

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны на тему: «Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность исследования. Координационные соединения переходных металлов с биологически активными лигандами обладают высокой каталитической активностью для окислительно-восстановительных процессов и малой токсичностью по сравнению с солями, из которых они синтезированы.

Гексаметилентетрамин в качестве лиганда представляет большой интерес в химии координационных соединений, так как он легко вступает в реакцию со многими неорганическими соединениями.

Роль координационных соединений переходных металлов с гексаметилентетрамином значительна и для различных технологических целей. Они могут служить источниками получения различных промежуточных продуктов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами.

Свойства координационных соединений определяются пространственным строением комплексов и состояниями координированных молекул гексаметилентетрамина, поэтому представляет определенный интерес проведение квантово-химических расчетов гексаметилентетраминных координационных соединений металлов, позволяющих получить информацию о пространственном строении соединений.

Целью данного исследования является изучение химического взаимодействия гексаметилентетрамина с солями биометаллов, строения и свойств синтезированных координационных соединений.

Для достижения цели исследования были решены следующие задачи:

- изучение взаимодействия солей металлов (Zn, Co, Ni) с гексаметилентетрамином в водной среде при 30°C и установление концентрационных пределов образования координационных соединений;
- идентификация синтезированных координационных соединений химическими, физическими и физико-химическими методами исследования;
- определение геометрических и электронных характеристик лиганда и координационных соединений: $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$, $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$;
- исследование конечных продуктов разложения синтезированных комплексных соединений.



Диссертационная работа Маматураимовой Н.А. выполнена на кафедре химии Жалал - Абадского государственного университета в соответствии с планом НИР по теме: «Синтез новых веществ и изучение их физико - химических свойств» (2012-2017гг.).

Научная новизна работы состоит в изучении изотермическим методом растворимости четырех тройных систем: гексаметилентетрамин-хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфата кобальта-вода. Установлено образование девяти комплексных соединений, определены их концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных растворов. Впервые установлено пространственное и электронное строение синтезированных комплексных соединений. Рассмотрено влияние комплексообразующего иона, галогенидов и лиганда на строение комплексных соединений. Разработан способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационного соединения никеля с гексаметилентетрамином.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты данного исследования вносят определенный вклад по практическому применению квантово-химических методов исследования в координационной химии. Количественные характеристики порядков и длин связей необходимы при оценках прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими азотосодержащими лигандами. Они могут быть использованы в качестве учебного материала по химии координационных соединений. Разработанный способ получения оксида никеля термическим разложением координационного соединения является более эффективным по сравнению с другими известными методами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и списка использованных источников, включающего 187 наименований. Диссертация изложена на 128 страницах компьютерного текста, содержит 31 таблицу, 25 рисунков и 1 приложение.

Во введении изложена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость результатов исследований, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор научной литературы по физико-химическим свойствам солей металлов, гексаметилентетрамина и их координационных соединений. Рассмотрены результаты взаимодействия гексаметилентетрамина с неорганическими солями в водных средах, полученных различными методами и приведены физико-химические характеристики соединений.

Вторая глава диссертации посвящена методике изучения комплексообразования в системах хлориды и сульфаты металлов – гексаметилентетрамин – вода, методам исследования синтезированных комплексных соединений, а также и методике проведения полуэмпирических квантово-химических расчетов электронного и пространственного строения

гексаметилентетрамина и его комплексов. Системы изучены изотермическим методом растворимости при 30°C. Полученные соединения идентифицированы методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК- спектроскопии.

В третьей главе приведены результаты по изучению гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых системах, содержащих гексаметилентетрамин и хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфат кобальта при 30°C и идентификации синтезированных координационных соединений.

Соискателем на основе изучения гетерогенных равновесий в четырех системах соль металла-гексаметилентетрамин-вода методом изотермической растворимости синтезированы 9 комплексных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином, которые идентифицированы методами физического и физико-химического анализов.

Изучена растворимость синтезированных комплексных соединений в воде и органических растворителях и определена их относительная плотность.

Из анализа дериватограмм установлено, что термические характеристики полученных комплексов имеют более сложный характер и каждому соединению характерны свои температурные интервалы превращения, которые свидетельствуют об индивидуальности каждого соединения.

Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений также использован метод рентгенофазового анализа и на основе расчета дифрактограмм установлено, что гексаметилентетрамин и его комплексные соединения с хлоридами кобальта, никеля и сульфатом кобальта имеют ромбическую кристаллическую решетку.

Анализ ИК-спектров комплексных соединений хлорида никеля и сульфата кобальта с гексаметилентетрамином позволил соискателю прийти к выводу о том, что гексаметилентетрамин при комплексообразовании в водных растворах конкурирует с молекулами воды за место во внутренней координационной сфере комплексного соединения, и поэтому возможно образование двух типов комплексов, в которых во внутреннюю сферу входят молекулы воды и гексаметилентетрамина (смешаннолигандный) и только молекула воды.

Впервые установлено, что при термическом разложении комплексного соединения $[\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ при 800°C происходит образование оксида никеля шпинельной структуры - Ni_3O_4 .

Четвертая глава посвящена расчетно-теоретическому анализу пространственного и электронного строения комплексных соединений хлоридов кобальта, никеля и хлорида, бромиды, иодида и сульфата цинка с гексаметилентетрамином. Рассмотрены влияния природы комплексообразующих ионов металла, галогенидов и лиганда на строение координационных соединений, также способы координации лигандов.

Соискателем выполнен определенный объем экспериментальной работы. Обоснованность и достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, т.к. автор диссертации использовал комплексный подход в проведении исследований с использованием современных физико-химических методов.

Автореферат и 10 публикаций, из них 3 статьи в журналах России (РИНЦ), а также 1 патент КР достаточно полно отражают содержание диссертации.

Имеются некоторые замечания по диссертационной работе:

1. Соискателем синтезированы 9 комплексных соединений, но методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии идентифицированы только три комплексные соединения. С чем связано такой выбор не понятно?

2. Квантово-химические расчеты проведены для безводных комплексов металлов с гексаметилентетрамином, а из синтезированных 9 комплексных соединений только одно соединение является безводным, поэтому более закономерным было бы изучение комплексов содержащих воду.

3. К сожалению, соискатель в литературном обзоре и в обсуждении результатов эксперимента использовал, в основном, научную литературу 70-80 годов прошлого века, более современная литература по теме диссертации отсутствует.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационная работа Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны является завершенным научным исследованием.

По актуальности темы, объему исследования, научной новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК КР к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Зав. кафедрой химии и технологии
её обучения КГУ им. И. Арабаева,
д.х.н., профессор



А. Сатывалдиев

