

Отзыв
официального оппонента о диссертационной работе
Эгамбердиева Азизкула Шарифовича на тему
“Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-
диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином”,
представленной на соискание учёной степени кандидата
химических наук по специальности
02.00.01-неорганическая химия

Всестороннее развитие современной химии, в частности, координационной в значительной мере определяется конкретными прикладными задачами, связанными с синтезом новых соединений, обладающих биологической, каталитической и другими практически полезными свойствами. Координационные соединения некоторых d-переходных металлов, в том числе, и молибдена являются структурными моделями активных центров металлоферментов, основу которых в большинстве случаев составляют донорные атомы таких лигандов, как пиразолин и его производные, а также другие гетероциклические органические лиганды, содержащие жизненно важные атомы азота, кислорода, серы, фосфора и др. микроэлементы.

Среди координационных соединений d-переходных металлов с пиразолином и его производными обнаружены биологически активные соединения, на основе которых разработаны эффективные лекарственные препараты, применяемые в медицине для лечения сердечно-сосудистых, противомикробных, противовирусных и других заболеваний. На основе координационных соединений металлов созданы уникальные катализаторы, используемые в промышленности при высоких температурах и давлениях, а также получены соединения, обладающие магнитными, антиферромагнитными и люминесцентными свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени практически неизученными являются процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах галогеноводородных кислот. Нет сведений о закономерностях в изменении термодинамических характеристик и констант устойчивости комплексов от их состава и свойств, также отсутствуют данные о способах получения новых координационных соединений молибдена(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

Уникальность свойств молибдена (V) как биоактивного элемента и его соединений требует проведения систематических исследований процессов комплексообразования с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, разработки теоретических основ синтеза новых

координационных соединений, а также поиска путей практического применения синтезированных новых координационных соединений.

Эти исследования, с одной стороны, позволяют накапливать данные по константам устойчивости комплексов Mo (V) и выявить соответствующие закономерности по влиянию природы и концентрации растворителя, а также центрального атома на устойчивость и свойства образующихся комплексов в растворах, а с другой, способствуют установлению схожести и различия в их физико-химических свойствах.

В этой связи, проведение целенаправленных исследований процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и его производными в средах хлороводородной кислоты, выявление основных закономерностей влияния природы растворителя и иона-комплексообразователя на устойчивость и свойства образующихся комплексных частиц в растворах, синтез и изучение состава и свойств его новых координационных соединений, определение их основных характеристик является *актуальной задачей*.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шариповича на тему: "Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином" посвящена исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в кислой среде, установлению влияния природы гетероциклического органического лиганда, температуры и состава среды на значения констант устойчивости образующихся комплексов и термодинамических характеристик процессов комплексообразования, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

Рассматриваемая диссертационная работа является результатом обобщения проведённых экспериментальных исследований, состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 129 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 168 страницах компьютерного набора, содержит 32 таблицы и 38 рисунков.

Во введении (стр. 5-17) изложены основное состояние проблемы, обоснованность актуальности поставленной цели и задачи диссертационной работы, а также отражена научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе диссертации (стр. 18-57) приведен литературный обзор, состоящий из трёх подразделов, где представлены имеющиеся в литературе данные о координационных соединениях ряда d-переходных металлов с некоторыми гетероатомными циклическими органическими лигандами, производными пиразолина и 8-оксихинолина, а также координационные соединения молибдена (V) с производными имидазола и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Проанализированы работы, посвященные изучению свойств координационных соединений молибдена (V), содержащих различные ацидолиганды. Рассмотрено состояние исследований процессов образования комплексов молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами. Показано, что литературных данных о влиянии природы металла и лиганда, состава ионной среды на способ координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его производных, а также протекание реакции комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах хлороводородной кислоты практически не имеются. Обсуждены аспекты практического применения координационных соединений молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами.

Литературный обзор удачно завершен заключением, которое подтверждает актуальность выбранной темы исследования.

Вторая глава диссертации (стр. 58-94) посвящена потенциометрическому изучению процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К. Выявлены закономерности по влиянию концентрации органического лиганда, HCl и температуры на значения констант устойчивости и термодинамические функции процессов комплексообразования.

В третьей главе (стр. 95-114) представлены методики синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, содержащие различные ацидолиганды в среде Hg и уксусной кислоты. На основе данных элементного анализа и с применением ряда инструментальных методов исследований установлен состав и физико-химические свойства 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V), содержащие различные ацидолиганды.

Четвертая глава диссертации (стр. 115-153) посвящена исследованию физико-химических свойств новых, синтезированных автором координационных соединений молибдена (V) с указанными лигандами, методами элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, потенциометрии и термогравиметрии.

