



734003 ш.Душанбе,
хитбони Рудаки, 121

Тел: 224-13-83
e-mail: tgpu2004@mail.ru

734003 г.Душанбе
проспект Рудаки, 121

5.03.2019 № 02/109

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского
государственного педагогического
университета имени Садриддина Айни,
доктор исторических наук, профессор
Гаффори Н. У.
«05» 03 2019 года

ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу
Хасанова Фарруха Нурмахмадовича на тему: «Синтез и исследование
координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-
диметилпиразолин-5-тионом», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 –
неорганическая химия**

Актуальность темы.

Интерес к химии пиразола и его производным из года в год возрастает. Это связано с широким применением соединений этого класса в качестве красителей, люминесцентных и флуоресцентных веществ, а также лекарственных препаратов. Ряд производных пиразола применяется в аналитической химии для определения и выделения редких элементов. Следует отметить, что пиразолон и его производные благодаря проявлению у них донорных свойств участвуют в образовании комплексных соединений с ионами различных металлов. Среди представителей этого класса особое место занимает 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который нашёл широкое практическое применение в медицине.

В литературе приведены данные о перспективности биологически активных координационных соединений производных пиразолона с ионами Cu(II) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств. Вместе с тем, процессы комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДМП-5-Т) остаются не

изученными. В этой связи, синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств комплексов меди(II) с указанным лигандом является актуальной научной задачей, а также имеет большое теоретическое и практическое значение.

Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, изучении их физико-химических, термодинамических свойств и исследовании процессов комплексообразования ионов Cu (II) в различных средах хлороводородной кислоты в широком интервале температур.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- ♦ разработать оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с наибольшим практическим выходом и наименьшими затратами;

- ♦ различными независимыми физико-химическими методами исследования определить состав и строение синтезированных комплексов;

- ♦ определить состав, области доминирования, устойчивость, степени накопления (молярные доли) координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, образующихся в широком интервале температур и концентраций HCl;

- ♦ экспериментально установить и показать по какому механизму идет реакция комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

- ♦ установить закономерности изменения величин ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с изученным лигандом в зависимости от температуры и концентрации HCl;

- ♦ выявить светостабилизирующий эффект хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетата целлюлозы.

Научная новизна. Разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Различными независимыми физико-химическими методами исследования: кондуктометрией, ИК-спектроскопией, дериватографией, рентгенографией и потенциометрией определены состав и строение синтезированных комплексов. Установлено, что в реакцию комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион с медью (II) вступает в тионной форме. Выявлены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в зависимости от температуры и концентрации HCl. Впервые показано, что хлоридные

комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы обладают светостабилизирующим эффектом.

Практическая значимость работы. Предложенные методики получения координационных соединений Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т, результаты, полученные при изучении их физико-химических свойств, представляют интерес для прогнозирования способов синтеза, изучения состава и строения комплексных соединений других металлов с пиразолонами. Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические функции реакций образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при разных концентрациях и температурах представляют интерес для специалистов различных областей химии в качестве справочного материала. Синтезированные комплексы могут найти применение в качестве биологически активных веществ как основа лекарственных препаратов и для стабилизации, а также для улучшения физико-механических свойств полимерно-композиционных материалов.

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.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и исследование координационных соединений» им. профессора Аминджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета в соответствии с научным направлением «Исследование процессов образования комплексных соединений некоторых переходных биометаллов с биологически активными лигандами» (№ гос. регистрации №0114TJ 00360).

Основное содержание работы, новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 21 работ, в том числе 4 научных статей в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, тезисы 17 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, завершается выводами и списком литературы (133 источника). Текст диссертационной работы изложен на 138 машинописных страницах, содержит 53 рисунка и 53 таблицы.

Во введении диссертантом обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит обзор литературных данных по теме исследования. В данной главе описываются сведения о координационных соединений ряда переходных металлов с производными пиразола. Представлены данные по процессам комплексообразования меди(II) с азот- и серусодержащими лигандами. Имеется раздел, посвященный практическим аспектам использования координационных соединений. Литературный обзор вполне характеризует состояние проблемы.

Во второй главе описаны разработанные методики синтеза новых комплексных соединений координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, приборы и оборудования, используемые для физико-химического исследования синтезированных комплексов, методика проведения потенциометрического титрования и расчетная формула для определения ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов, а также методы анализа синтезированных комплексов.

В третьей главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом методами кондуктометрии, термогравиметрии, потенциометрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии. Предложены реакции образования комплексных соединений Cu(II) с изученными органическими лигандами.

На основании проведенных ИК спектроскопических исследований установлено, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона координируется к Cu(II) монодентатно посредством атома серы тионной группы. Термогравиметрическим методом идентифицированы продукты отдельных стадий терморазложения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II). Показано, что для комплекса состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, где L- -фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион на первой ступени терморазложения комплексов происходит с удалением двух молей координационной воды из состава комплекса. Установлено, что кристаллические решетки комплексных соединений $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$ $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2]$ расположением центра в узлах и гранях решетки и им соответствует орторомбическая сингония.

