

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Эшовой Гулрухсор Бобоназаровны на тему: «Процессы образования координационных соединений в системах железо(0) - железо(II) – глицин - вода и железо(II) – железо(III) – глицин - вода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Многие координационные соединения переходных металлов, особенно железа с донорными атомами азот-, серо- и кислородсодержащих органических лигандов, являются структурными моделями активных центров металлоферментов. Они проявляют высокую биологическую активность, поэтому на их основе разрабатываются эффективные лекарственные препараты, применяемые в фармакологии, медицине, и косметологии. В некоторых областях промышленности при высоких температурах и давлениях указанные выше комплексы используются как катализаторы.

Биологическая активность комплексов связана с тем, что координационные соединения микроэлементов играют роль катализаторов процессов окисления и являются точной моделью природных ферментов и биологических переносчиков кислорода: цитохромов, ферредоксинов, гемоглобина. Следует отметить, что железо как «металл жизни» постоянно присутствует в живых организмах в виде всевозможных комплексных соединений с органическими лигандами, в том числе и аминокислотами (глицином). Способность образовывать прочные комплексы с металлами как бы запрограммирована в самой структуре аминокислот. Поэтому изучение процессов комплексообразования 3d-металлов с аминокислотами является актуальной задачей многих направлений химической науки, в том числе физической химии.

Диссертационная работа Эшовой Гулрухсор Бобоназаровны посвящена изучению процессов образования комплексов в системах: железо(II) - железо(III) – глицин – вода и железо(0) - железо(II) – глицин – вода методом окислительного потенциала в широком интервале ионных сил раствора при температуре 298.16 К, выявлению основных закономерностей их протекания, составлению химических моделей существующих равновесий.

Научная новизна диссертационной работы представляет из себя следующее:

- впервые методом рН-метрии при 298.16 К, концентрациях 0.001, 0.002, 0.003 и пяти ионных силах раствора в интервале 0.10÷1.00 моль/л исследованы процессы ионизации глицина, а также получены закономерности их протекания;
- методом окислительного потенциала Кларка - Никольского изучены процессы комплексообразования железа в окислительно-восстановительной системах: Fe (0)–Fe (II)–глицин – H₂O и Fe (II) –Fe (III)– глицин – H₂O при ионных силах раствора: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1.00 моль/л и различных концентрационных параметрах, установлены состав, области существования и доминирования комплексов;
- выявлено влияние ионной силы раствора на процессы образования комплексов Fe(III) и Fe(II), их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант образования комплексов от ионной силы раствора;
- для исследованных систем впервые составлены математические и химические модели процессов образования всех координационных соединений железа, которые позволяют быстро и достоверно осуществлять термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ;
- показана возможность применения окислительной функции Юсупова к изучению процессов комплексообразования в системах железо(0)-железо(II)-глицин-вода и железо(II)-железо(III)-глицин-вода.

Теоретическая и практическая значимость полученных соискателем данных. Координационные соединения железа (II) и (III) с глицином проявляют выраженную биологическую активность, поэтому могут быть использованы в медицине, для синтеза на их основе более эффективных, без побочных действий лекарств, в косметологии, а также для получения микроудобрений для сельского хозяйства, как микродобавки к кормам птиц, животных, особенно молодняка. Сведения о составе, константах образования глицинатных комплексов железа пополняют имеющийся пробел в литературе. Все термодинамические константы и модельные параметры могут быть использованы как справочные данные специалистами химиками разного профиля. На основе химических моделей и модельных параметров можно легко определить оптимальные условия выделения из раствора наиболее устойчивых координационных соединений железа с глицином, которые проявляют высокую биологическую активность.

При изучении процессов комплексообразования железа или других переходных металлов с аминокислотами, осуществлении расчетов по равновесиям можно использовать готовые химические модели из данной

работы. Результаты диссертационной работы и полученного автором 1 малого патента Республики Таджикистан внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, используются и будут использоваться при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов базируется на:

- получении точных, достоверных экспериментальных данных, проведении их критического анализа на основе современных методов математической обработки и статистики;
- сопоставлении результатов с известными литературными данными источников и выявления их соответствия;
- согласованности установленных теоретических закономерностей с экспериментальными и общих выводов работы с фундаментальными основами координационной и физической химии.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цель и задачи исследования, все экспериментальные результаты получены им лично или при его непосредственном участии. Соискателем проведены анализ литературных данных по теме, интерпретация полученных результатов эксперимента, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

Научные исследования по теме диссертации проведены соискателем на кафедре физической и коллоидной химии, лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физическая химия» НИИ Таджикского национального университета в соответствии с научными направлениями «Термодинамическая характеристика образования координационных соединений переходных металлов в водных растворах и исследование химических свойств на поверхности раздела твердое вещество-раствор» (№ гос. регистрации 0104ТД604), «Синтез, исследование и испытания гомо-, гетероядерных и гетеровалентных координационных соединений» (№ гос. регистрации 0109ТД802).

