

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни

академик Салимов Н.Ю.

« 25 » мая 2015г.



## ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны «Комплексные соединения рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Координационная химия в последние годы благодаря использованию достижений не только химической, но и других отраслей наук, в частности математики, физики, биологии, медицины и фармакологии интенсивно развивается. При этом, разрабатываются уникальные целенаправленные методы синтезов комплексных соединений, проводятся многогранные исследования в растворах. Этими важными проблемами в течении нескольких десятилетий занимаются ученые Таджикского национального университета. Им удалось выявить ряд закономерностей по синтезу, процессам образования комплексов в растворах и по термическому разложению этого класса соединений, которые несомненно представляют определенный интерес. Диссертационная работа Курбоновой Ф.Ш. «Комплексные соединения рения(V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом» является логическим продолжением ранее проведенных в Таджикском национальном университете исследований. Она пополняет имеющиеся пробелы в области синтеза и исследования координационной химии рения(V). Поставленные в работе задачи и полученные диссертантом результаты являются несомненно актуальными, поскольку они посвящены не только разработке методик синтеза новых комплексов рения (V) с некоторыми производными тиомочевинны, но и проведению исследований по выявлению обратимости процесса окисления N-ацетилтиомочевинны в растворах хлороводородной кислоты. Актуальность темы обосновывается еще и необходимостью пополнения данных по константам образования комплексов рения(V) и расширению областей использования комплексов этого уникального по свойствам металла.

### Структура, содержание и основные результаты работы

Диссертационная работа Курбоновой Фирузы состоит из введения, пяти глав, выводов из восьми пунктов, библиографического списка из 137 наименований. Диссертация изложена на 143 страницах компьютерного набора, содержит 51 рисунок и 47 таблиц.

Во введении диссертантом логично и хорошо обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе дается подробный анализ работ, которые были опубликованы по комплексам ряда металлов с N-ацетилтиомочевинной и ее производными. Представлен материал по комплексным соединениям металлов с азот- и серусодержащими лигандами. Имеется раздел, посвященный практическим аспектам использования координационных соединений. По итогам обзора литературы сделано обоснование по выбору диссертационной темы.

Во второй главе описаны методы изучения комплексов с указанием марки и названия приборов. Представлены разработанные диссертантом оптимальные методики синтеза комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов физико-химических исследований полученных комплексов. На основе данных метода кондуктометрии доказан состав внутренней и внешней сферы комплексов. Выявлены соответствующие закономерности в изменении величин молярной электропроводности в зависимости от температуры и концентрации комплексов в растворе. На основе экспериментальных исследований доказано, что при реакциях комплексообразования с указанными лигандами степень окисления рения не изменяется. По данным ИК-спектроскопических исследований установлено, что молекулы N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида к рению(V) координируются монодентатно. Сделаны соответствующие выводы о возможности нахождения координированных молекул органических лигандов в пространстве вокруг иона рения (V). На основе изучения процессов термического разложения соответствующих комплексов выявлено, что первая стадия терморазложения комплексов рения(V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом является дегидратация. Показано, что энергия активации бромидно-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидного комплекса в 2,26 раз превосходит энергию активации аналогичного хлоридного соединения. При изучении процессов замещения лигандов в комплексах рения (V) выявлены некоторые закономерности. В частности, обнаружено, что при

взаимодействии газообразного аммиака с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидными комплексами наряду с другими процессами происходит и процесс их димеризации.

В четвертой главе представлены данные по разработке нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы. В виде соответствующих рисунков и таблиц приведены данные по результатам исследования процессов комплексообразования ионов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 6 моль/л и 5 моль/л HCl при различных температурах. Оцененные величины констант образований всех комплексных форм, образующихся в системе  $H_2[ReOCl_5]$  - N-ацетилтиомочевина - 6 моль/л (5 моль/л) HCl были уточнены с использованием соответствующих уравнений. Установлены соответствующие закономерности по влиянию температуры и состава ионной среды на устойчивость комплексных частиц.

Пятая глава диссертации посвящена изложению данных в области поиска аспектов практического использования оксо-гидроксо-хлоридного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. Показано, что это комплексное соединение обладает необычным светостабилизирующим эффектом и способствует снижению накопления электрических зарядов на поверхности полимера.

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

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

**Теоретическая значимость** работы на наш взгляд заключается в установлении механизмов протеканий реакций замещения координированных органических и ацидолигандов на другие молекулы или ионы, а также в установлении закономерности по влиянию ацетильного радикала на величину  $E_0$  лигандного электрода и влияния температурного фактора на значения ступенчатых констант образований рения (V).

**Практическая значимость** работы заключается в возможности использования разработанных оптимальных методик синтеза новых комплексов для получения комплексов ионов других металлов. Разработанный лигандный электрод на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы может найти широкое применение для определения констант образований других металлов с этим лигандом. Величины констант образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной могут быть включены в соответствующие справочники.

**Достоверность результатов.** Работа выполнена с использованием ряда независимых физико-химических методов исследования, что подтверждает

их достоверность. Выводы по работе основаны на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

### Общее заключение

Таким образом, представленная диссертационная работа Курбоновой Ф.Ш. является законченным научным исследованием, который вносит определенный вклад в развитии координационной химии рения.

Полученные в диссертационной работе Курбоновой Ф.Ш. научные результаты могут быть внедрены при выполнении научных исследований, проведении лекционных и лабораторных занятий в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Пермском государственном национальном исследовательском университете, Сибирском государственном технологическом университете, Днепропетровском машиностроительном предприятии, Киевском авиационном заводе и других научно-учебных заведениях.

По представленной работе имеются ряд замечаний:

1. Во введении приведены условные сокращения органических лигандов (АЦ и 1-А-4МТS), однако в дальнейшем диссертант не пользуется данными обозначениями.
2. На стр. 61 диссертации приведены уравнения Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера, однако в диссертации не дано разъяснение, почему выбраны именно эти уравнения, хотя в литературе известны множество других кинетических уравнений.
3. Термин «роданидный» лиганд, лучше было бы заменить на «тиоцианидный».
4. Выводы слишком развернуты. Следовало-бы их конкретизировать и некоторые пункты, близкие по содержанию, объединить.
5. В тексте диссертации и автореферата встречаются стилистические и грамматические ошибки.

Сделанные замечания не снижают достоинство диссертационной работы и никоим образом не влияют на высокую ее оценку.

Полученные Курбоновой Ф.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 Курбоновой Ф.Ш. результатов не вызывают сомнений, так как работа выполнена с использованием современных независимых физико-химических методов исследований.

