

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Манонова Камолиддина Абдужалиловича
«Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы и необходимость проведения исследований

Химия имидазола имеет определенный интерес в связи с широким спектром применения его производных в разных отраслях промышленности 1-метил-2-меркаптоимидазол является антитероидным препаратом в медицине, 2-метилимидазол используется в качестве красителя в пищевой промышленности, а также как сырьё для получения фармацевтических препаратов, обладающих антимикозной и противоинойфекционной активностью, 2-замещенные имидазолы в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол. Соединения меди нашли широкое практическое применение в качестве катализаторов гомогенных и гетерогенных реакций, фунгицидов, пестицидов и консервантов древесины, пигментов для красок и стекол, а также в высокотемпературных сверхпроводниках. В этой связи, изучение комплексообразования лигандов из класса имидазолов с металлами жизни представляет большой интерес.

Медь имеет весьма богатую координационную химию. Синтезированные комплексы меди известны в степенях окисления от 0 до +4. В научной литературе имеются сведения о синтезе и изучении координационных соединений меди (II) с производными имидазола в водных растворах. Определен способ координации этого класса органических лигандов с медью (II) и термодинамические характеристики реакции комплексообразования. Анализ литературы показывает, что комплексообразование меди (II) с производными имидазола в основном изучены в водных растворах. Вместе с тем, на донорно-акцепторную активность органических лигандов и меди (II) существенное влияние оказывает рН раствора (кислотность среды).

В этой связи, разработка оптимальных условий синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, установление их состава и строения, определение устойчивости и термодинамических функций в растворах HCl, H₂SO₄, HBr, HNO₃ разной концентрации является актуальной задачей для современной координационной химии. В этой связи исследование комплексообразования золота (III) с триазолами, изучение физико-химических свойств образующихся комплексов является актуальной задачей, представляющий теоретический и практический интерес.

Постановка цели и задач исследования. Цель работы состояла в изучении процесса комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах HCl, H₂SO₄, HBr, HNO₃ разной концентрации, определении состава и констант устойчивости образующихся комплексов, установлении влияния температуры, состава и природы раствора на устойчивость и термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также в разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и изучении их физико-химических свойств в твердом состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– в зависимости от соотношения реагирующих компонентов синтезировать новые координационные соединения меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, определить состав образующихся комплексов и изучить их физико-химические свойства.

– потенциометрически с применением окислительно – восстановительного электрода, состоящего из 1-метил-2 меркаптоимидазола и его окисленной формы исследовать процесс комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах с переменным содержанием HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃ при 273-338K.

– определить количество, состав и устойчивость комплексов образующихся при взаимодействии меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах с переменным содержанием HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃ при 273-338K.

– методом температурного коэффициента рассчитать изменения ΔH и ΔS реакций комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Выявить вклад ΔH и ΔS в изменении энергии Гиббса протекания реакции комплексообразования.

– с использованием собственных и литературных данных оценить влияние изменения состава и природы раствора, а также температуры на устойчивость и термодинамические характеристики образования комплексов.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Манонова Камолиддина Абдужалиловича «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» состоит из введения, четырех глав, выводов, изложена на 121 странице основного текста и включает 29 рисунков и 30 таблиц. Список использованных источников включает 140 наименований.

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 приведены данные относительно комплексных соединений различных металлов (Re⁵⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Cu⁺, Ag⁺) с производными имидазола. Проведенный литературный анализ показал, что комплексообразования переходных металлов с имидазолами изучено в достаточной степени. Имеются сведения о способе координации, строении и устойчивости образующихся комплексов. При этом показано, что способ координации и устойчивости комплексов определяются многими факторами, в том числе природой заместителя в молекуле имидазола, pH и

