

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Мирзохонова Диловара Чупоновича на тему: «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Актуальность темы. Химия координационных соединений, содержащие в качестве комплексообразователя переходные металлы интенсивно развивается. Многие координационные соединения металлов проявляют биологические активные свойства, что позволяет их использовать в медицинской практике. Комплексные соединения d-переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами обладают эффективным фармакологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности биосистем. 2-метилимидазол (2-МИ) и 1-метил-2-меркаптоимидазол (1-М-2-МИ) выбранные в качестве лигандов, обладая высокой донорной активностью, одновременно проявляют и биологическую активность. 2-МИ широко используется в качестве исходного сырья для получения противоинфекционных препаратов, а 1-М-2-МИ нашёл широкое применение в медицинской практике для лечения тиреотоксикоза. Производные имидазола находят все большее применение в качестве хемосенсоров для определения ионов тяжёлых металлов в водных и водно-органических растворителях. Координационные соединения 1-М-2-МИ с некоторыми d-металлами также проявляют высокую биологическую активность и в некоторых случаях эта активность выше, чем у свободного 1-М-2-МИ.

Комплексообразование кадмия(II) с такими производными имидазола, как 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол в водных и водно-органических растворителях переменного состава остаются неизученными, хотя эти органические лиганды являются фрагментами многих биомолекул, лекарственных соединений и других практически важных веществ. Термодинамические исследования комплексообразования кадмия(II) с производными имидазола в водно-органических растворителях представлены в гораздо меньшей степени, что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса.

Вышеперечисленные проблемы, решение, которых является объектом представленной диссертационной работы, имеют важное значение для развития координационной, физической и прикладной химии, что и определяет актуальность работы.

Целью исследования явилось изучение кислотно-основных равновесий в растворах 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола, взаимодействия кадмия(II) с этими органическими лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава, определение

термодинамических характеристик образующихся комплексов, выявление закономерностей влияния природы органического лиганда, температуры и растворителя на равновесие образования комплексов.

Задачи исследования:

- методом рН метрического титрования исследовать кислотно-основные равновесия 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Выявить, как влияет введение заместителей в имидазольное кольцо на величину pK_a , дать объяснение влиянию растворителя на кислотно-основные равновесия органических лигандов с использованием сольватационно-термодинамического подхода;
- потенциметрическим методом с использованием кадмиевого ионоселективного электрода исследовать комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. Дать объяснение изменению устойчивости комплексов в зависимости от температуры и природы органического лиганда.
- рассчитать термодинамические функции реакции комплексообразования с использованием найденных констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, построить диаграммы распределения комплексов.
- установит степен влияния водно-метанольных и водно-этанольных растворителей на константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ.
- установить влияние сольватации реагентов в изменении энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ при переносе из воды в водно-спиртовые растворители.

В диссертации Мирзохонова Диловара Чупоновича представлены экспериментальные результаты, обладающие научной новизной, которые имеют теоретическую и практическую значимость.

Структура диссертации соответствует решению тех научно-исследовательских задач, которые поставил перед собой автор. Основное научное содержание рассматриваемой диссертационной работы, её научная новизна, практическая ценность полученных результатов, их оригинальность.

Диссертационная работа состоит из перечня сокращений, введения, общей характеристика работы, обзора литературной части, трёх глав, обсуждение полученных результатов, выводов и списка литературы, публикаций по теме диссертаций, изложена на 135 странице основного текста и включает 27 рисунков и 29 таблиц. Список использованных источников включает 127 наименований.

