

ОТЗЫВ

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

Исследования новых органических лигандов расширяют представления о механизме образования комплексов и позволяют осуществлять синтезы новых соединений с заданными свойствами. В современной координационной химии большое внимание уделяется синтезу и изучению комплексных соединений, содержащих ионы биометаллов, среди которых ионы меди (II).

Известно, что комплексы меди(II) с серосодержащими лигандами представляют интерес для неорганической и координационной химии в связи с высокой пластичностью геометрии внутренней координационной сферы и возможностью совмещения в ней, наряду с атомами серы, таких отличающихся химической природой атомов как кислород, азот, и др. В этой связи, соединения меди(II) с органическими лигандами привлекают внимание не только химиков, но и биологов, фармакологов, медиков, а также специалистов смежных наук.

Органические лиганды из класса пиразола имеют склонность к комплексообразованию с различными металлами. Интерес к химии пиразола и его производным из года в год возрастает. Это связано с широким применением соединений этого класса в качестве лекарственных препаратов, красителей, люминесцентных и флуоресцентных веществ. Ряд производных пиразола применяется в аналитической химии для определения и выделения редких элементов. 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 остаются не изученными. В этой связи, синтез и исследование физико-химических комплексов меди(II) с указанным лигандом, определение термодинамических параметров реакций их

образования является актуальной научной задачей, а ее решение имеет большое практическое значение.

Новизна работы.

-разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

- различными независимыми инструментальными физико-химическими методами исследования: кондуктометрией, ИК-спектроскопией, дериватографией, рентгенографией и потенциометрией определены состав и строение синтезированных комплексов.

-выявлены существующие 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.

Диссертационная работа выполнена согласно плану 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 «Исследование процессов образования комплексных соединений некоторых переходных биометаллов с биологически активными лигандами» Номер госрегистрации №0114TJ 00360.

Личное участие автора состояло в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

Диссертационная работа Хасанова Фарруха Нурмахмадовича на тему «Синтез и исследование координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом», посвящена разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, изучению процесса комплексообразования Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, установлению влияния температуры и концентрации HCl на термодинамические характеристики образующихся комплексов и изучению их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Хасанова Ф.Н. состоит из введения, 5 глав и выводов, изложена на 138 страницах компьютерного набора, содержит 53 рисунка и 53 таблицы. Список литературы включает 133 источника.

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** представлен литературный обзор, который посвящен комплексообразованию Cu (II) и других металлов с серосодержащими органическими соединениями, а также некоторые аспекты практического применения координационных соединений производных тиопирина. Сделан вывод, что в литературе имеются отдельные сведения о получении и исследовании координационных соединений ряда металлов с производными пиразолона. При анализе литературных источников показано, что отсутствуют данные о синтезе и свойствах комплексных соединений Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Отсутствуют также сведения об использовании окислительно-восстановительных систем на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы для исследования комплексообразования меди (II) в растворах 0,1-7,0 моль/л HCl при разных температурах потенциометрическим методом.

Во **второй главе** приводятся разработанные методики синтеза новых координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, данные элементного анализа синтезированных координационных соединений, описаны приборы и оборудование, которые использовались для исследования физико-химических свойств синтезированных соединений, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации реагентов и ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов.

В **третьей главе** описаны экспериментальные результаты физико-химических исследований синтезированных координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, проведен анализ их состава и строения.

Приведены результаты измерения молярной электрической проводимости комплексов хлоридных и бромидных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в воде и в растворах диметилформамида (ДМФА) при разных температурах. Установлено, что хлор- и бром-1-фенил-2,3-диэтилпиразолин-5-тионные комплексы меди(II) состава $[CuL_2Cl_2]$ и $[CuL_2Br_2]$ в среде ДМФА в интервале 20-50°C имеют значения молярной электрической проводимости, соответствующие электролитам 1:2. Вместе с тем, показано, что величины μ для некоторых комплексов в нейтральной среде имеют меньшее значение, чем в ДМФА.

В четвертой главе приведены данные по исследованию комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1- 7,0 моль/л HCl при различных температурах. При этом вначале исследован процесс окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в этих средах при разных температурах. С использованием окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS- где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион потенциометрическим методом 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. Оценены значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено, что с возрастанием концентрации HCl величины констант устойчивости хлоридных комплексов Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом уменьшаются. С использованием температурной зависимости величин ступенчатых констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса образования хлор-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II). Установлено, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней координационной сфере, значения энергии Гиббса увеличиваются.

В пятой главе приведены некоторые аспекты практического использования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II). Установлено, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы. Также приводятся сведения относительно токсикологических свойств комплексного соединения состава $[CuL_2Cl_2]$, где 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Научная и практическая значимость работы

Предложенные методики получения координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, 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-диметипиразолин-5-тионом при разных концентрационных условиях и температурах представляют интерес для специалистов различных областей химии в качестве справочного материала. Синтезированные комплексы могут найти применение в качестве биологически активных веществ, составляющих

основу лекарственных препаратов, а также для улучшения физико-механических свойств полимерно-композиционных материалов.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, дериватографии и различных методов химического анализа. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде международных и республиканских конференциях. По результатам исследований опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации и 17 тезисов докладов международных и республиканских конференций.

