



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10, Тел.: (992 37) 221-35-11, Факс: (992 37) 221-71-35, E-mail: ttu@ttu.tj, Web: www.ttu.tj

от «10» 10 2019г. № 27/1194



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ТТУ им. акад. М.С. Осими

д.т.н., профессор

Одиназода Хайдар Одина

«10» 10 2019 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации 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

Одним из важнейших направлений современной координационной химии являются синтез и исследование особенностей формирования металлокомплексов, в которых атомы металла находятся в гетеролигандном окружении. Такие координационные соединения, в частности, являются структурными моделями активных центров металлоферментов, основу которых в большинстве случаев составляют донорные атомы гетероциклических соединений и различные азото- и серосодержащие органические лиганды. Варьирование природы лигандов в составе разнолигандных координационных соединений и исследование их физико-химических свойств представляют особое значение для химической науки.

В последнее десятилетие внимание учёных все больше привлекают гетеролигандные координационные соединения d-переходных металлов, сочетающие в одной молекуле фрагменты соединений разной природы, что придает им принципиально новые свойства, не характерные для соответствующих гомолигандных аналогов и исходных соединений. Среди гетероциклических лигандов особое место занимают пиразолин и его производные.

Будучи бидентатными и полидентатными азото- и серосодержащими лигандами, производные пиразолина имеют важное значение для синтеза новых координационных соединений, которые могут быть использованы для разработки эффективных лекарственных препаратов, уникальных катализаторов, действующих в промышленности при высоких температурах и давлении, а также соединений, обладающих магнитными и антиферромагнитными свойствами, и установления некоторых закономерностей в химии координационных соединений.

Молибден и некоторые его координационные соединения диоксо-бис-ди ( $\mu$ -диаквотетрагидрокси-оксомолибдат) гидразиния и  $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланинато молибдена (VI) нашли применение в ветеринарии и применяются как лекарственные препараты при лечении болезней печени крупного рогатого скота, а также входят в состав активной части большинства природных металлоферментов, которые ответственны за различные химические процессы, происходящие в природе, в том числе окислительно-восстановительные реакции, гидролиз и превращение молекул пептидов и т.д.

В этой связи изучение процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и некоторыми его производными, целенаправленный синтез и исследование каталитических, биологических и магнитных свойств полученных комплексов, изучение процессов взаимного замещения лигандов в координационных соединениях, выявление закономерностей по влиянию различных факторов (состав среды, природы координируемого лиганда, температуры) на значения констант образований комплексов и термодинамических характеристик процесса комплексообразования молибдена (V) с гетероциклическими лигандами является актуальной задачей.

#### Структура, содержание и основные результаты работы

Диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шарифовича состоит из введения, четырёх глав, выводов из шести пунктов, библиографического списка из 129 наименований. Диссертация изложена на 168 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 38 рисунками и содержит 32 таблицы.

В диссертационной работе Эгамбердиева А.Ш. обобщены на достаточно высоком уровне не только литературные данные, но и полученные автором работы результаты проведённых исследований.

Во введении диссертантом логично и на хорошем уровне обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражена научная и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе представлен подробный анализ литературных данных о координационных соединениях ряда d-переходных металлов и молибдена (V) с производными имидазола и оксихинолина. Проанализированы исследования, посвященные синтезу и изучению свойств координационных соединений молибдена (V), содержащих различные ацидолиганды. Соискатель приводит данные по состоянию исследований, посвященные

процессам комплексообразования молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами. В достаточно корректной форме соискатель делает вывод о том, что литературных данных по анализу влияния природы металла, лиганда и среды на способ координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина, а также реакции комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl нет. В этой же главе имеется раздел, посвящённый практическим аспектам использования лигандов и координационных соединений молибдена (V).

На основе литературного обзора сделано соответствующее обоснование по выбору диссертационной темы.

**Вторая глава** диссертационной работы посвящена изучению процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К потенциометрическим методом. В виде соответствующих рисунков и таблиц представлены данные по результатам исследования процессов комплексообразования ионов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl при температурах 273-338К. Выявлены закономерности по влиянию концентрации органического лиганда, хлороводородной кислоты и температуры на значения констант образования, устойчивости комплексных частиц и термодинамические функции процесса комплексообразования.

**В третьей главе** приводятся методики синтеза органических лигандов и новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах галогеноводородной и уксусной кислот и их смеси с некоторыми органическими растворителями, содержащие различные ацидолиганды. Также изучены реакции замещения внутрисферных лигандов различными ацидолигандами. На основе проведённых исследований установлен ряд взаимного замещения лигандов в 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединениях молибдена (V).

