

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

**Актуальность темы.** В связи с возрастающим влиянием координационной химии в медицине, сельском хозяйстве, и в некоторых отраслях промышленности исследования, посвященные прикладным аспектам химии приобретают первостепенное значение. В решении этих проблем важную роль играют теоретические и практические приёмы и методы физической химии, где обстоятельно рассматриваются механизмы протекания различных процессов. В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления антимикробной активности комплексов разных металлов с аминокислотами, тетразолами, имидазолами и другими органическими лигандами.

Особую роль в координационной химии имеют азот и серусодержащие лиганды. Органические лиганды из класса этих соединений являются объектами настоящего исследования. Химия имидазола имеет определенный интерес в связи с широким спектром применения его производных в разных отраслях промышленности. 1-метил-2-меркаптоимидазол (1-М-2-МИ) является антигероидным препаратом в медицине, 2-метилимидазол (2-МИ) используется в качестве красителя в пищевой промышленности, а также как сырьё для получения фармацевтических препаратов, обладающих антимикробной и противомикробной активностью, 2-замещенные имидазолы в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол.

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.

В научной литературе имеются отдельные сведения о синтезе и исследовании физико-химических свойств комплексных соединений кадмия(II) с 1-М-2-МИ. Установлено, что на координацию 1-М-2-МИ к кадмию(II) влияет рН раствора. 1-М-2-МИ в щелочных средах взаимодействует с кадмием(II), как хелатный лиганд в депротонированной форме посредством атомов серы и азота. В нейтральных и слабокислых средах 1-М-2-МИ координирует с кадмием(II) в виде нейтральной молекулы посредством атома серы. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения об исследовании процессов комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ в

растворе, приводящих к формированию указанных комплексов, не определялись их константы устойчивости и термодинамические характеристики. Для химии кадмия(II) с тиамидами лигандами практически отсутствуют данные о влиянии водно-органических растворителей на равновесие комплексообразования, хотя для других d-металлов такие исследования с лигандами аминного, карбоксилатного, аминокислотного типа проведены и выявлены ряд общих закономерностей в термодинамике реакций и сольватации реагентов. С научной точки зрения было бы правильно проанализировать применимость этих закономерностей и возможность использования водно-органических растворителей на смещение равновесий в растворах тиамидных лигандов.

Учитывая высокую биологическую активность 2-МИ и 1-М-2-МИ актуальным является исследование процесса комплексообразования кадмия(II) с перечисленными лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава.

**Целью настоящего** 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. Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- 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.

### **Структура, содержание и объём диссертации**

Диссертационная работа Мирзохонова Диловара Чупоновича «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях», посвящена установлению влияния природы органического лиганда, температуры на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также установление влияния 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.

Диссертационная работа Мирзохонова Диловара Чупоновича изложена на 135 страницах основного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, включает 27 рисунка и 29 таблиц. Список использованной литературы включает 127 наименований.

**Во введении** обоснованы актуальность и значимость поставленной в диссертации задачи, сформулированы цели научной работы, отражена новизна и практическая значимость работы, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту, апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

**В первой главе** по комплексообразованию d-переходных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами и комплексообразованию ионов d-переходных металлов с органическими лигандами в водно-органических растворителях. По анализ и обобщение литературных источников автором указано, что при исследовании комплексообразования этих металлов большое внимание уделено синтезу, установлению состава, определению устойчивости их комплексных соединений с выше перечисленными органическими лигандами.

Подводя итог анализ литературы, автор исследовал процесс комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. Определить состав и константы устойчивости образующихся комплексов.

Установить влияние температуры, ионной силы раствора, состава и природы неводного растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики реакций комплексообразования. С использованием сольватационно-термодинамического подхода, установить вклад всех частиц, участвующих в химическом процессе и показать их долю в результирующей термодинамической характеристике реакции комплексообразования.

**Во второй главе** 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. Приводятся результаты исследования кислотно-основных равновесий органических лигандов в воде и водно-спиртовых растворителях. На основании проведенных исследований установлено, что с увеличением концентрации спирта наблюдается усиление кислотных и уменьшение основных свойств 2-метилимидазола. Для объяснения полученного экспериментального факта автором использован сольватационно-термодинамический подход. Показано, что сольватация 2-метилимидазола при малых добавках неводного соразтворителя ослабывает, но при возрастании содержания этанола начинает расти. Автором при всестороннем анализе динамики влияния реагентов на  $\Delta_r G_r^0$  показал, что ослабление основных свойств 2-метилимидазола при переходе из воды в водно-этанольные растворители в основном связан с пересольватацией протона.

