- полученные с высокой точностью экспериментальные данные и их критический анализ с учетом методов математической статистики и компьютерных программ, в соответствии с надежными данными из известных литературных источников;
- согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами.

**Личный вклад соискателя.** Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

Все основные выводы работы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы. Результаты исследования Хасанова Ф.Н. апробированы на конференциях различного уровня и представлены в виде 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 17 тезисов докладов.

При чтении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. На страницах 31-38 диссертации указано, что выход координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом составляет от 50 до 81%. Причина такого большого предела выхода комплексов авторами не объясняется.
3. Несмотря на многочисленную информацию о координационной химии, переходных металлов с тиопирином и другим производными пиразолона проведенные в литературном обзоре и относятся к годам ранее 2000 года. Было бы хорошо если бы автор приводил сведения о координационной химии различных металлов за последние годы.

4. Диссертант утверждает, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в кислых средах находится в тионной форме, однако в диссертации нет подробных данных подтверждающих это утверждение.
5. Сопоставляются данные по устойчивости комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl с данными, полученными по устойчивости аналогичных комплексов в среде 6 моль/л HCl и отмечается, что при 298K величины  $\lg K_i$  при понижении концентрации HCl на 1 моль/л возрастают (стр. 80), но причина этого изменения не объясняется.
6. По-моему мнению в тексте диссертации и автореферата следовало бы использовать название используемых, органических лигандов в сокращенной форме.
7. На стр. 85 сравниваются влияние температурного фактора на увеличение ступенчатых констант меди(II) с 1-фенил-2,3 - диметилпиразолин-5-тионом и отмечается, что в наибольшей степени между собой отличаются величины  $K_2$  и  $K_3$ , но в чем причина такого различия автором не указано.
8. В экспериментальной части установлено образование в растворе большого количества комплексов, но, не приведены структуры. Почему?
9. В работе имеются грамматические и стилистические ошибки.

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Автором получен огромный массив экспериментальных результатов, проведены их обобщения и обработки. Безусловно, изложенные в работе результаты могут найти применение в различных научных центрах, работа которых связана с координационной химией элементов.

Рассмотрение материалов диссертации, автореферата и публикаций соискателя по существу, позволяет считать, что диссертационная работа Хасанова Ф.Н. на тему «Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом», является законченным исследованием и представляет существенный

вклад в развитие координационной химии гетероциклических соединений. Название и содержание работы соответствуют паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по пунктам:

-фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии (П.1). -определены составы и устойчивость комплексов  $\text{Cu(II)}$  с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

-установлены закономерности в изменении ступенчатых констант устойчивости комплексов в зависимости от температуры опыта, концентрации кислоты;

-рассчитаны термодинамические функции образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом; выявлены закономерности в измерении величин  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta H$  в зависимости от количества присоединённых молекул органического лиганда и концентрации хлороводородной кислоты;

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений (П.5). -установлены состав и строение полученных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом данными элементного анализа, кондуктометрическим, ИК-спектроскопическим, дериватографическим и рентгенографическими исследованиями;

-показано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион к меди(II) координируется монодентатно, посредством атома серы тионной группы.

-процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов (П.7). - исследован процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1÷7,0 моль/л  $\text{HCl}$  при различных температурах; установлено, что с увеличением температуры устойчивость

По своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Хасанова Фарруха Нурмахмадовича соответствует специальности 02.00.01 - неорганическая химия и отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, как научно - квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития координационной химии металлов. Автор работы Хасанов Фаррух Нурмахмадович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

**Заведующий 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 Умарали**

Почтовый адрес: 734003, Республика Таджикистан, г.Душанбе, пр. Рудаки 139, Тел.: +992 37 2244583 E-mail: somona@tajmedun.tj. Тел.: +992 44 600-36-19

Подлинность подписи заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского медицинского университета имени Абуали ибни Сино, д.х.н., Раджабова Умарали заверяю

05.03.2019

