



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10, Тел.: (992 37) 221-35-11, Факс: (992 37) 221-71-35, E-mail: [ttu@ttu.tj](mailto:ttu@ttu.tj), Web: [www.ttu.tj](http://www.ttu.tj)

от «18» 12 2017г. № 27/1311



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского технического  
университета им. акад. М.С. Осими,  
д.т.н., профессор, член-корр. АН РТ

Одиназода Х.

«15» 12 2017 г.

## О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Эшовой Гулрухсор Бобоназаровны на тему:

«Процессы образования координационных соединений в системах  
железо(0) – железо(II) - глицин - вода и железо(II) – железо(III) –  
глицин - вода», представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

**02.00.04 – физическая химия**

Синтез и исследование закономерностей образования моно-, полиядерных, гомо-, гетеровалентных и гетероядерных комплексов переходных металлов с аминокислотами, особенно с биологически активным глицином, является одним из приоритетных направлений современной координационной химии. Эти процессы являются достаточно сложными, а при этом образуются координационные соединения, которые отличаются составом, размерами, зарядом, химической и биологической активностью.

Другая важная особенностью координационных соединений металлов переменной валентности – они являются структурными моделями активных

центров металлоферментов с донорными атомами азот-, серо- и кислородсодержащих органических лигандов, каким является лиганд исследования - глицин. Такие комплексы проявляют высокую биологическую активность, на их основе разработаны эффективные лекарственные препараты, применяемые в фармакологии, медицине, в сельском хозяйстве для получения микроудобрений, как микродобавки к кормам животных и птиц. Некоторые из указанных комплексов являются уникальными катализаторами, используемыми в промышленности при высоких температурах и давлениях. Большая часть таких комплексных соединений обладают магнитными и антиферромагнитными свойствами.

Координационные соединения железа являются объектами исследования, где основная проблема состоит в изучении взаимодействия металла с биолигандами и выяснения природы и параметров химической связи в биокомплексах, их строения, основных функций, выполняемых ими в живом организме. Изучение процессов комплексообразования необходимо также для моделирования биопроцессов, раскрытия их механизмов.

**Целью работы** соискателя Эшовой Г.Б. было исследование процессов комплексообразования 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, выявлении основных закономерностей их протекания, составлении химических моделей равновесий.

Из выше изложенного можно сказать, что тема диссертационной работы является актуальной и имеет высокую теоретическую и практическую значимость.

#### **Научная новизна диссертационной работы:**

- 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;
- процессы комплексообразования железа в окислительно-восстановительных системах: Fe (0)–Fe (II)–глицин – H<sub>2</sub>O и Fe (II) –Fe (III)–глицин – H<sub>2</sub>O изучены методом окислительного потенциала Кларка - Никольского 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;
- установлено влияние ионной силы раствора на процессы образования комплексов Fe(III) и Fe(II), их константы устойчивости. Выведены

уравнения зависимости констант образования комплексов от ионной силы раствора в интервале от 0,1-1,0 моль/л;

- впервые для исследованных систем составлены математические и химические модели процессов образования 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 результатов.** Комплексные соединения железа (II) и железа (III) с глицином могут быть использованы в медицине (для синтеза на их основе более эффективных и без побочных действий лекарственных препаратов), в косметологии, а также для получения микроудобрений для сельского хозяйства и как микродобавки к кормам птиц и животных, особенно молодняка.

Сведения о модельных параметрах глицинатных комплексов железа пополняют имеющийся пробел в литературе. Все термодинамические константы и рассчитанные 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.

Следует отметить, что при изучении процессов комплексообразования железа или других переходных металлов с аминокислотами, осуществлении расчетов по равновесиям можно использовать готовые химические модели или принцип моделирования равновесий из данной работы. Данные диссертационной работы и полученного автором малого патента Республики Таджикистан внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, используются и могут быть использоваться при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями химических отделений Высших учебных заведений Таджикистана.

**Достоверность результатов диссертационной работы основывается на:**



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

**Личный вклад соискателя.** Цель и задачи исследования сформулированы автором диссертационной работы, 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, проведенные диссертантом** выполнены 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).

**Основные положения** диссертационной работы отражены в автореферате, а опубликованные материалы, без сомнения, отражают содержание диссертационной работы. 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 диссертационной работы.** Полученные соискателем экспериментальные результаты прошли апробацию на международных, региональных и республиканских конференциях. Данные работы отражены в 21 научной публикации, в числе которых 4 статьи в рецензируемых журналах рекомендованных ВАК РТ и Российской Федерации, в материалах 16 конференций различного уровня, а также в малом патенте РТ.

**Структура и содержание диссертации.** Работа Эшовой Г. Б. состоит из введения, 2 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы,

включающего 143 наименований, приложения. Она изложена на 133 страницах компьютерного набора, экспериментальная часть работы включает 38 рисунков, 36 таблиц.

**Во введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен полный анализ литературных данных по теме, описаны физико-химические свойства глицина и аминокислот в целом, приведены сведения об аминокислотных координационных соединениях металлов, глицинатных комплексах железа.

