

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную
работу Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны на тему:
«Комплексные соединения ванадия (V) с N-ацетилтиомочевинной
и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом»,
представленной на соискание учёной степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Интенсивное развитие химии координационных соединений обусловлено потребностью современной техники и технологии в получение веществ и материалов с нужными, порой уникальными, свойствами. Успешное решение этой проблемы возможно при фундаментальных исследованиях по разработке оптимальных способов получения и изучения физико-химических и других свойств координационных соединений. Особенно интенсивно проводятся исследования по определению устойчивости, кинетики, термодинамики, взаимному замещению координированных лигандов, способствующие целенаправленному синтезу комплексных соединений. Результаты этих исследований способствуют не только раскрытию механизмов образования координационных соединений, но и помогут выяснить их строения и структуру. Эти вопросы для химии координационных соединений ванадия (V) остаются мало изученными, хотя по отдельным его аспектам имеются немногочисленные опубликованные работы. Что касается практических аспектов использования комплексов ванадия (V), то можно констатировать, что они далеки от завершающего этапа их внедрения. Исходя из изложенного, считаю, что поставленные в диссертационной работе Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны задачи и полученные результаты являются актуальными.

Структура, содержание и основные результаты работы

Диссертационная работа Курбоновой Фирузы Шамсуллоевны включает в себя введение, пять глав, основные выводы, библиографический список из 137 наименований. Общий объем диссертации составляет 143 страниц, который содержит 51 рисунков и 47 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость. Представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлены результаты обобщения литературных данных о процессах комплексообразования рения (V) с серусодержащими лигандами в растворах и практических аспектах применения координационных соединений. На этой основе сделаны соответствующие заключения и обоснования по выбору темы диссертационной работы.

В третьей главе приведены полученные диссертантом результаты по физико-химическому исследованию комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. При этом по данным потенциометрического определения степени окисления рения в синтезированных комплексах показано, что рений в процессе синтезов сохраняет свою степень окисления, равную пяти. На основании данных по определению молярной электрической проводимости растворов комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в средах диметилформамида и ацетона показано, что комплексы имеют значения μ близких к значениям для электролитов типа 1:1. По данным ИК-спектроскопических исследований доказана не только сохранность в составе синтезированных комплексов ренильной группы, но и сделаны соответствующие выводы о способе координации использованных в работе органических лигандов к ионам рения (V). На наш взгляд важным являются и выводы диссертанта о расположении лигандов на основе ИК-спектров либо в экваториальной плоскости, либо в трансположении к кислороду ренильной группы. Особое внимание обращено на исследование процесса термоллиза 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V). При этом с использованием соответствующих уравнений диссертанту удалось рассчитать кинетические и термодинамические характеристики процесса термоллиза 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V). Идентифицированы некоторые участки процессов термоллиза.

Четвертая глава диссертации посвящена изложению полученных в работе результатов по изучению процессов комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 6 моль/л и 5 моль/л хлороводородной кислоты. Здесь же приводятся данные по изучению процесса окисления самой N-ацетилтиомочевинной при температуре 298K. Показано, что значения всех ступенчатых констант образований как с увеличением температуры опыта, так и с повышением числа координированных молекул органического лиганда уменьшаются. С целью уточнения была проведена обработка всех значений ступенчатых констант образований, оцененных методом Бьеррума.

В пятой главе приведены данные по поиску практических аспектов применения синтезированного комплексного соединения рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. Показано, что этот комплекс обладает хорошими антистатическими и антирадными свойствами в отношении диацетата целлюлозы.

Научная новизна и практическая значимость работы

Полученные диссертантом экспериментальные данные и результаты их обобщения являются новыми, к которым относятся: разработка методик синтеза новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом; полученные результаты по физико-химическому исследованию синтезированных комплексов; найденные кинетические и термодинамические характеристики процессов термоллиза комплексов; выявленная закономерность по влиянию ацетильной группы на стандартный потенциал системы на основе тиомочевинной и ее окисленной формы; установления ступенчатости процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной; полученные значения ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной; данные о влиянии концентрации HCl на устойчивость N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V); выявленные антирадные и антистатические свойства комплекса состава $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}_2]$.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении закономерностей в изменении значений констант образований рения (V) с производными тиомочевинной по влиянию заместителей на устойчивость тиомочевинных комплексов, по процессам взаимного замещения лигандов в полученных комплексах.

Практическая значимость результатов работы заключается в том, что предложенные методики синтеза координационных соединений могут быть использованы для целенаправленного синтеза комплексов ионов различных металлов с производными тиомочевинной. Разработанный новый лигандный электрод может быть применен другими исследователями для изучения процесса комплексообразования ионов различных металлов с N-ацетилтиомочевинной.

Достоверность результатов работы обеспечено использованием современных независимых методов исследования: потенциометрия, ИК-спектроскопия, кондуктометрия, дериватография.

Результаты исследования Курбоновой Ф.Ш. достаточно широко апробированы на международных и республиканских конференциях. По теме диссертации опубликовано 20 работ, три из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации.

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 университете, Сибирском государственном технологическом университете, Пермском государственном национальном исследовательском университете, Ивановском химико-технологическом университете, Казахском национальном университете им. аль-Фараби, Казанском государственном университете, Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына, и других научных учреждениях, учебных заведениях.

При чтении диссертации возникли следующие замечания:

1. В диссертационной работе встречаются грамматические и стилистические ошибки.
2. Из данных, приведенных в диссертации и автореферате непонятно почему для исследований выбран рений в степени окисления +5, хотя известно, что рений проявляет обилие степеней окисления от -3 до +7.
3. По какой причине в значениях термодинамических функций отсутствуют пределы погрешностей?
4. Непонятно, почему для синтеза и исследований выбраны высокие концентрации хлороводородной кислоты?
5. Дериватограмму на стр. 49 следовало бы разделить на четыре участка, поскольку на дериватограмме видны лишь четыре эндоэффекта.
6. Как объяснить наблюдаемый большой разброс в значениях A – константа Аррениуса, почти на целый порядок при вычислении уравнениями Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера (стр. 63 табл.11, стр. 66 табл.13, стр. 70 табл. 15, стр. 74 табл. 17)?
7. Почему на рисунке 39 кривые под номерами 6 и 5 сливаются в интервале значений $\bar{n}=0,5-1,0$?
8. Какую информацию можно получить из кривых зависимостей pK_i от \bar{n} (рисунок 30 стр. 96 и рисунок 40 стр.110).
9. Почему на рисунке 30 стр. 96 кривые зависимостей pK_i от \bar{n} под номерами 5,6,7 сливаются воедино?

Возникшие замечания не носят принципиальный характер и не снижают достоинства выполненной диссертационной работы. Тема, содержание диссертации и полученные результаты соответствуют специальности 02.00.01 – неорганической химии.

В целом, диссертационная работа Курбановой Ф.Ш. представляет собой завершенное исследование. По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. за № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Курбонова Фируза Шамсуллоевна за разработку оптимальных условий получения более 30 новых координационных соединений рения (V) с органическими лигандами, установление условия процесса замещения лигандов, разработку нового лигандного электрода и определению термодинамических характеристик процесса термолитиза полученных соединений заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – неорганическая химия.

Профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. М.С. Осими, д.х.н. по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Контактные телефоны: +992 935712125 (моб.)

Адрес: 734042, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых – 10,

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими

Бадалов А.Б.

Подпись профессора Бадалова Абдулхайра Бадаловича

заверяю

Начальник отдела кадров и специальных работ

Таджикского технического университета

им. акад. М.С. Осими



Бадрудинов С.Т.