Использованные научные источники, состоящие из 143 наименований, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.1-2013. Библиографическая запись. Структура и правила оформления.

Публикации и апробация результатов работы соискателя. Полученные диссертантом экспериментальные результаты прошли апробацию на международных, региональных и республиканских

конференциях. Данные диссертационной работы отражены в 21 научных публикациях, в числе которых 4 статьи в рецензируемых журналах рекомендованных ВАК РТ и Российской Федерации, в материалах 16 конференциях различного уровня, а также в малом патенте на изобретение РТ.

Структура и содержание диссертации. Работа Эшовой Г. Б. состоит из введения, 2 глав (обзора литературы и экспериментальной части), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 143 наименований, приложения. Она изложена на 133 страницах компьютерного набора, экспериментальная часть работы включает 38 рисунков, 36 таблиц.

Введение работы включает обоснование актуальности темы исследования, выбор объектов, сформулированные цель и задачи, научную новизну и практическую значимость диссертационной работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе даётся обзор литературы по теме, рассмотрены физико-химические свойства аминокислот (глицина), сделан анализ сведений об аминокислотных координационных соединениях металлов, глицинатных комплексах железа.

Во второй главе описываются данные по рН-метрическому исследованию процессов ионизации глицина. Установлено, что в водных растворах в зависимости от рН среды глицин существует в трех формах: в кислой области в виде катиона (H_2L^+), в слабокислых и нейтральных средах как цвиттерион (HL^\pm), ближе к щелочной среде – в виде аниона (L^-). Экспериментально при ионных силах раствора 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1.00, а также температуре 298.16 К определены значения констант pK_{a1} и pK_{a2} ионизации глицина, которые в дальнейшем использованы при расчете ионных равновесий процессов образования глицинатных комплексов железа. Установлена закономерность и выведены уравнения зависимости pK аминокислоты от ионной силы раствора, определены их коэффициенты.

Система Fe(II) – Fe(III)– Gly – H₂O изучена методом оксрeдметрии. Установлено формирование 11 координационных соединений трех- и двухвалентного железа различного состава с цвиттер ионом и анионом глицина, а также гетеровалентного комплекса состава: $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$; $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$; $[Fe(HL)_3(H_2O)_3]^{3+}$; $[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$; $[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^+$; $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^+$; $[Fe(HL)L^-(H_2O)_4]^+$; $[Fe(HL)_2(OH)(H_2O)_3]^+$; $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^0$; $[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^+$.

Концентрационные константы образования глицинатных координационных соединений Fe(II) и Fe(III) рассчитаны методом последовательного приближения (итерацией) окислительной функции, а затем их термодинамические значения. На основе теории Дебая-Хюккеля выведены зависимости концентрационной константы равновесия координационных соединений от ионной силы раствора, рассчитаны их коэффициенты.

Методом окислительного потенциала с применением стального электрода изучена система Fe(II) – Gly – H₂O. Установлено образование комплексов следующего состава: [Fe(OH)(H₂O)₅]⁺; [FeHL(H₂O)₅]²⁺; [Fe(HL)₂(H₂O)₄]²⁺; [Fe(HL)(OH)(H₂O)₄]⁺; [Fe(HL)L⁻(H₂O)₄]⁺; [Fe₂(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]²⁺; [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁰. Процессы образования комплексов исследованы при различных ионных силах, выведено уравнение зависимости концентрационных констант устойчивости координационных соединений от ионной силы раствора, рассчитаны их коэффициенты. Кроме того, построены диаграммы распределения, выявлены области существования и доминирования комплексов. На основе полученных данных можно выбрать условия формирования координационных соединений и осуществить их направленный синтез. Автором диссертационной работы составлены химические модели равновесий для 30 систем, определены модельные параметры комплексов, их области доминирования, по которым можно определить вероятность и оптимальные условия выделения комплексов из раствора. Термодинамические расчеты и статистическая обработка полученных экспериментальных данных проведены с применением компьютерных программ «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

При анализе содержания работы, в первую очередь, следует отметить большой объем экспериментальных и расчетных данных, полученных соискателем с использованием 2 компьютерных программ, успешную апробацию, обсуждение на республиканских и международных научных конференциях. Она соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия, которые отражают нижеследующие пункты: п. 1. экспериментальное определение и расчет параметров молекул (методом рН-метрического титрования при пяти значениях ионных сил раствора определены значения константы ионизации глицина при различных его концентрациях; методом окислительного потенциала изучены процессы комплексообразования в системах Fe(II) - Fe(III) – глицин – вода в широком интервале рН и ионных сил раствора определены полный состав внутренней координационной сферы 11 образующихся координационных соединений;

