

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертацию**  
**Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны «Комплексные соединения рения (V)**  
**с N-ацетилтиомочевиной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом»,**  
**представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук**  
**по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия**

Для координационной химии особый интерес представляют производные тиомочевины, которые могут участвовать в реакциях комплексообразования в качестве моно-, би- и полидентатных лигандов. Проведение исследований по синтезу и исследованию комплексов ионов различных металлов, в том числе и рения в различных степенях окисления с этим классом лигандов способствуют накоплению теоретических и практических знаний для химической науки. К настоящему времени в литературе имеются лишь отдельные сведения о комплексных соединениях рения (V) с некоторыми производными тиомочевины, а практические аспекты их использования изучены в недостаточной степени. Однако, отсутствуют данные о синтезе и исследовании комплексов рения (V) с такими производными тиомочевины, как N-ацетилтиомочевина и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид. Исследование процессов комплексообразования рения (V) в растворах представляется довольно сложной задачей, поскольку до настоящего времени не разработаны обратимые окислительно-восстановительные системы на основе ионов рения в различных степенях окисления. В этой связи важным является использование других способов определения констант образования комплексов рения (V) с органическими лигандами. Исходя из этого, поставленная в диссертационной работе Курбоновой Ф.Ш. задача по разработке нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы является важной. Следует также отметить недостаточность экспериментальных данных по константам образований комплексов рения(V) с производными тиомочевины в растворах, а также малоизученность процессов взаимного замещения лигандов в

комплексах рения (V). В связи с вышеизложенным, проведение целенаправленных исследований по синтезу, изучению процессов взаимного замещения лигандов, разработка нового лигандного электрода, определение констант образований и поиск практических аспектов координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевиной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом является актуальной задачей современной неорганической химии.

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

Представленная диссертационная работа Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны состоит из введения, пяти глав, основных выводов, библиографического списка, включающего 137 наименований. Общий объем составляет 143 страницы, содержит 51 рисунок и 47 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 N-ацетилтиомочевины. Предложен материал в области исследования комплексов металлов с азот- и серосодержащими лигандами, а также практического применения координационных соединений. По результатам обзора литературы сделаны заключения и обоснования по выбору темы диссертации.

В второй главе подробно изложены методы исследования синтезированных комплексов с указанием приборов и оборудования. Приведены методики синтеза комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевиной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

В третьей главе приведены и обсуждены результаты физико-химических исследований синтезированных комплексов. 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. Данные потенциометрического титрования растворов комплексов по определению степени окисления рения показывают, что в процессе синтеза координационных соединений рений не меняет свою степень окисления. На основе ИК-спектроскопических исследований сделан вывод о том, что молекулы N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида независимо от концентрации НГ, в которых были проведены синтезы, координируются к центральному атому монодентатно, посредством атома серы тионной группы. На основе проявления полос поглощения относящихся к валентным колебаниям ренильной группы в оксогалогено- и оксо-гидроксогалогенидных комплексах рения (V) с N-ацетилтиомочевиной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом сделан вывод о нахождении молекул указанных органических лигандов в трансположении к кислороду ренильной группы или в экваториальной плоскости. Термогравиметрическими исследованиями показано, что первая стадия разложения комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом связана с удалением из их состава молекул кристаллизационной воды. Рассчитаны кинетические параметры и термодинамические функции процесса термолиза 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V). Автором проводились исследования по изучению процессов замещения лигандов в комплексах рения (V). Проведенные исследования по изучению взаимодействия газообразного аммиака с синтезированными комплексами показывают, что наряду с вытеснением галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов одновременно происходит процесс их димеризации с образованием соединений, содержащих в своем составе наряду с ренильными группами мостиковый атом кислорода.

В четвертой главе приведены результаты по разработке нового окислительно-восстановительного лигандного электрода и исследованию процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевиной в средах 5

моль/л и 6 моль/л хлороводородной кислоты. Проведенные исследования по изучению процесса окисления N-ацетилтиомочевины до соответствующего дисульфида показали, что независимо от природы окислителя при окислении одной молекулы N-ацетилтиомочевины отдается один электрон. Установлено, что в среде 6 моль/л HCl процесс окисления N-ацетилтиомочевины является обратимым. Исследован процесс комплексообразования ионов рения (V) с N-ацетилтиомочевиной в средах 6 моль/л и 5 моль/л HCl при различных температурах. Определены константы образования всех комплексных частиц, которые образуются в системе  $H_2[ReOCl_5]$  – N-ацетилтиомочевина – 6 моль/л (5 моль/л) HCl. Вычислены термодинамические характеристики процесса комплексообразования и приведены зависимости их величин от различных факторов.

В пятой главе представлены данные по поиску некоторых аспектов практического применения синтезированных комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевиной. В частности, установлено, что при введении в состав диацетатцеллюозных пленок 0,01% оксо-гидроксо-хлоридного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевиной приводит к значительному снижению ее, начальной электризуемости. Показано, что комплекс  $[ReO(OH)L_2Cl_2]$  по антистатической активности превосходит некоординированную N-ацетилтиомочевину.

#### Научная новизна и практическая значимость работы

Все полученные диссертантом экспериментальные результаты и данные по их обобщению являются новыми и представляют, как теоретическую, так и практическую значимость. Разработанные диссертантом условия синтеза новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевиной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом являются результатом кропотливого труда, поскольку этому предшествовали проведения неоднократных синтезов каждого полученного соединения и его идентификация. Уместно напомнить, что для химии рения (V) до сих пор дискутируется состав и строение даже известных соединений. Например, по литературным источникам существует

много противоречивых данных о составе широко известных тиомочевинных и тиоцианатных комплексов рения (V).

