

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с триазолтиолами» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

**Актуальность темы исследования.** В современной координационной химии большое внимание уделяется синтезу и изучению комплексных соединений, содержащих жизненно важные элементы. Особое место среди этих элементов занимают Fe и Cu, которые проявляют высокую биологическую активность функцию в живых организмах. В этой связи, соединения этих металлов привлекают внимание не только химиков, но и биологов, фармакологов, медиков, а также специалистов других отраслей науки.

Производные 1,2,4-триазола способны к координации с ионами металлов по-разному (монодентатно, бидентатно и мостиково-бидентатно) в связи с чем, широко применяются в координационной химии в качестве лигандов. 1,2,4-триазолтиолы содержащие в своем составе тиольную группу  $\text{>C-SH}$  под действием окислителей, в мягких условиях могут окисляться до их дисульфидных соединений и этот процесс в большинстве случаев является обратимым.

Окислительно-восстановительные свойства 1,2,4-триазолтиола и некоторых его алкилпроизводных исследованы профессором Аминджановым А.А. и его учениками. Ими разработаны ряд окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиолов и их окисленных форм, изучены процессы комплексообразования рения (V), молибдена(V) и меди (II) в водных и неводных растворах. Вместе с тем, сведения об использовании окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиолов и их окисленных форм для исследования комплексообразования других переходных металлов в литературе отсутствуют. В этой связи, исследование процессов комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах, определение констант устойчивости, термодинамических функций образующихся комплексов, а также разработка методик получения новых координационных соединений указанных металлов с 1,2,4-триазолтиолами, их комплексная характеристика и выявление на этой основе их состава и строения, является важной проблемой координационной химии, которая определяет актуальность настоящего исследования.

**Цели и задачи исследования.** Цель работы состояла в синтезе и исследовании комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещенным, определении устойчивости и термодинамических функций образующихся комплексов, установлении влияния природы металла, органического лиганда и концентраций HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- с использованием окислительно-восстановительных систем, состоящих из 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм, исследовать процесс комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещенным при разных температурах и концентрациях HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- определить состав и устойчивость комплексов, изучить влияние природы металла, органического лиганда, температуры опыта, концентрации HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на устойчивость образующихся комплексов;
- провести обобщение и анализ собственных, литературных данных о влиянии различных факторов на устойчивость и термодинамические характеристики комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами;
- разработать оптимальные условия синтеза новых координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом с использованием современных физико-химических методов, установить их состав и свойства.

#### Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему: «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с триазолтиолами», посвящена изучению процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, установлению влияния природы органического лиганда, температуры и концентрации состава раствора на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений Fe (II), Fe(III) и Cu (II) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны состоит из введения, 4 глав и выводов, изложена на 161 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 41 рисунками и содержит 43 таблиц. Список литературы включает 136 наименований.

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 Fe(II), Fe(III), Cu (II) и некоторых d-переходных металлов с отдельными представителями 1,2,4-триазолтиолов, а также сведения о лигандных электродах на основе серусодержащих органических соединений и использование их для изучения комплексообразования металлов. Из литературных данных сделан вывод, что имеющиеся сведения о свойствах и способе координации 1,2,4-триазолов к Fe(II), Fe(III) и Cu (II) немногочисленны, что не даёт возможность в целом установить характер координации 1,2,4-триазолов, содержащих различные функциональные

группы, к Fe(II), Fe(III) и Cu (II). Исследования, посвященные определению устойчивости и термодинамическим характеристикам комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолами в большинстве случаев относятся к водным растворам, что затрудняет установить влияния природы растворителя на устойчивость комплексов. Отсутствуют сведения об использовании окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм для исследования комплексообразования железа (II) и железа (III) в растворах потенциометрическим методом.

**Во второй главе** приводятся разработанные методики синтеза новых координационных соединений Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, данные элементного анализа синтезированных координационных соединений, приборы и оборудования, которые использовались для исследования физико-химических свойств синтезированных соединений, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола (4-метил-1,2,4-триазолтиола) и ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов.

**В третьей главе** представлены данные по исследованию процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом с использованием окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиола и 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм в растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных температурах.

Для установления количества и устойчивости комплексных частиц, образующихся между Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом данные потенциометрического титрования были обработаны методом Бьеррума. Из потенциометрических данных автором в каждой точке титрования определена функция образования комплексов и равновесная концентрация органического лиганда. Установлено, что для изученных ионов металлов величина функция образования изменяется от 0,1 до 4,8. Для определения ступенчатых констант устойчивости комплексов использован графический метод предложенный Бьеррумом.

**В четвертой главе** описаны результаты эксперимента и их обсуждение по установлению состава и строения синтезированных комплексов Fe (II), Fe (III) и Cu (II) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом и 1,2,4-триазолтиолом. Для определения типа электролита, к которому относятся синтезированные комплексные соединения на основе данных элементного анализа, рассчитаны их формульные массы. Исходя из формульной массы, рассчитаны молярная концентрация и измерены электрическая проводимость комплексов. В качестве растворителя использован ацетон и диметилформамид, в которых синтезированные комплексы хорошо растворяются. Сравнение значений измеренной проводимости с литературными данными позволили отнести их к тому или иному типу электролита.

