

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского

государственного педагогического
университета им. С. Айни,

академик Салимов Н.Ю.



Отзыв

ведущей организации 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Актуальность темы

Серебро является уникальным комплексообразователем. Многие закономерности протекания реакций комплексообразования в растворах, явления изомерии и химической связи в комплексных соединениях установлены, в том числе и на примере комплексных соединений серебра (I). В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления antimикробной активности комплексов Ag (I) с аминокислотами, тетразолами, имидазолами и другими органическими лигандами. 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 изучено в узком интервале температур и ионной силы. Имеются противоречия о способе координации этого класса органических соединений к серебру (I). Неизученным остаётся комплексообразование

серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Между тем, соединения серебра (I) с указанными лигандами представляют большой интерес как в теоретическом отношении, так и практическом плане.

С учётом сказанного систематические исследования в области химии комплексных соединений серебра (I) с производными тиосемикарбазида и тиомочевина представляются актуальными и перспективными.

Связь темы исследования с планами проблемных научных работ

Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Основное содержание работы, новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В литературном обзоре (первая глава диссертации) проанализированы опубликованные данные по комплексным соединениям серебра(I) с различными лигандами с учётом современного состояния координационной химии. Последовательно охарактеризованы известные сведения по комплексным соединениям различных металлов с тиомочевиной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными, как в твёрдом виде, так и в растворах, а также комплексообразование серебра(I) с неорганическими и органическими лигандами. На основании проведённого анализа опубликованных данных обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований по разработке способов и методик получения комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, изучению их свойств, реакционной способности, по выяснению закономерностей влияния различных факторов, на процессы комплексообразования в водных и смешенных растворителях.

Во второй главе приведены методики потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра, лиганда и констант устойчивости комплексов. Описаны 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.

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. На основании проведённых исследований автор работы приходит к заключению, что серебро (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом реагирует ступенчато с образования трёх комплексных форм. Определены общие константы устойчивости образующихся комплексов. Показано, что константы устойчивости тиомочевинных комплексов превосходят N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I). Установлено, что с возрастанием температуры, не зависимо от ионной силы раствора константы устойчивости комплексов уменьшаются. Этот экспериментальный факт автор работы связывает с экзотермичностью процесса комплексообразования.

Отрадно отметит, что автор работы с целью контроля правильности полученных значений общих констант устойчивости проводит сопоставление величин $\Delta E_{\text{расч}}$, рассчитанных по уравнению

$$\Delta E_{\text{расч}} = 2,3RT/nFlg(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3)$$

с экспериментальными данными $\Delta E_{\text{эксп}}$ и получает результаты которые находятся в хорошем согласии между собой.

Исследуя комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в широком интервале температур и ионной силы раствора, дав оценку влияния температуры и

ионной силы раствора на устойчивость комплексов автор работы с использованием собственных и литературных данных приводит ряд в изменение констант устойчивости комплексов. Этот ряд выглядит следующим образом:



Очень много внимания в этой главе уделяется определению термодинамических функций реакций комплексообразования серебра с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом методом температурного коэффициента. При этом автор работы устанавливает, что комплексообразование серебра с вышеперечисленными лигандами сопровождается отрицательным изменением ΔH , то есть реакции образования этих комплексов экзотермичны. Энергия Гиббса также на всех стадиях отрицательна.

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 (состава внутренней и внешней сферы), к которым относятся полученные координационные соединения, автор работы использует кондуктометрический метод. Проведённые исследования дают основания автору работы предположить, что синтезированное комплексное соединение относятся к соединениям неэлектролитного типа, то есть все заряженные частицы сконцентрированы во внутренней сфере. Исследуя концентрационную зависимость молярной электропроводности соискателю удалось определить константы диссоциации для некоторых комплексов, а измеряя температурную зависимость найти энергию активации комплексов. Для определения способа координации органических лигандов к серебру, автор работы использует ИК и ПМР-спектроскопию. В диссертации очень подробно описаны ИК-спектры как органических лигандов так и синтезированных комплексов. Подробный анализ ИК и ПМР – спектров даёт автору сделать вывод о том, что N,N-

этилентиомочевина, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазид координируются к серебру (I) посредством атома серы. Так же даётся объяснение не участию атомов азота и кислорода в координации. Для некоторых комплексов автору работы удаётся определить кристаллографические параметры. На основании исследований в растворах, а также данных элементного анализа, ИК и ПМР-спектров автор работы в окончании главы предлагает реакции образования комплексов серебра (I) с N,N-этантиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в зависимости от соотношении реагирующих компонентов и их природы.