Таким образом, представленная диссертационная работа Хасанова Фарруха Нурмахмадовича на тему «Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

Диссертационная работа Хасанова Ф.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия:

-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 экспериментов, концентрации кислоты; рассчитаны термодинамические функции образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом; выявлены закономерности в измерении величины ΔG , ΔS и ΔH в зависимости количества присоединённых молекул органических лиганда и концентрации 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; различными физико-химическими методами исследования определены свойства, состав и строение синтезированных комплексов);

-реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях (П.4) (исходя из данных

элементного анализа и физико-химических исследований были предложены формулы полученных соединений и вероятные реакции образования 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).

-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 $0,1 \div 7,0$ моль/л HCl при различных температурах; 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).

Такая большая по объему и интересная по содержанию работа, к сожалению, не лишена недостатков. В тексте диссертации имеются многочисленные опечатки, неточности изложения и представления полученных результатов в виде графиков и таблиц, что зачастую препятствует пониманию изложенного в тексте материала. Ниже приведены некоторые примеры и замечания:

-На странице 34 имеется фраза «тетрагидрат бромида меди(II) ($CuBr_2 \cdot 3H_2O$)», однако формула приведена для тригидрата, на странице 35 аналогично «тетрагидрат нитрата меди(II) ($Cu(NO)_3 \cdot 3H_2O$)»- формула приведена для тригидрата.

-Рисунки 13, 14, 16 и 17 имеют одинаковые подписи, однако их содержание различно. Аналогичная ситуация с подписями к таблицам 6 и 8.

-В таблицах 6,8 и 10 обозначения и размерности термодинамических характеристик термолиза « $k\Delta H$, Дж/моль, $k\Delta G$, Дж/моль» ошибочны. Имеется в виду $kDж/моль$?

-На странице 69 фраза «На рисунках 24–28 представлены штрихдиаграммы синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» содержит ошибочную нумерацию рисунков. Должны быть указаны рисунки 21-25. Аналогичная ошибка и на странице

118: во фразе «...на основании сопоставления данных таблиц 45–46...» должны быть указаны таблицы 49 и 50.

Представленный в диссертации материал вызывает большой научный интерес и при его анализе возникают следующие вопросы:

1. На странице 7 приведено утверждение: «Изотермический анализ проводился гравиметрически». Что понимается под изотермическим анализом?

2. В таблицах 8 и 10 представлены константы Аррениуса, рассчитанные по методам Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера. Их значения существенно различаются. Однако остальные термодинамические параметры удовлетворительно взаимно согласуются. Чем вызвано такое расхождение в результатах расчета константы Аррениуса?

3. Как рассчитаны погрешности значений констант $\lg K_i$, полученных по методу Бьеррума?

4. На странице 45 проведен анализ молярной электрической проводимости в зависимости от температуры и приведены результаты расчета энергии активации. К сожалению, методика расчета и ее теоретическое обоснование не приведены. Имеется лишь информация о том, что энергия активации «...рассчитана по тангенсу угла наклона зависимости $\lg \mu$ от $1/T$ ». Каким образом был проведен расчет?

5. На странице 120 указано «Как видно из таблицы при введении в ДАЦ до 1 % состава комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ молекулярная масса образцов существенно увеличивает от 110000 до 4875000. Это свидетельствуют о том, что комплекс меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом влияет на макромолекулу ДАЦ». В чем физико-химическая сущность этого влияния?

6. Вывод 4. «Корреляция полных констант образований комплексов меди(II) и рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показывает, что зависимость $\lg \beta_4(\text{Cu}) = f(\lg \beta_4(\text{Re}))$ имеет практически прямолинейный характер, что свидетельствует об октаэдрическом окружении ионов металлов» представляется недостаточно обоснованным без дополнительных пояснений в тексте диссертации.

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Хасанова Фарруха Нурмахмадовича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Получен большой объем новых экспериментальных данных, которые обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решены важные задачи в области неорганической химии- проведен синтез и изучены свойства новых

координационных соединений, что вносит существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Представленный в работе обширный экспериментальный и теоретический материал по своему объёму, содержанию, актуальности, теоретической и практической значимости дает основание утверждать, что диссертационная работа Хасанова Фарруха Нурмахмадовича на тему: «Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом» отвечает критериям п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительство РФ от 24.09.2013 за № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Официальный оппонент
заведующая кафедрой
общей химической технологии, ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный
химико-технологический университет»
доктор химических наук
(02.00.01-неорганическая химия,
02.00.04 – физическая химия),
доцент Усачева Татьяна Рудольфовна

Почтовый адрес: 153000, Россия,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7;
Тел.: +7(4932)328241 (телефон ректората).
E-mail: oxt@isuct.ru

