

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Манонова Камолиддина Абдужалиловича на тему:

**«Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Исследованию координационных соединений меди посвящено много работ, поскольку они играют важную роль в живой и неживой природе. Комплексы меди с органическими лигандами являются удобными объектами для исследования влияния структуры комплекса на физико-химические, каталитические и другие свойства координационных соединений биометаллов с биолигандами. Медь является необходимым элементом для всех высших растений и животных. При этом известно, что медь встречается в большом количестве ферментов и в переносящем кислород белке гемоглобине. Поскольку медь и его соединения имеют различные свойства, благодаря чему они широко используются в различных областях науки, то большое значение имеет разработка методик синтеза новых комплексов меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, который также является биологическим активным веществом, в растворителях различной природы. В литературе имеются данные по устойчивости комплексов с различными органическими лигандами. Однако остается неизученным процесс комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и влияние различных факторов на устойчивость и состав, образующихся комплексов.

Цель диссертационной работы Манонова Камолиддина Абдужалиловича состояло 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 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 автором 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 на тему: «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом», посвящена синтезу и исследованию комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, изучению процесса комплексообразования меди(II) с данным лигандом в растворах HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃, установлению влияния природы растворителя, температуры и концентрации на термодинамические характеристики образующихся комплексов

Диссертационная работа Манонова К.А. изложена на 121 страницах компьютерного набора, содержит 29 рисунков и 30 таблиц, список литературы содержит 140 ссылок. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении диссертации 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, в котором рассматриваются сведения относительно координационных соединений ряда металлов с производными имидазола. При анализе литературного обзора автором сделан вывод, 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, рН и составом раствора. Вместе с тем выявлено, что комплексообразования переходных металлов с имидазолами в основном исследовано в водных растворах. 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 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.

В третьей главе представлены данные по физико-химическому исследованию синтезированных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Для установления состава полученных комплексов автором использованы различные физико-химические методы (ИК-спектроскопия, кондуктометрия, рентгенография, дериватография и т.д.) исследования. На основании полученных экспериментальных данных по изучению ИК спектр некоординированного лиганда и комплексы с ним установлено, что атом серы молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола участвует в координации с медью (II). Обработка экспериментальных данных кондуктометрических исследований дало возможность определить тип электролита, энергию активации, степень и константу диссоциации полученных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Установлено, что для всех комплексов с разбавлением молярная электрическая электропроводимость увеличивается.

В четвертой главе приведены 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 HCl, H₂SO₄, HBr, HNO₃. Автором с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах разных кислот переменной концентрации в интервале температур 273-338 К. Показано, что с возрастанием количества лиганда во внутренней координационной сфере комплекса устойчивость комплексов уменьшается. Вместе с тем автором показано, что эта тенденция сохраняется при возрастании температуры. Полученный экспериментальный факт является

последствием стерических затруднений. Проведённые исследования показали, что изменение состава растворов HX от 6,0 до 0,5 моль/л не влияет на количество частиц образующихся в системе медь (II) - 1-метил-2-меркаптоимидазол. При увеличении концентрации HX в растворе в целом наблюдается возрастание устойчивости комплексов. Для всех реакций комплексообразования рассчитаны термодинамические функции. Установлено, что величина ΔH на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Энтропия для всех комплексных форм, независимо от их состава имеет отрицательное значения и вносит отрицательный вклад в самопроизвольное протекание реакции комплексообразования. Показано, что самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтальпийной составляющей.

Научная и практическая значимость работы

Впервые разработаны методики синтеза 10 новых координационных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Методом рентгенофазового анализа установлено, что синтезированные соединения имеют орторомбическую сингонию, методом ИК спектроскопии установлено, что молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола координируются с медью (II) посредством атома серы.

Установлено, что медь (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах HCl , H_2SO_4 , HBr , HNO_3 при 273-338K реагирует ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. Определено, что состав и природа HCl , H_2SO_4 , HBr , HNO_3 не влияют на количества и состав комплексных частиц, а оказывают существенное влияние на устойчивость образующихся комплексов. Выявлено, что уменьшение констант устойчивости комплексов с увеличением температуры связано с экзотермичностью реакций комплексообразования. Показано, что существенную роль в самопроизвольное протекание реакции образования комплексов меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом оказывает энтальпийное составляющее.

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. Синтезированные комплексные соединения меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом могут быть использованы в качестве биологически активных веществ при создании лекарственных препаратов.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

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 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 апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях.

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 7 печатных работ, 3 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.

При анализе диссертационной работы возникают следующие вопросы и замечания:

1. В автореферате не приведена в качестве примера таблицы по результатом потенциометрического титрования.
2. Не дано объяснение проявления различных биологических свойств (активности) синтезированных комплексов.
3. В диссертации не приводятся условия осуществления синтезов комплексов (температура, давление и др.).
4. Текст диссертации и автореферата содержат некоторые грамматические и технические ошибки.

Указанные замечания несколько не снижают теоретическую и практическую значимость выполненной работы, она представляет собой завершённое научное исследование, результаты достоверны, содержание соответствует публикациям соискателя.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Манонова Камолиддина Абдужалиловича 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.

Содержание диссертационной работы «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия:

-фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии (П.1.) - установление характер комплексообразования и числа комплексных частиц образующихся при взаимодействии меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом методом потенциометрического титрования; проведена количественная оценка устойчивости комплексных соединений меди(II) с изученным органическим лигандом, рассчитаны термодинамические характеристики образования комплексов;

-дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами (П.2.)- разработаны методики синтеза и предложены вероятные уравнения реакции образования 10 новых координационных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Установлен состав и определён способ координации лигандов в полученных комплексах;

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений (П.5.) - с использованием современных физико-химических методов, установлен состав и свойства полученных координационных соединений. ИК-спектроскопическим методом установлено, что молекула 1-метил-2-меркаптоимидазола координирует с медью (II) посредством атома серы. Рентгенографическим методом показано, что синтезированные комплексы кристаллизуются в орторомбической сингонии;

-процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов (П.7.) - методом потенциометрического титрования с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования меди (II) с этим органическим лигандом. Установлено, что медь (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом реагирует ступенчато. Определены константы устойчивости комплексов. Показано влияние температуры и концентрации растворителей на устойчивость и термодинамических характеристик процесса комплексообразования.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа «Комплексные соединения меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан от 26.11.2016 за № 505, а её автор, Манонов Камолитдин Абдужалилович вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент кандидат
химических наук, доцент,
проректор по воспитательной работе
Таджикского государственного
педагогического университета им. С. Айни
(02.00.01 – неорганическая химия)**



Мусоджонзода Дж. М.

**Почтовый адрес:
проспект Рудаки, 121,
Тел.: 918255612
E-mail: musojonova-j@mail.ru**

**Подлинность подпись проректора по воспитательной работе ТГПУ им.
С. Айни Мусоджонзода Дж. М.**



Заверяю

Назаров Д.