**Четвёртая глава** посвящена обсуждению результатов физико-химических исследований синтезированных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином методами элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, термогравиметрии и потенциометрии. На основе обобщения данных химического анализа и указанных физико-химических методов исследований предложены реакции образования и состав мооядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином. Изучены ИК-спектры органических лигандов, синтезированных соединений, установлены способы координации к молибдену (V) органических лигандов, хлорид-, бромид-, и

тиоцианидных ионов. Установлено, что на способ координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина к иону молибдена (V) существенное влияние оказывает состав среды и температура опыта. С целью поиска аспектов практического использования координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в данной главе представлены результаты исследования реакционной способности синтезированных координационных соединений молибдена (V). Показано, что тиоцианидные ионы частично или полностью замещают как галогенидные ионы, так и молекулы воды, а органический лиганд - молекулы воды и ацидолиганды во внутренней сфере комплексов.

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

Полученные в диссертации результаты являются новыми и представляют теоретическую и практическую ценность.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы, на наш взгляд, заключается в исследовании процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в интервале температур 273-338 К, в установлении закономерности по влиянию концентрации нитрата натрия и температуры на константы устойчивости образующихся комплексов, а также в установлении механизма протекания реакций замещения координированных гетероциклических и ацидолигандов на другие ионы или молекулы.

**Практическая значимость** работы заключается в возможности использования разработанных оптимальных методик синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах галогеноводородной и уксусной кислот и их смеси с некоторыми органическими растворителями, содержащие различные ацидолиганды для получения комплексов других d-переходных металлов. Найденные величины констант образования комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом могут быть включены в соответствующие справочники.

**Достоверность результатов.** Работа выполнена с использованием ряда современных независимых методов исследования, что подтверждает их достоверность. Выводы по работе основаны на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

#### **Общее заключение**

Таким образом, анализ представленной диссертационной работы Эгамбердиева Э.Ш. показывает, что в диссертационной работе получены следующие новые научные данные:

- исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 1,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 298-338 К; оцененные константы образования комплексов

молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl при температурах 298-338 К.

- разработанные методики синтеза новых моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, содержащие различные ацидолиганды, и предложенные механизмы их образования;
- результаты элементного анализа, ИК-спектроскопических, кондуктометрических, термогравиметрических и потенциометрических исследований;
- исследовано влияние состава ионной среды и температуры на способ координации гетероциклического органического лиганда к молибдену (V);
- данные по исследованию взаимного замещения лигандов в синтезированных координационных соединениях;
- произведен поиск практических аспектов применения синтезированных соединений.

Следует отметить, что диссертационная работа Эгамбердиева А.Ш. является законченным научным исследованием, которое вносит определённый вклад в развитие координационной химии молибдена. Научные результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть внедрены при выполнении научных исследований, проведении лекционных и лабораторных занятий в душанбинском филиале Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в Таджикском национальном университете, в Таджикском техническом университете им. академика М.С. Осими и в Таджикском государственном педагогическом университете им. С. Айни.

По представленной работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. В диссертации представлены данные потенциометрических исследований комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl. Непонятно, как влияет на состав и устойчивость образующихся координационных соединений изменение концентрации HCl и температура.
2. Выводы слишком большие и развернуты. Следовало бы их конкретизировать.
3. В диссертации при синтезе и изучении реакции замещения внутрисферных лигандов написано “тиоционидные” ионы, лучше было бы заменить на термин “роданидные”.
4. В тексте диссертации и автореферата встречаются стилистические и грамматические ошибки.

Однако сделанные замечания никоим образом не умаляют основные достоинства выполненной диссертационной работы и не влияют на высокую её оценку. Диссертация является законченным и самостоятельным научным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

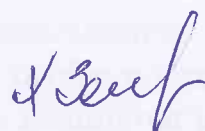
Полученные Эгамбердиевым А.Ш. экспериментальные данные и результаты их теоретических обобщений прошли хорошую апробацию на международных, республиканских конференциях и симпозиумах. Они опубликованы в ряде международных и рекомендованных ВАК Российской Федерации журналах.

Достоверность полученных Эгамбердиевым А.Ш. результатов не вызывает сомнений, так как работа выполнена с использованием современных независимых физико-химических методов исследований.


Содержание автореферата полностью отражает цели и задачи исследования, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов. Диссертационная работа по своему содержанию и объёму полностью отвечает критериям п. 9-14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, (обновлённый 24 августа 2017 г., №1024), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Эгамбердиев Азизкул Шарифович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шарифовича на тему: **«Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином»** была заслушена и обсуждена на расширенном заседании кафедры "Общей и неорганической химии" Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими (протокол № 2 от 08 октября 2019 года).

Заведующий кафедрой  
«Общая и неорганическая химия»  
ТТУ им. акад. М.С. Осими,  
кандидат химических наук по специальности  
02.00.01 - неорганическая химия

 Зоиров Х.А.

Профессор кафедры  
«Общей и неорганической химии»  
ТТУ им. акад. М.М.Осими,  
член-корр. АН РТ,  
доктор химических наук по специальности  
02.00.01 - неорганическая химия

 Бадалов А.Б.

Подписи заведующего кафедрой «Общей и неорганической химии», к.х.н., доцента Зоирова Х.А. и профессора Бадалова А.Б. **Заверяю**

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

 Шарипова Д.



«09» 10 2019 г.