методом окислительного потенциала в широком интервале рН и ионных сил раствора с применением стального электрода впервые исследовано комплексообразование в системе: Fe(II) - Fe(0) – глицин – вода, определены полный состав внутренней координационной сферы 7 глицинатных комплексов Fe(II), выявлена закономерность влияния ионной силы раствора на константы устойчивости координационных соединений, выведено соответствующее уравнение и рассчитаны их коэффициенты – глава 2 работы); п. 2. **экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем** (составлены химические модели равновесий образования комплексов для 30 систем в экспериментальных условиях, рассчитаны все модельные параметры: концентрационные и термодинамические константы устойчивости комплексов, степени их накопления, области существования и доминирования, по которым можно определить вероятность и оптимальные условия их выделения комплексов из раствора – глава 2 работы); п. 3. **теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия** (влияние ионной силы раствора на процессы ионизации глицина и значения всех модельных параметров глицинатных координационных соединений за счет межчастичного взаимодействия атомов фонового электролита, аквакомплексов, катионов, анионов, лигандов, металлов- комплексообразователей, изменения их коэффициентов активности, уменьшения и увеличения электростатических сил взаимодействия между ними – глава 2 работы); п. 9. **элементарные реакции с участием активных частиц** (реакции образования глицинатных координационных соединений железа(II) и железа(III) в системе железо(III) - железо(II) – глицин – вода при пяти ионных силах раствора и различных концентрациях основных компонентов системы, реакции образования глицинатных координационных соединений железа(II) в системе железо(0) - железо(II) – глицин – вода при пяти ионных силах раствора и различных концентрациях основных компонентов системы); п. 10. **связь реакционной способности реагентов с условиями осуществления химической реакции** (комплексообразующая способность базисных частиц изученных систем и состав образующихся координационных соединений полностью зависит от концентрационных, температурных условий, ионной силы раствора, в том числе конкурентного комплексообразования между глицином и ионами гидроксила за обладание места во внутренней координационной сфере - глава 2 работы).

Вместе с тем по диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В диссертации приведены большое количество таблиц по химической модели образования комплексов Fe(II) и Fe(III) в системах Fe(0) – Fe(II) - глицин-вода и Fe(II)-Fe(III)-глицин-вода, которые можно было бы привести в приложении диссертации.
2. В работе проведены расчеты и статистическая обработка данных по значениям констант устойчивости комплексов с использованием программы «SigmaPlot-10.0». Принцип использования данной программы в диссертации не описывается.
3. Общеизвестно, что при повышении pH, обычно протекает гидролиз железа, который должен значительно влиять на состав образующихся комплексов. В диссертации этот вопрос не обсуждается.

Все перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают теоретическую и практическую значимость диссертации, а также положительного впечатления от рецензируемой работы. Она содержит новые научно-теоретические и практические результаты и положения, которые свидетельствуют об определенном личном вкладе соискателя в физическую химию. Сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны, цитирование оформлено корректно, ссылки на авторов и соавторов оформлены в соответствии с критериями, установленными ВАК Республики Таджикистан.

Диссертационная работа Эшовой Гулрухсор Бобоназаровны на тему: «Процессы образования координационных соединений в системах железо(0) - железо(II) – глицин - вода и железо(II) - железо(III) – глицин - вода», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, является завершённой научно-квалификационной работой. В ней содержатся новые данные о составе, областях образования и доминирования, устойчивости глицинатных комплексов железа(II) и железа(III) установленные методом окислительного потенциала в широком интервале ионных сил раствора при температуре 298.16 К. Выявлены основные закономерности протекания процессов комплексообразования, составлены химические модели равновесий 30 систем. Диссертационная работа соискателя по объёму, теоретической и практической значимости, новизне отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26 ноября 2016 г. за № 505, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Её автор заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, проректор по учебной работе Хатлонского государственного медицинского университета,
к. х. н., и.о. доцента

B. Gaфurov

Гафуров Б.А.

Подлинность подписи проректора по учебной работе Хатлонского государственного медицинского университета, к. х. н., и. о. доцента кафедры химии и медицинской биологии ХГМУ **Гафурова Б. А.**



заверяю:

Начальник ОК
Хатлонского государственного
медицинского университета



Холов Ш. И.

**ДОНИШГОҶИ ДАВЛАТИИ
ТИББИИ ХАТЛОН**

Сурога: н. Дангаракӯза, Исмаиловский район, ул. Исмата Шарипова, 3,
Шарифов-3; индекс 735320

Хатлонская область, Дангаринский р-н, ул. Исмата Шарипова, 3,
Хатлонский государственный медицинский университет.

Тел: 985-01-69-69. E-mail: gafurov.bobomurod.64@mail.ru