• **Во второй главе** изложены результаты рН-метрического исследования процессов ионизации глицина. Установлено, что в водных растворах в зависимости от рН среды глицин существует в трех формах: катионной (в кислой области), цвиттерионной (в слабокислых и нейтральных средах) и анионной (ближе к щелочной среде), 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 ионизации глицина  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ . Полученные данные использованы в дальнейшем при расчете ионных равновесий и констант образования глицинатных комплексов железа. Выявлена закономерность и выведены уравнения зависимости рК аминокислоты от ионной силы раствора, определены их коэффициенты.

Изучена система **Fe(II) – Fe(III) – Gly – H<sub>2</sub>O**. Для исследования процессов образования координационных соединений использован метод оксредметрии Кларка-Никольского. Установлено формирование 11 координационных соединений трех- и двухвалентного железа различного состава с цвиттер ионом и анионом глицина, а также гетеровалентного комплекса следующего 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 итерацией (методом последовательного приближения) окислительной функции, а затем, экстраполяцией их зависимостей от ионной силы раствора (при пяти значениях) на ноль - 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, впервые с применением стального электрода изучена **система Fe(II) – Gly - H<sub>2</sub>O**. Установлено образование 7 комплексов двухвалентного железа следующего состава:  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}^-(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ . Процессы формирования указанных комплексов изучены при различных ионных силах от 0,1 до 1,0 моль/л. Выведены уравнения зависимости концентрационных констант устойчивости координационных соединений от ионной силы раствора, рассчитаны их коэффициенты с использованием компьютерной программы и теоретически, по теории Дебая-Хюккеля. Кроме того, рассчитаны и другие модельные параметры координационных соединений, например, мольные доли, на основе которых построены диаграммы их распределения, выявлены области существования и доминирования комплексов. Преимущество таких диаграмм распределения в том, что по их данным можно определить оптимальные условия выделения тех или других комплексов и вести направленный синтез с последующим выделением продукта в твердом виде.

Необходимо отметить, что диссертация Эшовой Г. Б. хорошо оформлена и иллюстрирована большим количеством рисунков, написано очень понятно, проведен очень большой объем экспериментальной работы. Думается, что расчетные работы заняли не меньше времени, что чувствуется по количеству данных и таблиц. Химические модели равновесий составлены соискателем для 30 систем, определены модельные параметры комплексов, их области доминирования, по которым можно определить вероятность и оптимальные условия выделения комплексов из раствора. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научно-теоретические и практические результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты. Данные работы свидетельствуют об определенном личном вкладе соискателя в такие разделы физической химии, как растворы слабых электролитов, процессы комплексообразования металлов переменной валентности и их зависимость от ионной силы раствора, концентрационные и термодинамические константы образования координационных соединений.

Диссертационная работа соискателя соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия по ряду пунктов:

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 pH и ионных сил раствора, определены полный состав внутренней координационной сферы 11 образующихся координационных соединений; методом окислительного потенциала в широком интервале pH 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).

Диссертационная работа Эшовой Г. Б. представляет собой завершенное научное исследование. Однако, при чтении автореферата и работы возникли следующие замечания:

1. При поведении эксперимента в системе Fe(0)-Fe(II)-глицин-вода использовался стальной электрод. Подробно не описан механизм его работы, хотя содержание углерода в электроде минимальное и им получены воспроизводимые результаты.
2. На стр. 50 приводятся зависимости  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  глицина от ионной силы раствора (рисунки 12 и 13). Ход кривых сильно отличается друг от друга, но в диссертации этот факт не обсуждается.
3. Если бы в диссертации были приведены предполагаемые структуры образующихся координационных соединений, работа была бы ещё более значимой.
4. В работе имеются небольшие технические ошибки.

Приведенные замечания нисколько не снижают высокую теоретическую и практическую значимость работы соискателя.

Представленные соискателем сведения об опубликованных ей работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны. В диссертационной работе 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 завершенной 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 объему, 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.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры общей и неорганической химии факультета Инновационной технологии Таджикского технического университета им. акад. М. Осими протокол № 4 от 12 декабря 2017 г.

Заведующий кафедрой «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими, кандидат химических наук, доцент  
Тел.:(992) 93-902-71-71  
E-mail. h.zoirov@mail.ru

Зоиров Х. А.

Доктор химических наук, профессор кафедры «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими  
Тел.:(992) 93-571-21-25  
E-mail. badalovab@mail.ru

Бадалов А. Б.

Подписи заведующего кафедрой «Общей и неорганической химии», к.х.н., доцента Зоирова Х. А. и д.х.н., профессора этой же кафедры Бадалова А. Б.

**заверяю:**

Ученый секретарь Ученого совета Таджикского технического университета им. акад. М. Осими

Сафаров Ф. М.

Почтовый адрес: 734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10.  
Тел.:(992 37) 221-35-11, E-mail:ttu@ttu.tj.