составом раствора. Вместе с тем выявлено, что комплексообразования переходных металлов с имидазолами в основном изучены (за исключением рения и молибденовых комплексов) в водных растворах. А также представлены сведения о координационных соединениях меди (II) с различными органическими лигандами. Установлено, что комплексообразования меди с некоторыми классами органических лигандов изучена на должном уровне. Имеются также отдельные сведения о комплексных соединениях меди с производными имидазола. Вместе с тем автором указано, что сведения о синтезе и исследовании процесса комплексообразования меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в литературе отсутствуют.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводятся разработанные методики синтеза, методика проведения потенциометрического титрования, расчётные формулы для определения равновесной концентрации 1-метил-2-меркаптоимидазола, методы расчёта функции образования и определения величин ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов. Исходными соединениями служили CuCl_2 , CuBr_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1-метил-2-меркаптоимидазол марки ч.д.а. Начальные концентрации растворов Cu^{2+} составили $C_{\text{Me}}^{\text{исх}}=0,1$ моль/л, а 1-М-2-МИ 0,01 моль/л. Комплексообразования Cu (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 разной концентрации исследован с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола и его окисленной формы. Перемешивание проводилось с использованием газообразного азота. Потенциометрическое титрование при комплексообразовании меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом во всех изученных средах HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 осуществляли в ячейке без переноса.

В 3 главе представлены данные по физико-химическому исследованию синтезированных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

В разделе 3.1. представлены ИК-спектроскопические исследования комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. В области поглощения валентных колебаний N-H и C-H групп (3250-3000 см^{-1}) в ИК-спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола имеются полосы слабой, средней и сильной интенсивности. Самая интенсивная полоса в этой области проявляется при 3100 см^{-1} . В ИК-спектре комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вышеуказанные полосы претерпевают незначительные изменения. Так интенсивная полоса 3100 см^{-1} в ИК спектре $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляется при 3097 см^{-1} . Незначительные изменения в интенсивности и области проявления полос, относящихся к N-H группе даёт основание предположить, что N-H группа 1-метил-2-меркаптоимидазола не участвует в координации с медью (II). Согласно литературным данным область спектра 1100-1400 см^{-1} это диапазон поглощения C=S. На основании полученных экспериментальных данных в (ощутимые изменения в интенсивности и место проявления полос, в которые вносит вклад C=S группа) и литературных источников можно предположить, что атом серы молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазол участвует в координации с медью

В разделе 3.2. представлены данные об исследовании электрической проводимости растворов синтезированных комплексов. Обработка экспериментальных данных кондуктометрических исследований дала возможность определить тип электролита, энергию активации, степень и константу диссоциации полученных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Установлено, что энергия активации электропроводности комплексов в ДМФА с возрастанием температуры уменьшается, что связано с разрушением при нагревании структуры раствора, облегчающего перемещение ионов под действием внешнего

электрического поля. Для всех комплексов с разбавлением молярная электрическая электропроводимость увеличивается.

В разделе 3.3. приводятся данные об исследовании процессов термического разложения комплексов меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Идентификация термограмм, данные элементного анализа и расчёты по доведению массы комплексов до постоянной массы дали возможность установить, что первая стадия терморазложения комплексов связана с удалением кристаллизационной и координационной воды из состава комплексов. Для комплексов содержащих координированную воду процесс терморазложения начинается выше 140⁰С. На второй стадии терморазложения происходит удаления ацидолигандов из состава комплексов, а на третьей стадии происходит полное разложения комплексов с образованием оксида меди.

В разделе 3.4. на основе проведенных рентгенографических исследований рассчитаны структурные параметры кристаллических решеток синтезированных комплексов меди (II). Установлено, что исследуемые комплексы имеют орторомбическую сингонию.

В четвертой главе представлены данные по исследованию процесса комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах хлористоводородной, бромистоводородной, азотной и серной кислот при различных температурах и концентрации НХ.

В разделе 4.1. с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазола в растворах НСl переменной концентрации в интервале температур 273-338 К. Полученные экспериментальные результаты по определению функции образования хлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов меди (II) были использованы для расчёта констант устойчивости методом Бьеррума.

Научно и практическая значимость работы

Полученные в работе данные по константам образования, термодинамическим функциям и закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры, состава и природы раствора могут быть использованы при разработке учебных пособий по «Координационной химии». Численные значения констант устойчивости и термодинамических функций будут использованы в качестве справочного материала.

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

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 6 статей и 1 тезис докладов, 3 статьи из которых в журналах рекомендованных ВАК Российской Федерации и Республики Таджикистан.