Во введении обоснованы актуальность, сформулированы цели научной работы, значимость проводимых исследований, отражена практическая значимость, описана научная новизна и перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору и обобщению литературных источников по комплексообразованию имидазолов с элементами периодической системы, комплексным соединениям d-переходных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами и комплексообразованию ионов d-переходных металлов с органическими лигандами в водно-органических растворителях. Анализ и обобщение литературных источников показал, что при исследовании комплексообразования этих металлов большое внимание уделено синтезу, установлению состава, определению устойчивости их комплексных соединений с выше перечисленными органическими лигандами. Сделано заключение о том, что к началу проведения настоящего исследования комплексообразование кадмия(II) с такими производными имидазола, как 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол в водных и водно-органических растворителях переменного состава остается неизученным. Термодинамические исследования комплексообразования кадмия(II) с производными имидазола в водно-органических растворителях представлены в гораздо меньшей степени, что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса.

Вторая глава диссертации разделена на четыре раздела. **В первом разделе** приводятся данные о методиках и технике потенциометрических измерений, расчётные формулы для определения равновесной концентрации 2-МИ и 1-М-2-МИ, методы определения констант ионизации органических лигандов и констант устойчивости образующихся комплексов.

Во втором разделе приводятся результаты исследования кислотно-основных равновесий органических лигандов в воде и водно-спиртовых растворителях.

В разделе 3 обсуждаются результаты по термодинамике комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ при 278-318К. На основании проведенных исследований установлено, что при титровании водного раствора кадмия(II) раствором 2-метилимидазола в интервале 278-318К потенциал гальванической цепи, состоящей из кадмиевого ионоселективного и хлорсеребряного электродов плавно уменьшается. Уменьшение потенциала связано с убылью концентрации кадмия в результате реакции комплексообразования.

В четвёртом разделе приведены данные о термодинамике комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. В молекуле 1-метил-2-меркаптоимидазола, в отличие от 2-метилимидазола, имеются 2 потенциально донорных атома (атом серы и пиридиновый атом азота). С научной точки зрения важным является установление влияния меркапто-группы на донорную активность молекулы 2-МИ. В системе Cd^{2+} -1-М-2-МИ- H_2O при возрастании концентрации органического лиганда относительно ионов Cd^{2+} , наблюдается изменение электродного потенциала в отрицательную сторону, то есть к уменьшению, что является следствием связывания ионов Cd^{2+} в реакцию комплексообразования.

В третьей главе приводятся результаты комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава. Большой заслугой автор

диссертации является то, что он изучил закономерности образования комплексов в зависимости от природы комплексообразователя, органического лиганда и растворителя. Константы устойчивости 1-М-2-МИ комплексов Cd(II), рассчитанные нами в воде и водно-этанольных растворителях, были использованы для определения энергии Гиббса реакции (ΔG^0_r) и энергии Гиббса переноса реакции из воды в водно-этанольные растворители ($\Delta_r G^0_r$), а имеющиеся литературные данные переноса $\Delta_r G^0_{Cd^{2+}}$ и $\Delta_r G^0_{1-М-2-МИ}$ использованы для расчета энергии Гиббса переноса комплексных частиц. Для образующихся комплексных форм определены величины общих и ступенчатых констант устойчивости (образования). Графическим методом Бьеррума из кривых образований оценены, а затем уточнены величины ступенчатых констант образования. Автором с использованием значений констант устойчивости методом температурного коэффициента рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования. Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений $\Delta_r G^0_1$ определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов сформулированные в диссертации. Автором применялись современные методики сбора и обработки экспериментальных данных с привлечением различных компьютерных программ. Достоверность полученных результатов обеспечена и обоснована применением современных физико-химических методов исследований, статистической обработкой результатов. Полученные результаты не противоречат данным других авторов.

Личный вклад автора в работу состоял в разработке направления исследования, планировании, формулировке задач исследования, непосредственном участии во всех этапах экспериментальных исследований, интерпретации, анализа и обобщение полученных экспериментальных данных, формулировании выводов.