Измерением молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов установлен тип электролитов, к которым относятся 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные и 8-оксихинолиновые координационные соединения, а также наличие их внутренней и внешней сферы. На

основании обобщения полученных экспериментальных данных предложены наиболее вероятные пути реакции образования и состав мооядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином. Проанализированы ИК-спектры органических лигандов и синтезированных соединений, выявлен характер их координации к иону Mo (V). Показано положение хлорид-, бромид-, тиоцианат- и карбоксилат ионов в координационной сфере комплексов молибдена (V). Установлено, что координация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону молибдена (V) осуществляется посредством атома серы тионной группы, а молекулы 8-оксихинолина – через атом кислорода гидроксильной группы. Показано, что тиоцианат – ионы частично или полностью замещают галогенид- ионы и молекулы воды во внутренней координационной сфере комплексов, а органические лиганды вытесняют из внутренней сферы молекулы воды и соответствующие ацидолиганды.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые методом потенциометрического титрования с применением окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в интервале температур 273-338°K изучены процессы образования комплексов молибдена (V) в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl. Установлено, что в зависимости от условий эксперимента количество координированных ионом молибдена (V) молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в составе комплексов меняется от двух до пяти.

Разработаны наиболее приемлемые методики синтеза более 20 новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, содержащие хлорид-, бромид-, тиоцианат- и карбоксилатные ацидолиганды. На основании данных элементного и рентгенофазового анализов и с применением различных независимых инструментальных методов исследования определены их состав и свойства.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена совокупностью современных физико-химических методов исследования: элементного анализа, рентгенографии, потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных, полностью отражают содержание диссертации и аргументировано обоснованы.

Личный вклад автора состоял в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментов в лабораторных условиях, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке основных положений и выводов. Проведенное исследование выполнено автором самостоятельно и является существенным вкладом в развитие координационных соединений.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на Международных, региональных, республиканских и межвузовских конференциях, состоявшихся в 2011-2019 гг.

Публикации. По результатам проведённых исследований опубликовано 25 научных работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 19 докладов.

Полнота и ясность изложения методик эксперимента, достигнуты привлечением методов элементного анализа, потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии и термогравиметрии. Согласованность результатов, полученных разными методами, позволяют считать полученные в работе результаты и выводы *вполне надёжными*.

При изучении материалов автореферата и диссертации возникли некоторые вопросы и замечания.

1. К сожалению, из текста автореферата и диссертации не ясно: какова методика приготовления лигандных электродов на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, и каким образом была получена окисленная форма этого органического лиганда?
2. Чем можно объяснить, что в растворах от 1,0 моль/л до 4,0 моль/л HCl процесс комплексообразования Mo (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом практически не происходит?
3. Большинство из синтезированных координационных соединений молибдена (V) трудно растворимы в воде. Не наблюдалось ли образование осадка при потенциометрическом исследовании реакции комплексообразования?
4. Известно, что как молибден, так и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион проявляют высокую биологическую активность. Проверялась ли подобная активность полученных координационных соединений?
5. Желательно было бы исследовать процесс комплексообразования иона молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом ещё и другими методами.
6. В тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки и стилистические ошибки.

Следует отметить, что высказанные замечания и пожелания носят частный характер и не умаляют достоинств проведённой многоплановой и интересной по содержанию научно-исследовательской работы. В целом, диссертационная работа оформлена на современном уровне и легко читается.

В результате рассмотрения материалов диссертации, автореферата и публикаций соискателя считаю, что диссертационная работа Эгамбердиева Азизкула Шариповича на тему: "Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином", является завершённым научным исследованием, который представляет существенный вклад в область координационной химии биоактивных металлов с гетероциклическими соединениями.

Основное содержание диссертации изложено в 6 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, входящих в перечень ВАК, и обсуждено на конференциях различного уровня (тезисы 19 докладов). Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Таким образом, рецензируемая диссертационная работа отвечает всем критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Минобразования и науки 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

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович,

доктор химических наук, профессор, академик НАН КР

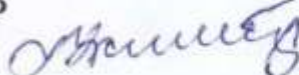
02.00.01-неорганическая химия

720071, Кыргызская Республика, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

e-mail: murzubraimov.b@gmail.com;

тел. (+996 555) 24 01 81

Заведующий лабораторией переработки минерального и органического сырья «Института химии и фитотехнологии» Национальной академии наук Кыргызской Республики, Д.х.н., профессор, академик НАН КР



Мурзубраимов Б.М.

Подлинность подписи Мурзубраимова Б.М. подтверждаю:

Ученый секретарь, к.т.н., с.н.с.



Маразыкова Б.Б.

30 сентября 2019 г.