Таким образом, представленная диссертационная работа Манонова Камолиддина Абдужалиловича 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. В списке публикациях где приводится основное содержание диссертации в автореферате стр. 18 и диссертации стр. 121 неправильно приведено расположение статьи и материалов конференции, например, статья опубликованная в журнале «Наука и инновация» 2014г № 1 стр. 136-140 рассматривается как материал научных конференций.

2. В диссертации в стр. 6 и автореферат стр. 7 в разделе публикации по результатам исследований приведены 6 статей и 1 тезис докладов, а в списке опубликованных работ в дисс стр 121 и автореферат стр. 7 приводится 3 опубликованных работ в материалах конференций.

3. В диссертации и автореферате отсутствуют формула лиганда и механизм образования координационных соединений.

4. На стр 43, 44, рис. 4, табл. 3 диссертации текст не соответствует с показаниями рисунка и таблицы: т.е. говорится при разбавлении раствора молярная электрическая проводимость растворов комплексов уменьшается, а в продолжении стр. 46 диссертации в конце темы говорится: для всех комплексов с разбавлением молярная электрическая проводимость увеличивается.

5. Температура в некоторых таблицах (стр. 64, табл. 11, стр. 65, табл. 12, стр. 70, табл. 16) приводится в Кельвинах, а в некоторых в Цельсиях (стр. 47 рис. 5, стр. 48 рис. 6, стр. 49 рис. 7) и т.д.

6. На стр. 61 диссертации говорится: При потенциометрическом титровании раствором меди(II) гальванического элемента состоящего из окислительно-восстановительного электрода (1-метил-2-меркаптоимидазол и его окисленная форма) и вспомогательного хлоридсеребряного электрода потенциал элемента возрастает, за счет участия восстановленной формы комплексообразования. Не понятно о чём идёт речь, о процессе или участии окисленной или восстановленной формы лиганда или металла

комплексобразователя? Также не даётся сведения о средах которые существуют окисленной и восстановленной формы лиганда?

7. В таблицах 14, 17, 22, 26, 30 страницах 68, 73, 85, 93, 100 в диссертации и стр 13 табл 2 автореферата значение ΔH определённое методом температурного коэффициента приводится до второго знака, например 40, 36, 31, 62, 24, 73 и т д., поскольку погрешности лежат в пределах 4-6 кДж/моль по определению Васильева В.П. предел погрешности термодинамических величин приводится не во всех таблицах (Дисс. стр. 68 табл. 14, стр. 85, табл. 22, стр. 93, табл. 26, стр. 100, табл. 30, автореферат стр. 13, табл. 2).

8. На выводе 2 приводится предложение: На основании собственных ИК спектроскопических исследований и литературных данных показано, что 1-метил-2-меркаптоимидазол в твердом состоянии находится в виде двух таутомерных форм (тионной и тиольной). На основании полученных экспериментальных данных установлено, что молекула 1-метил-2-меркаптоимидазол координирует с медью (II) посредством атома серы. Но какой атом серы автором не указывается.

9. В работе встречаются ошибки редакционного характера. Например, в русском и таджикском варианте ученое звание и место работы официальных оппонентов неправильно указаны.

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

Общая оценка работы. Диссертационная работа Манонова Камолиддина Абдужалиловича «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» 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. Полученные диссертантом 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 даёт основание утверждать, что диссертационная работа Манонова Камолиддина Абдужалиловича на тему: «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан от 26.11.2016 за № 505, а автор диссертации Манонов Камолиддин Абдужалилович вполне достоин присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук, профессор,
02.00.04-физическая химия
734003. Республика Таджикистан,
г. Душанбе, пр. Рудаки 139,
e-mail: umarali55@mail.ru
Телефон: (+992) 907 46 48 29
Зав. кафедрой фармацевтической
и токсикологической химии
ГОУ «Таджикского государственного
медицинского университета
им. Абуали ибни Сино»



Раджабов Умарали

Имзобиллодпись
Раджабов Умарали

ТАСДИҚ МЕНАМОЯМ/ЗАВЕРЯЮ
САРДОРИ БАХШИ КАДРИИ ҒРК/
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ ҒРК

" 23 " 01 20 21 г/г