Основное содержание рассматриваемой диссертационной работы, её научная новизна, практическая ценность полученных результатов, их оригинальность состоят, на наш взгляд, в следующем:

Разработаны условия синтеза и получены в твёрдом виде 17 новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этантиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы различными независимыми физико-химическими методами исследования.

Определены константы устойчивости комплексов серебра (I) с этими органическими лигандами в интервале температур 288-328К. 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 связано со стерическими факторами. Установлено, что введение формильной и ацетильной группы в молекулу тиосемикарбазида приводит к уменьшению общих констант устойчивости комплексов серебра (I). Предложен ряд в изменении устойчивости комплексов серебра (I) при 298К: 1-Ф-3-ТСК>1-А-3-ТСК>ЭТМ.

Показано, что ионная сила раствора не влияет на количество частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этантиомочевиной, 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, но оказывает влияние на

численные значения общих констант устойчивости. Установлено, что возрастание концентрации органического растворителя в составе водно-этанольного раствора приводит к увеличению общих констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I).

Методом температурного коэффициента 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.

Выводы сделанные автором работы из проведённых исследований аргументированы и достаточно хорошо отражают её научную новизну, значимость и практическую ценность.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

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. 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.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений работы обеспечена применением совокупности независимых физико-химических методов исследования, результаты которых хорошо согласуются. Сделанные в диссертации выводы представляются достоверными и значимыми, поскольку базируются на квалифицированно выполненном и обсужденном экспериментальном материале.

Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению

В целом рассматриваемой диссертационной работе можно дать высокую положительную оценку. Задачи, поставленные в работе полностью успешно решены. Работу можно считать завершённым научным исследованием.

Вместе с тем при чтение диссертации и автореферата возникли некоторое вопросы и замечания по работе:

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено сопоставлению численных значений констант устойчивости комплексов серебра (I) с серусодержащими лигандами в зависимости от природы и месторасположения функциональных групп в молекулах тиомочевины и тиосемикарбазида.
2. Экспериментальная часть работы не содержит схему гальванического элемента с использованием, которой проводилось потенциометрическое титрование. Хотя автор работы указывает, что в качестве индикаторного электрода использует пластинку из серебра, а в качестве электрода сравнения хлорсеребряный. При этом не указывает был-ли используемый элемент с переносом или без переноса.
3. Большую разницу в значениях первой и второй констант устойчивости образующихся комплексов автор работы объясняет стерическими факторами, но при этом не даёт объяснения близким по значениям второй и третьей константы.
4. В диссертационной работе для всех полученных констант приводятся погрешности. Однако для рассчитанных термодинамических функций таких данных нет. С чем это связано не совсем понятно из работы.
5. В тексте диссертации и автореферата встречаются грамматические и технические ошибки.

Высказанные замечания не снижают общей высокой положительной оценки диссертационной работы.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат дает представление о диссертационной работе как о целом, законченном труде, в котором главы логично взаимосвязаны.

Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

Диссертант достаточно полно опубликовал основные положения, результаты, выводы и заключение диссертации, которые представлены и обсуждены на Международных и Республиканских научно-практических конференциях; по результатам работы опубликовано 9 научных работ, 5 из которых – в изданиях, входящих в список ВАК РФ.

Диссертационная работа Содатдиновой Анджуман Садридиновны «Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом», соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 предъявляемым к кандидатским диссертациям. 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; реакции координированных лигандов, а её автор заслуживает присуждение ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (протокол №8 от «22» 04. 2016).

Адрес: 734003, г. Душанбе, пр. Рудаки 121, Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С. Айни, химический факультет.
E-mail: tgpu2004@mail.ru Тел: 224-13-83.

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»
Таджикского государственного
педагогического университета им. С. Айни,
кандидат химических наук по специальности
02.00.01-неорганическая химия, доцент

Низомов И.М.

Профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»
ТГПУ им. С. Айни, доктор химических наук по специальности
02.00.01-неорганическая химия, профессор

Солиев Л.С.

Подписи доцента Низомова И.М. и профессора Солиева Л.С. заверяю:

Начальник ОК ТГПУ им. С. Айни



Каримова М.

«25» 04. 2016г.