Теоретическая и практическая ценность. Экспериментальные результаты и их обобщение, сделанные по работе, вносят значительный вклад в развитие теории и практики координационной химии переходных металлов. Величины констант устойчивости, термодинамические параметры, полученные в работе, могут применяться в качестве справочного материала, а также рекомендованы в базы термодинамических данных. Полученные в работе экспериментальные данные и выявление закономерности изменения констант ионизации органических лигандов и констант устойчивости комплексных соединений в зависимости от природы растворителя, температуры и других факторов вносят вклад в развитие координационной и физической химии. Величины констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, а также константы ионизации органических лигандов определённые при разных температурах, будут использованы в качестве справочного материала при создании баз термодинамических данных. На основе 2-МИ и 1-М-2-МИ могут быть

разработаны эффективные сенсоры или тест-системы для определения Cd^{2+} в воде и водно-органических растворах.

Диссертация Мирзохонова Диловара Чупоновича представляет собой квалификационное, самостоятельное, завершённое исследование, в котором решена актуальная задача, имеющая важное научно-теоретическое и практическое значение.

Отмечая высокое качество исследования и достоверность полученных результатов, вместе с тем следует указать на отдельные замечания, которые могут быть полезны для дальнейшей научной работы диссертанта:

1. В диссертации во всех таблицах термодинамических величин не указано ошибки т.е. отсутствует предел погрешности.
2. На стр. 85 и 86 табл. 19 диссертации приводятся значения термодинамических функций процесса образования 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) . Согласно данным приведённым в таблицу по мере увеличения число координированных молекул 1-М-2МИ во внутренней сфере при переходе от монозамещенного к двух и трехзамещенному величина ΔG и ΔH становится более отрицательной т.е. теплота выделяется реакция экзотермично и процесс самопроизвольный. Но диссертант считает, что процесс идёт с поглощением теплоты и самопроизвольному протеканию комплексообразования в системе способствует только энтальпийным факторам.
3. В стр. 86-89 и таблица 21 диссертации приводится значение констант устойчивости от ионной силы, но согласно данным приведённое в таблице определённой закономерности в изменении констант устойчивости комплексов при возрастании ионной силы не наблюдается и этого процесса диссертант не объясняет
4. В диссертации встречается ошибки редакционного характера.

Представленные замечания никак не снижают значимости полученных результатов, не влияют на качество и общую положительную оценку диссертационной работы.

На основании вышеизложенного, считаем, что работа в целом является завершённым научным исследованием. Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на научных конференциях различного уровня. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации обоснованы и достоверны.

Автореферат и опубликованные научные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации, соответствуют основным её положениям, характеризуют результаты проведённого исследования.

Публикации результатов диссертации в рецензируемых научных журналах. Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 публикациях, в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 7 тезисов докладов. Соответствие автореферата основному содержанию диссертации. Содержание автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации.

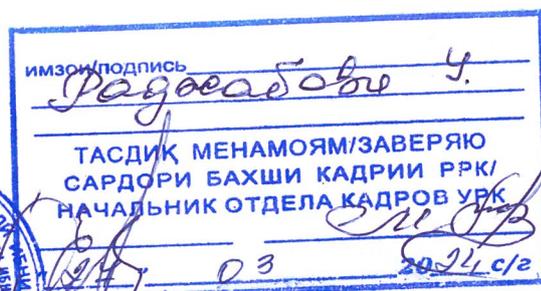
Содержание диссертационной работы «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях» соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по следующим пунктам:

- Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов (П. 2).
- Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования (П. 4).
- Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции (П. 9).

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положения о присуждении ученых степеней». Диссертационная работа Мирзохонова Дилова Чупоновича представляет собой законченное исследование, который содержит новые научные результаты в области координационной химии переходных металлов. Выполненная диссертационная работа «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях» полностью соответствует всем требованиям ВАК Российской Федерации о присуждения ученых степеней, а его автор Мирзохонов Диловар Чупонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет имени Абуали ибн Сино»



Раджабов Умарали

Адрес: 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 139. Таджикский государственный медицинский университет имени Абуали ибн Сино, Тел.: (+992) 37 -224-36-87, Тел. моб.: 992-93-565-11-55.

E-mail: umarali55@mail.ru