В четвертой главе представлены данные по разработке лигандного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные и его окисленной формы и результаты по исследованию процесса комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

в растворах HCl при различных температурах потенциометрическим методом. Для установления количества и устойчивости комплексных частиц, образующихся в растворе, данные потенциометрического титрования были обработаны методом Бьеррума. В каждой точке титрования определяли функцию образования \bar{n} и равновесную концентрацию органического лиганда. С использованием окислительно-восстановительной системы RSSR/RS, где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион исследован процесс комплексообразования меди (II) с данным органическим лигандом в растворе 0,1-7 моль/л HCl в интервале температур 273-338К. При этом установлено, что независимо от концентрации хлороводородной, с повышением температуры величины ступенчатых констант устойчивости уменьшаются. Оценены величины термодинамических функций процесса комплексообразования и выявлены соответствующие закономерности в их изменении в зависимости от концентрации HCl и числа координированных молекул изученного лиганда. Определены термодинамические характеристики процесса комплексообразования, установлено влияние концентрации HCl на устойчивости комплексов и термодинамических функций процесса комплексообразования.

Пятая глава диссертации посвящена поиску аспектов практического использования некоторых полученных координационных соединений. Исследовано влияния 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений состава $[CuL_2Cl_2]$ и $[CuL_3Cl_2H_2O] \cdot H_2O$ на светостойкость диацетат целлюлозной пленки и токсикологического влияния комплексного соединения состава $[CuL_2Cl_2]$.

Диссертационная работа соискателя соответствует паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия, который отражает нижеследующие пункты:

- фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии (П.1.). -определён состав и устойчивость комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;
- установлены закономерности в изменении ступенчатых констант устойчивости комплексов в зависимости от температуры опыта, концентрации кислоты;
- рассчитаны термодинамические функции образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и выявлены закономерности в измерении величины ΔG , ΔS и ΔH в зависимости от количества присоединённых молекул органического лиганда и концентрации хлороводородной кислоты
- дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами (П.2.)- синтезированы 19 новых комплексных

соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. С использованием различных физико-химических методов исследования определены свойства, состав и строение синтезированных комплексов.

-реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях (П.4)- изучен процесс взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах. Показано, что роданидные ионы могут замещать галогенидные ионы, но не могут вытеснять координированные молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона из внутренней сферы комплексов;

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений (П.5).- установлены состав и строение полученных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом данными элементного анализа, кондуктометрическим, ИК-спектроскопическим, дериватографическим и рентгенографическими исследованиями; -показано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион к меди(II) координируется монодентатно, посредством атома серы тионной группы. Показано, что все синтезированные соединения являются устойчивыми и твёрдыми веществами;

-процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов (П.7.). - с использованием окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS- где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион исследован процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1÷7,0 моль/л HCl при различных температурах.

Диссертационная работа Хасанова Ф.Н. представляет собой завершённое научное исследование. Однако при чтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. На стр. 57-58 диссертации приведены уравнения Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера, однако в диссертации не дано разъяснение, почему выбраны именно эти уравнения, хотя в литературе известны множество других кинетических уравнений.
2. Термин «роданидный» лиганд, лучше было бы заменить на «тиоцианидный».
3. Не дано объяснение причины по которой роданиды замещают в комплексе только галогенид ионов, но не органические лиганды.
4. Для получения более полной информации о равновесиях в растворах комплексов меди (II) желательно было бы кроме метода Бьеррума использовать и другие известные методы которые давали бы возможность определить образование комплексов в растворе.

5. В тексте диссертации и автореферата встречаются стилистические и грамматические ошибки.

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

Полученные Хасановым Ф.Н. экспериментальные данные и результаты их теоретических обобщений прошли хорошую апробацию на международных, республиканских конференциях и симпозиумах. Они опубликованы в ряде международных и рекомендованных ВАК Российской Федерации журналах. Достоверность полученных Хасановым Ф.Н. результатов не вызывают сомнений, так как работа выполнена с использованием современных независимых физико-химических методов исследований.

Содержание автореферата отражает цели и задачи исследования, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов. Диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Хасанов Фаррух Нурмахмадович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. - неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утверждён на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (протокол №_6_ от «23» февраля 2019).

Адрес: 734003, г. Душанбе, пр. Рудаки 121, Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С. Айни, химический факультет.

E-mail: tgpu2004@mail.ru. Тел: 224-13-83.

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»

Таджикского государственного

педагогического университета им. С. Айни,

кандидат химических наук по специальности

02.00.01-неорганическая химия, доцент

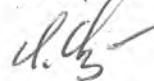


Низомов И.М.

Профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»

ТГПУ им. С. Айни, доктор химических наук по специальности

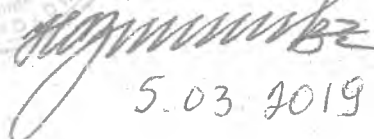
02.00.01-неорганическая химия,



Солиев Л.С.

Подписи доцента Низомова И.М. и профессора Солиева Л.С. заверяю:

Начальник ОК ТГПУ им. С. Айни



5.03.2019

Назаров Д.