



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, Web: www.ttu.tj

от «___» _____ 2021г. № _____



« У Т В Е Р Ж Д А Ю »

Ректор Таджикского технического
университета им. акад. М.С. Осими,
доктор экономических наук, профессор
Давлатзода К. К.

« 05 » _____ 2021 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Манонова Камолиддина Абдужалиловича на тему: «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Химия имидазола имеет определенный интерес в связи с широким спектром применения его производных в разных отраслях промышленности. 1-метил-2-меркаптоимидазол является антигеронидным препаратом в медицине, 2-метилимидазол используется в качестве красителя в пищевой промышленности, а также как сырьё для получения фармацевтических препаратов, обладающих антимикозной и противомикробной 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. 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 pH 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.

Цель 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 разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и изучении их физико-химических свойств в твердом состоянии.

Научная новизна исследования. 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 HX при 273-338 К реагирует ступенчато с образованием четырех комплексных форм. Определено, что состав и природа HX не влияют на количество 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 самопроизвольном протекании реакции образования комплексов меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом оказывает энтальпийная составляющая.

Теоретическая и практическая ценность. Полученные в работе данные по константам образования, термодинамическим функциям и закономерностям 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.

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.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета

Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате, а опубликованные материалы, без сомнения, отражают содержание диссертационной работы. Использованные научные источники, состоящие из 140 наименований, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТа.

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 6 статей, 3 из которых в журналах рекомендованных ВАК Российской Федерации и Республики Таджикистан и 1 тезис доклада.

Структура и объем диссертации. Диссертация 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 (Re^{5+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+) с производными имидазола. Проведенный литературный анализ показал, что комплексообразование 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 устойчивость комплексов определяются многими факторами, в том числе природой заместителя в молекуле имидазола, рН и составом раствора. Вместе с тем, выявлено, что комплексообразование переходных металлов с имидазолами в основном изучено (за исключением рения и молибденовых комплексов) в водных растворах. Представлены сведения о координационных соединениях меди (II) с различными органическими лигандами. Установлено, что комплексообразование меди с некоторыми классами органических лигандов изучено 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.

В третьей главе представлены данные по физико-химическому исследованию синтезированных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Представлены данные по ИК-спектроскопическому, рентгенографическому, кондуктометрическому и термолизу комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. В диссертации автором подробно интерпретируются ИК-спектры как некоординированного органического лиганда, так и синтезированных комплексов меди с изученным лигандом. 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). В результате полученных экспериментальных данных установлено, что молекула 1-метил-2-меркаптоимидазола координирует с медью (II) посредством атома серы. Изучено электрическая проводимость растворов синтезированных комплексов. По полученным экспериментальным данным определены тип электролита, энергия активации, степень и константа диссоциации полученных комплексных соединений меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Автором установлено, что энергия активации электропроводности комплексов в ДМФА с возрастанием температуры уменьшается, что связано с разрушением структуры при нагревании раствора, облегчающего перемещение ионов под действием внешнего электрического поля. По результатам термогравиметрическим исследования установлено, что первая стадия разложения комплексов связана с их термодегидратацией. Рентгенографическим методом показано, что синтезированные комплексы кристаллизуются в орторомбической сингонии.

В четвёртой главе представлены данные по исследованию процесса комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах минеральных кислот разной концентрации в широком интервале температур. Полученные экспериментальные данные использованы для определения констант устойчивости, образующихся комплексных форм меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом методом Бьеррума. Рассчитанные константы устойчивости были уточнены уравнением третьего порядка с использованием специальной программы. Установлено, влияние различных факторов (природа растворителя, концентрация, температуры) на процесс комплексообразования. Показано, что температурный фактор в наибольшей степени влияет на изменения величин констант устойчивости.

Диссертационная работа соискателя соответствует паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия. п.1.Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии; п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; п.7.

Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений; реакции координированных лигандов.

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.

Диссертационная работа Манонова К.А. представляет собой завершённое научное исследование. Однако при её чтении возникли следующие замечания:

1. В работе встречаются ряд грамматических и стилистических ошибок.
2. В диссертации, а также в автореферате не указан, почему с чем связан выбор многих кислот в качестве среды.
3. Не указано, проверялись ли спектры ИК спектры поглощения, полученные с использованием методики прессования образцов с бромидом калия, со спектрами тех же образцов, полученных с применением методики растирания с вазелиновым маслом. Известно, что иногда наблюдается некоторые различия в ИК спектрах поглощения, полученных с применением разных методик.
4. В тексте диссертации и автореферата скудно представлены области применения синтезированных соединений.

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

Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

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

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.

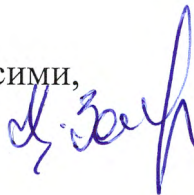
Диссертационная работа Манонова К.А. на тему: «Комплексные соединения меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия, является завершённой научно-квалификационной работой. В ней содержатся новые данные о синтезе и физико-химическом исследовании новых комплексных соединений меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и их устойчивость в растворе в зависимости от концентрации и ионной среды. Разработаны методики синтеза комплексных соединений меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, рассчитаны константы устойчивости, термодинамические функций процесса комплексообразования в зависимости от природы растворителя и температуры. Обнаружены соответствующие закономерности по влиянию различных факторов на устойчивость и термодинамических характеристик комплексов.

Диссертационная работа соискателя по объему, теоретической и практической значимости, новизне отвечает всем требованиям «Положения

о присуждении учёных степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры общей и неорганической химии факультета химической технологии и металлургии Таджикского технического университета им. акад. М. Осими протокол №4 от 10 декабря 2020 г.

Заведующий кафедрой «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими, кандидат химических наук, доцент
Тел.: (992) 93-902-70-70
E-mail: hucain@mai.ru



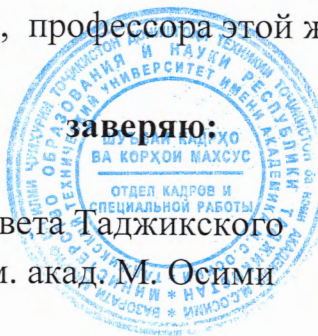
Зоиров Х. А.

Член-корреспондент НАНТ,
доктор химических наук,
профессор кафедры «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими
Тел.: (992) 93-571-21-25
E-mail: badalovG@mai.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.