

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Содатдиновой Анджуман Садриддиновны на тему «Комплексообразование серебра (I) с N,N -этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Соединения серебра (I) и коллоидное серебро благодаря уникальным антимикробным свойствам применяются при создании покрытий на диагностических приборах и протезах, вводимых внутрь организма. В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления антимикробной активности комплексов Ag (I) с аминокислотами, тетразолами, имидазолами и другими органическими лигандами. Перспективность комплексообразования с ионами Ag (I) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств отмечена в многих работах. Для создания эффективных лекарственных средств широкого спектра действия могут быть перспективными комплексы Ag (I) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида, так как этот класс органических соединений проявляет антимикробные свойства.

Комплексные соединения серебра (I) с тиомочевиной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в литературе описаны. Имеются отдельные сведения о способе координации этих органических лигандов к иону серебра, а также данные по константам образования комплексов серебра (I) с ними в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем комплексообразование серебра (I) с тиомочевиной, тиосемикарбазидом и их производными изучен в узком интервале температур и ионной силы. Имеются противоречия в способе координации этого класса органических соединений к серебру (I). Неизученным остается комплексообразование серебра (I) с 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. В этой связи изучение процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной (имидазолин-2-тион), 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, определение констант устойчивости и термодинамических функций, образующихся комплексных форм в средах с разным ионным

составом, а также разработка оптимальных методик синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и изучение их физико-химических свойств является актуальной научной задачей.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Содатдиновой Анджуман Садриддиновны на тему «Комплексообразование серебра (I) с N,N -этилентиомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом», посвящена в изучении процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, установлении влияния природы органического лиганда, температуры и ионной силы раствора на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений серебра (I) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Содатдиновой Анджуман Садриддиновны состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 99 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 145 страницах, содержит 43 таблицы и 35 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность и значимость поставленной в диссертации задачи, сформулированы цели научной работы, отражена научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по исследованию комплексообразования d-переходных металлов с тиомочевиной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными, а также проанализировано современное состояние комплексообразования серебра (I) с органическими и неорганическими лигандами. Анализ литературных источников показал, что комплексные соединения серебра (I) с тиомочевиной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в некоторой степени изучены. Имеются отдельные сведения о способе координации этих органических лигандов к

иону серебра, а также данные по константам образования комплексов серебра (I) с ними в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем, установлено, что комплексообразование серебра (I) с вышеуказанными лигандами изучено в узком интервале температуры и ионной силы. Наблюдаются противоречия относительно количества частиц, образующихся в процессе комплексообразования серебра (I) с этим классом органических лигандов в растворах, а также противоречия о способе координации производных тиомочевины и тиосемикарбазида к серебру (I). Показано, что процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной изучен только при одной температуре и ионной силе раствора, а комплексообразование серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом вовсе не изучено.

Во второй главе описаны разработанные методики синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, приборы и оборудование, используемые для физико-химического исследования синтезированных комплексов, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра, лиганда и констант устойчивости.

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования Ag (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при различных температурах и ионных силах раствора потенциометрическим методом. Для установления количества присоединённых молекул N,N-этилентиомочевины к серебру (I) по данным потенциометрического титрования строили график зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$ и по форме кривых судили о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. Для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование, константы устойчивости образующихся комплексных частиц определены из потенциометрических данных методами Фридмана, Ледена и нелинейным

методом наименьших квадратов. Общие константы устойчивости полученными авторами различными методами хорошо согласуются. На величины констант устойчивости комплексных соединений в растворах наряду с другими факторами оказывает влияние ионная сила раствора. В этой связи авторам был исследован процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной в водных растворах со значениями ионной силы равными 1 моль/л, 0,5 моль/л, 0,25 моль/л и 0,1 моль/л в интервале температур 288-328К. Найденные при различных ионных силах концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I) графическим методом с использованием уравнения Васильева. Показано, что ионная сила раствора не влияет на количество частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, но оказывает влияние на численные значения общих констант устойчивости. Методом температурного коэффициента автором определены изменения энталпии реакции образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса и энтропии, которые позволили определить степень самопроизвольности реакций и закономерность влияния природы лиганда на процесс комплексообразования.

В четвёртой главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной (ЭТМ), 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Для установления типа электролита, к которым относятся полученные координационные соединения, были изучены их электропроводность в воде и этиловом спирте. Для изучения электропроводности синтезированных комплексных соединений наряду с водой автором был использован безводный этиловый спирт, в котором полученные комплексные соединения растворяются. Диссертантом показано, что проведенные исследования в целом, электрическая проводимость

полученных соединений, как в воде, так и в этиловом спирте соответствуют соединениям неэлектролитного типа. Для установления способа координации N,N-этилентиомочевины, 1-формил-3-тиосемикарбазида и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида к серебру (I) проводили ИК-спектроскопические исследования. Для установления строения синтезированных комплексных соединений и способа их координации к серебру (I) наряду с ИК спектроскопией была использована ПМР – спектроскопия. При сопоставлении ПМР спектра 1-Ф-3-ТСК со спектрами комплексов обнаружено незначительное смещение некоторых полос, что вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в молекуле 1-Ф-3-ТСК в результате координации. С целью получения сведений о кристаллической структуре комплексов автором проведены рентгенографические исследования. Проведённые исследования показали, что среди синтезированных комплексов серебра (I) только трёхзамещённые комплексы являются высоко кристаллическими.