Полученные автором экспериментальные результаты по кислотно-основным свойствам 2-МИ и 1-М-2-МИ использованы при исследовании комплексообразования Cd(II) с этими лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава.

Определены величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) при разных температурах. Выявлено, что для всех комплексных форм с возрастанием температуры устойчивость уменьшается и это изменение имеет закономерный характер.

Очень много внимания в этой главе уделяется определению термодинамических функций реакций комплексообразования. Методом температурного коэффициента рассчитаны значения величин термодинамических функции реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ. Установлено, что протыкаемые реакции энтальпийно стабилизированы.

**В третьей главе** приводятся результаты комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава. Показано, что смена растворителя оказывает влияние на равновесие комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ. Выявлено, что увеличение содержания этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и

ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Однако для ионов  $\text{Cd}^{2+}$  изменения в сольватном состоянии незначительны во всех исследуемых составах растворителя, а для 1-метил-2-меркаптоимидазола наблюдается максимум изменения энергии Гиббса при содержании 0,1 мол.доли этанола. Автором установлено, что при переносе реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ из воды в водно-метанольные растворители происходит закономерное увеличение устойчивости комплексов, а в водно-этанольных растворителях на зависимостях  $\lg\beta_r=(\chi\text{EtOH})$  наблюдается минимум. Определение сольватационных вкладов каждого из участников реакции комплексообразования в изменение  $\Delta_r G_r^0$  реакции из воды в водно-этанольный растворитель для монолигандного комплекса показало, что десольватация иона  $\text{Cd}^{2+}$  при возрастании в смешанном растворителе этанола и усиление сольватации комплексной частицы определяют характер протекания реакции.

В заключении автор подводит итоги проведенного исследования, формулирует основные выводы. Сделанные выводы логично вытекают из представленного научного текста и обоснованы.

#### **Научно и практическая значимость работы**

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. Определённые при разных температурах величины констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, а также константы ионизации органических лигандов 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  $\text{Cd}^{2+}$  в воде и водно-органических растворах.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

**Достоверность полученных результатов** обусловлено использованием в работе стандартизированных приборов и статистической обработкой результатов исследования.

**Личное участие автора** Автор диссертационной работы участвовал во всех этапах выполнения экспериментальных исследований, обработке полученных результатов, поиске и анализе научной литературы по теме диссертации. Обсуждение результатов и подготовка научных статей проводилось совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Сафармамадзода С.М.

**Полученные диссертантом** результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 7 тезисов докладов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Мирзохонова Д.Ч. является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

Вместе с тем, отмечая актуальность диссертационного исследования, его новизну и значимость для науки и практики, следует высказать следующие замечания:

1. В работе приводятся данные об обратимости ион-селективного кадмиевого электрода в воде, но отсутствуют таковые для водно-спиртовых растворителей.
2. В работе экспериментально определены рКа 2-МИ и 1-М-2-МИ. При этом показано что введение меркаптогруппы сильно влияет на основность этих соединений. Вместе с тем объяснение которое дается этому экспериментальному факту тем, что это происходит из-за тионтиольного превращения молекулы 1-М-2-МИ. Нужно еще пересмотреть с учетом новых экспериментальных данных.
3. В работе для объяснения влияние растворителя на кислотно-основные свойства органических лигандов и комплексообразование Cd(II) с этими соединениями использован сольватационно-термодинамический подход. Однако не обсуждается вопрос об избирательной сольватации реагентов растворителем.

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

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Мирзохонова Диловаара Чупоновича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области координационной химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Следует отметить, что диссертационная работа написана грамотно и аккуратно оформлена.

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).

В целом представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Мирзохонова Д. Ч. на тему: «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней», а её автор Мирзохонов Диловар Чупонович вполне достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

#### Официальный оппонент

ведущий научный

сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова

кандидат химических наук

Гагиева Светлана Черменовна

Почтовый адрес: 119992, Российская Федерация, г. Москва, Воробьевы горы, д. 1, стр. 3

Тел.: +79265357884

E-mail: sgagieva@yandex.ru Тел.: +79265357884

Подлинность подписи заверяю

Дата «26» марта 2024г.

