



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,  
E-mail: [rector.ttu@mail.ru](mailto:rector.ttu@mail.ru), Web: [www.ttu.tj](http://www.ttu.tj)

от 29 » 03 2024 г. № 27/324

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского технического  
Университета им. акад. М.С. Осими,  
Д.э.н., профессор

Давлатзода К.К.

03 2024 г.



Отзыв

ведущей организации 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», представленной на соискание  
учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4-  
физическая химия.

Как известно, координационные соединения Cd(II) с амидными и тиамидами лигандами служат прекурсорами для получения наночастиц металла и его сульфида, используются в качестве электролитов для гальванического кадмирования. 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. Производные имидазола находят все большее применение в качестве хемосенсоров для определения ионов тяжёлых металлов в водных и

водно-органических растворителях. Для химии кадмия(II) с тиоамидными 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.

*Целью работы* 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 выполнения поставленной цели решены 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 исследовать комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава.
- рассчитать термодинамические функции реакции комплексообразования с использованием найденных констант 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.

Диссертационная работа Мирзохонова Диловара Чупоновича выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета.

По результатам исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 7 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация 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* обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

*Первая глава* диссертации посвящена обзору и обобщению литературных источников по комплексообразованию имидазолов с элементами 12 группы 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. Показано, что 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.

*В второй главе* представлены данные исследования комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом и в тех же условиях представлены результаты исследования кислотно-основных равновесий органических лигандов в воде и водно-спиртовых растворителях. Обсуждаются результаты по термодинамике комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Показано, что на равновесие комплексообразования отрицательно влияет температура (устойчивость всех комплексных форм при возрастании температуры падает), что характерно для экзотермических реакций. При переходе от монолигандного комплекса к комплексам с большим содержанием органического лиганда устойчивость комплексов закономерно уменьшается.

*В третьей главе* приведены результаты комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава. 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  $\lg\beta_1 = f(\chi_{\text{EtOH}})$  наблюдается минимум. 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.

Далее описаны основные выводы из проведенных исследований и список литературы.

При обсуждении результатов диссертации были использованы координационная теория Вернера, физико-химическая теория растворов и сольватационно-термодинамический подход.

#### **Научная новизна работы.**

Впервые экспериментально определены константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Полученные экспериментальные данные проанализированы с позиции сольватационно-термодинамического подхода.

Установлено, что уменьшение основных свойств 2-метилимидазола при переносе из воды в водно-этанольные растворители связано, с возрастанием сольватации протона.

Впервые доказано, что кадмий(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ реагирует ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. С возрастанием температуры константы устойчивости 2-МИ и 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) уменьшается, что свойственно для реакций, протекающих с выделением тепла. Установлено, что устойчивость комплексов, образующихся в результате реакции кадмия(II) с 2-МИ в водно-метанольных растворителях выше чем устойчивости комплексов образующихся в водном растворе.

Для монолигандного комплекса ( $[Cd1-М-2-МИ]^{2+}$ ) увеличение концентрации этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов  $Cd^{2+}$ . Десольватация реагентов способствует увеличению устойчивости комплекса при переходе от воды к ее растворам с этанолом. При начальных добавках этанола наблюдается ослабление сольватации комплексной частицы, что соответствует изменениям в сольватном состоянии лиганда.

**Научная и практическая значимость.** 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 неорганической и физической химии. 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.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- кислотно-основные характеристики 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Закономерности влияния сольватации реагентов на уменьшение основных свойств 2-МИ и 1-М-2-МИ при переносе из воды в водно-этанольные растворители.
- численные значения констант устойчивости и данные о влиянии температуры и ионной силы раствора на устойчивость образующихся комплексов Cd(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ. Влияния водно-метанольного и водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ.
- термодинамических функции ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ.
- учёт сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ из воды в водно-этанольные растворители.

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

**Личный вклад соискателя.** Поиск и анализ научной литературы по теме диссертации и экспериментальное исследование проведены соискателем. Обсуждение результатов и подготовка научных статей проводилось совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Сафармамадзода С.М.

**Апробация диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и республиканских конференциях.

Результаты, полученные соискателем, являются новыми и завершёнными. Выводы сформулированы аргументированно. Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате, а опубликованные статьи действительно, отражают основное содержание диссертации.

Мирзохоновым Д.Ч., сделан большой объём работы, результаты имеют как теоретическое, так и практическое значение. Результаты, полученные автором, без сомнения, вносят вклад в развитии физической и

неорганической химии. Автореферат диссертации написан научным языком и хорошо читается. По работе имеются следующие замечания:

1. В работе для полученных констант устойчивости образующихся комплексов кадмия с 2-МИ и 1-М-2-МИ приводятся погрешности. Однако для рассчитанных термодинамических функций такие данные отсутствуют. С чем это связано?
2. Из диссертационной работы не совсем понятно, с какой целью изучалось комплексообразование в водно-спиртовых растворителях.
3. Экспериментальная часть диссертационной работы не содержит схему гальванического элемента с применением, которой проводилось потенциометрическое титрование.
4. Почему в составе одних и тех же комплексов кадмия (II) с 2-МИ, 1-М-2-МИ в разделах 2.3 и 2.4 указывается наличие координационной молекулы воды, а в разделах 3.1 и 3.2 нет.
5. В тексте диссертации (стр.69,) и автореферата (стр.11,1 2, 24.) встречаются грамматические и технические ошибки.


### **Заключение**


В целом, диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне представляющее не только теоретический, но и практический интерес. Диссертационная работа Мирзохонова Д.Ч., является обширным, многоплановым исследованием, расширяющим и систематизирующим представления о закономерностях комплексообразования кадмия(II) с производными имидазола в водных и водно-органических растворителях. Полученные автором экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие физической и неорганической химии.

**Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и научной квалификации ученой степени.** Выполненная диссертационная работа Мирзохонова Д.Ч., «Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях» полностью соответствует требованиям

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 26.10.2023), а её автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4-физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими (протокол № 7, от 28.03. 2024 года).

Заведующая кафедрой общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, к.х.н., доцент  Исломова М.С.

Профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, доктор химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия  Бадалов А.Б.  
«28» марта 2024г.

Адрес: 734042, г. Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10. Тел: +99293-571-21-25,  
E-mail.: [badalovab@mail.ru](mailto:badalovab@mail.ru)

Подписи Зав. кафедрой общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими к.х.н., доцент Исломова М.С. и профессора кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, доктора химических наука Бадалова А.Б.

заверяю:

Начальник отдела кадров и специальных работ ТТУ им. академика М.Осими



Кодирзода Н.Ф.