Данные элементного анализа, кондуктометрических, ИК и ПМР-спектроскопических исследований позволили автором предложить наиболее вероятные реакции образования комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах.

Научно и практическая значимость работы

На основании данных потенциометрического титрования установлено, что серебро (I) в интервале температур 288-328К независимо от ионной силы раствора и состава растворителя последовательно присоединяет три молекулы N,N-этилентиомочевины, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Автором определены константы устойчивости комплексов серебра (I) с этими органическими лигандами в интервале температур 288-328К. Методом температурного коэффициента найдены величины ΔS , ΔH и ΔG реакций образования комплексов серебра (I). Показано, что уменьшение констант устойчивости комплексов с увеличением температуры связано с экзотермичностью реакций комплексообразования.

Выявлено, что большая разница в значениях констант образования моно- и двухзамещённого комплексов связана со стерическими факторами. Установлено, что введение формильной и ацетильной группы в молекулу тиосемикарбазида приводит к уменьшению общих констант устойчивости комплексов серебра (I). Показано, что в водно-этанольном растворе устойчивость комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной увеличивается с возрастанием концентрации этанола в растворе. Методом ИК и ПМР спектроскопии установлено, что молекулы N,N-этилентиомочевины, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида координированы серебром (I) посредством атома серы.

Полученные в работе данные по константам образования, термодинамическим функциям и закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры, ионной силы раствора и природы органического лиганда могут быть использованы при разработке учебных пособий по «Координационной химии». Водные растворы комплексов серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом перспективны в качестве электролитов в процессах электрохимического покрытия различных изделий. Комpleксы серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом могут быть использованы в качестве биологически активных веществ при создании антимикробных препаратов.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, различных методов химического анализа. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Личное участие автора состояло в поиск и анализ научной литературы по теме диссертации, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую аprobацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 4 тезисов докладов. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, представленная Содатдиновой Анджуман Садриддинновной диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию. Такая большая по объему и интересная по содержанию работа не может быть лишена и некоторых недостатков, к которым относятся:

1. На стр. 64-65 диссертации говорится: с увеличением ионной силы от 0,5 до 1,0 моль/л наблюдается закономерное возрастание величин общих констант устойчивости N,N – этилентиомочевинных комплексов Ag(I) при переходе от моно- к двум- и далее трёхзамещённому комплексу. Но для сравнения не приводится таблица величин общих констант устойчивости N,N – этилентиомочевинных комплексов Ag(I) при различных ионных силах
2. Для значений термодинамических функций (ΔH , ΔG , ΔS , дисс. стр.55, 65, 85, 86, 100 табл. 4, 12, 26, 33, автореф. стр. 10 табл. 3) полученные методом температурного коэффициента не приводится предел погрешности. На стр.51, 53, 64, 67, 71, 75, 76, 78, 83, 95, табл. 2,3, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 32, дисс. и автореф. стр. 8, 9, 12, 13, 14, 15, табл. 1,2,4,5,6 приводится значение общих констант устойчивости с точностью $Ig\beta \pm 0,01 - 0,1$. При определении ΔH методом температурного коэффициента требуется определении общих констант устойчивости с точностью не выше $Ig\beta \pm 0,015$, тогда предел погрешности при определении ΔH равняется 4-5 кДж/моль. Поэтому для подтверждения полученных данных необходимо было бы использовать калориметрический метод.

3. Нет строгой последовательности и корреляции при обсуждении результатов. Так, например, на стр. 73-93 диссертации и автореф. стр.13 по углу наклона зависимостей $\Delta E = f(-\lg C_L)$ которые составляет 0,17 и 0,19 В/моль/л, диссертантом предложено присоединение трёх молекул лиганда к иону серебра (I). Аналогичное, на стр. 101 дисс. на кривых зависимости ΔE от $-\lg [L]$ найдены углы наклона, равные 0,059, 0,12 и 0,18В/моль/л, что соответствует ступенчатому присоединению трёх молекул органического лиганда к серебру (I).

4. На стр. 87, 88 диссертации говорится; методом температурного коэффициента найдены величины ΔH , ΔS и ΔG реакций образования комплексов серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК. Однако, методом температурного коэффициента находят значение ΔH , а ΔS и ΔG путём расчёта по уравнению изотермы химической реакции и Гиббса Гельмгольца.

5. В тексте диссертации и автореферате встречаются технические и грамматические ошибки (дисс. стр. 50 рис. 2, стр.84 табл. 25, стр.100 рис. 21, кривые 1,2,3 к чему относится не понятно, стр. 124 табл. 40).

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность и грамотно аргументированы.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Содатдиновой Анджуман Садриддиновной представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия: п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; п. 7 Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Полученные диссидентом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей

существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Содатдиновой Анджуман Садриддиновны на тему «Комплексообразование серебра (I) с N,N -этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом» отвечает критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 к кандидатским диссертациям, а её автор, Содатдина Анджуман Садриддиновна вполне достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Зав. кафедрой фармацевтической и токсикологической химии
Таджикского государственного медицинского университета
им. Абуали ибни Сино, доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия)

Раджабов Умарали

Почтовый адрес: 734003, Республика Таджикистан,
г.Душанбе, пр. Рудаки 139, Тел.: +992 37 2244583
E-mail: somona@tajmedun.tj, Тел.: +992 44 600-36-19

Подлинность подписи заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского медицинского университета имени Абуали ибни Сино, д.х.н., Раджабова Умарали заверяю

22.04.2016