Создание автором нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы можно отнести к существенным результатам данной работы. При этом докторанту удалось определить не только реальный потенциал окислительно-восстановительной системы, но и выявить соответствующую закономерность по влиянию заместителей, в том числе и ацетильной группы на значение стандартных потенциалов лигандных электродов на основе производных тиомочевины и их окисленных форм.

На основе экспериментальных данных докторанту удалось доказать существование определенных зависимостей по влиянию состава ионной среды и температурного фактора на величины ступенчатых констант образований оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V). При этом сделан вывод о том, что введение ацетильной группы в состав тиомочевины приводит к возрастанию величин констант устойчивости независимо от температуры и состава ионной среды.

Считаю, что выполненные Курбоновой Ф.Ш. исследования по изучению процесса термического разложения комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом с разбивкой дериватограмм на соответствующие участки и обработка полученных данных с использованием соответствующих кинетических уравнений являются очень важными и вносят определенный вклад в развитии представлений о механизмах терморазложения комплексов рения (V). Подобные исследования ранее не проводились за исключением работы Гамала Абделазиз Хуссейн Абделрахмана, в которой подробно был изучен процесс термолиза 2-этил-1,3,4-тиадиазольного комплекса рения (V). Докторанту удалось рассчитать кинетические параметры и термодинамические функции ряда комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

Заслуживают внимание данные, полученные автором по поиску практических аспектов применения синтезированных комплексов в качестве

антирадных и антистатических добавок в полимерные материалы. Обнаружен необычный эффект влияния оксохлоридного комплекса рения (V) в качестве антирадной добавки. В отличие от других добавок, предложенная добавка способствует протеканию процессов сшивок разных функциональных групп в составе полимера под действием ультрафиолетовых лучей и гамма-радиации.

**Теоретическая значимость** полученных Курбоновой Ф.Ш. результатов заключается в установлении соответствующей закономерности в процессах замещения координированных лигандов на другие молекулы или ацидолиганды. Они проливают свет на пути протекания процессов образования новых комплексов как с органическими, так и с неорганическими лигандами.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что предложенные способы получения новых комплексов могут быть использованы для осуществления целенаправленного синтеза комплексов ионов различных металлов с производными тиомочевины и тиосемикарбазида. Важным является то, что разработанный лигандный электрод на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы уже используется другими исследователями для определения констант образований ряда металлов с данным лигандом. В дальнейшем вероятно перечень ионов металлов, с которыми будут изучены процессы комплексообразования с N-ацетилтиомочевиной расширится. Найденные величины констант образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевиной могут служить справочным материалом.

**Достоверность результатов работы** обеспечено применением совокупности современных независимых физико-химических методов исследования: потенциометрия, кондуктометрия, ИК-спектроскопия, дериватография.

Все основные выводы работы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Результаты исследования Ф.Ш. Курбоновой апробированы на конференциях различного уровня и представлены в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК и 17 тезисов докладов.

При чтении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

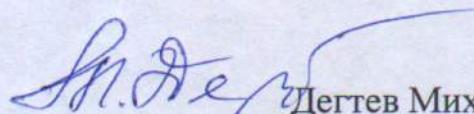
1. В работе имеются грамматические и стилистические ошибки (стр. 9,13,15,40,42,49).
2. На стр. 9 диссертации указано  $vNi \leftarrow N$ , а следовало бы писать  $v(Ni \leftarrow N)$ . На этой же странице написано «неподеленная пара атома азота ...», но не указана орбиталь, где находится эта пара.
3. В диссертации на стр. 36 нужно было дать ссылку на таблицу 2, так как в этой таблице приведены данные элементного анализа комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. В названии таблицы 2 (стр. 37) также нужно было внести корректировки.
4. Из раздела 3.1. стр. 38 можно было без какого-либо ущерба для диссертации убрать таблицу 3, поскольку данные этой таблицы общеизвестны и освещены в литературе, например, в учебном пособии профессора Кукушкина Ю.Н.
5. На стр. 43 диссертации приведены зависимости  $\mu=f(1/T)$ , однако диссидентом не даны разъяснения по поводу отклонения от прямолинейности, в особенности для кривой 2.
6. На стр. 65 на рисунке 19 измеренную величину на оси абсциссы нужно было привести после соответствующих цифр.
7. На стр. 82 нужно было дать объяснение о выборе окислителей для изучения процесса окисления N-ацетилтиомочевины.

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Автором получен огромный массив экспериментальных результатов, проведено его обобщение и обработка. Безусловно, изложенные в работе результаты могут найти применение в различных научных центрах, работа которых связана с координационной

химией элементов, в том числе с рением (V) – Санкт – Петербургском, Московском, Воронежском государственных университетах, учреждении Российской академии наук, Институт химии растворов РАН, г.Иваново.

По своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны 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 – Курбонова Фируза Шамсуллоевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности  
02.00.04 – Физическая химия, профессор  
Заведующий кафедрой аналитической химии  
Пермского государственного национального  
исследовательского университета

  
Дегтев Михаил Иванович

Пермь, 614990, ул. Букирева 15  
anchem@psu.ru +7 (342) 239-62-22  
29.04.2015

Подпись Дегтева М.И. заверяю

«29» апреля 2015 года

Ученый секретарь ПГНИУ



Е.П. Антропова