Приведены результаты измерения молярной электрической проводимости комплексов Fe (II), Fe (III) и Cu (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах диметилформамида (ДМФА) и ацетона при 298-318 К. Установлено, что соединения Cu (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, содержащие одну и две молекулы органического лиганда и имеющие по данным элементного анализа формульные составы  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{-МТТ}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2(4\text{-МТТ})$ , как в диметилформамиде, так и в ацетоне имеют электрическую проводимость, соответствующую соединениям неэлектролитного типа.

#### Научно и практическая значимость работы

Впервые с использованием окислительно-восстановительных систем содержащих 1,2,4-триазолтиол, 4-метил-1,2,4-триазолтиол и их окисленные формы исследованы процессы комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в широком диапазоне температуры в растворах 1-6 моль/л HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Обобщением собственных и литературных данных предложен ряд в изменения констант устойчивости комплексов Fe(II), Fe(III), Cu(II) и Re (V) с 1,2,4-триазолтиолами:  $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Re(V)}$ . Методом Кларка и Глю с применением регрессионного метода найдены величины  $\Delta\text{H}$  и  $\Delta\text{G}$  реакций образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов и выявлены соответствующие закономерности в изменении  $\Delta\text{H}$ ,  $\Delta\text{G}$  и  $\Delta\text{S}$  образования комплексов. Разработаны оптимальные условия синтеза 10 новых координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами. Методом ИК спектроскопии установлено, что молекулы 1,2,4-триазолтиола и 4-метил-1,2,4-триазолтиола координируются с Fe(II), Fe(III) и Cu(II) монодентатно посредством атома серы.

Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические функции образования комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами представляют интерес в качестве справочного материала. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для установления соответствующих закономерностей по физико-химическим свойствам комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II). Полученные закономерности влияния состава растворов HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на реакции образования комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами можно использовать для прогнозирования изменения устойчивости комплексов при замене растворителя. Методики получения комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами, результаты их физико-химического исследования представляют интерес для прогнозирования путей синтеза, состава, строения и свойств новых координационных соединений переходных металлов с серусодержащими лигандами.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

**Достоверность результатов работы** обеспечена применением совокупности современных 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.

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

**Полученные диссертантом** результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 7 статей, из которых 4 опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации 10 тезисов международных и республиканских конференций.

Таким образом, представленная **Шоедаровой Замиры Азимшоевны** диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

Такая большая по объему и интересная по содержанию работа не может быть лишена и некоторых недостатков, к которым относятся:

1. Экспериментальная часть не содержит схема гальванического элемента, с использованием, которой изучена потенциометрическое титрование.
2. По какой причине для синтеза и исследования комплексообразования выбранные высокие концентрации хлороводородной и серной кислоты?
3. В автореферате следовало бы дат в качестве примера одну таблицу по результатам потенциометрического титрования.
4. В некоторых таблицах (табл.1, стр.47., табл.12. стр.69., табл., 21.стр.85., ) по результатам потенциометрического титрования после запятой приведено более 6 знаков. Желательно привести эти значения до четвертого знака.

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

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа **Шоедаровой Замиры Азимшоевны** представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей

существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Содержание диссертационной работы «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами» соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия: п. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; п. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Так, как использованием современных физико-химических методов, установлен состав и свойства полученных координационных соединений. ИК-спектроскопическим методом показано, что 1,2,4-триазолтиол и 4-метил-1,2,4-триазолтиол координируют с Fe(II) и Cu(II) посредством атома серы тионной группы, а с Fe(III) бидентатно посредством атома азота и серы. Показано, что введение алкильного радикала в положении 4 триазольного кольца не влияет на способ его координации с железом и меди. Для получения сведений о кристаллической структуре синтезированных комплексов проведены рентгенографические исследования. Показано, что из полученных соединений комплексы меди (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом характеризуются наличием большого количества резких рефлексов, свидетельствующих о том, что они характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности. При сравнении штрихдиаграмм хлоридных комплексов Cu (II), содержащих разное количество 4-метил-1,2,4-триазолтиола, установлено, что общий характер рентгенограмм не изменяется, что связано с их изоструктурностью.

В результате исследования процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещенным при разных температурах и концентрациях HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), потенциметрически установлено, что Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с этими органическими лигандами реагируют ступенчато. Показано, что величины ступенчатых констант образований комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом с возрастанием температуры и количества, координированных молекулы органических лигандов во внутренней сфере уменьшаются. Увеличение концентрации HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в растворе приводит к увеличению значения констант устойчивости. Показано, что введение алкильного радикала в положение 4 триазольного кольца приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости комплексов. На основании собственных и литературных данных по изучению комплексообразования некоторых металлов предложен ряд в изменении констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему: «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с триазолтиолами» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительство Республики

Таджикистан от 26.11.2016 за № 505, а её автор, **Шоедарова Замира Азимшоевна** вполне достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент зав. кафедрой  
фармацевтической и токсикологической химии  
Таджикского государственного медицинского университета  
им. Абуали ибни Сино, доктор химических наук  
(02.00.04 – физическая химия)**

**Раджабов Умарали**

Почтовый адрес: 734003, Республика Таджикистан,  
г. Душанбе, пр. Рудаки 139 | Тел.: +992 37 29 44583  
E-mail: [somona@tajmedun.tj](mailto:somona@tajmedun.tj), Тел.: +992 44 600 36 19

Подлинность подписи заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского медицинского университета имени Абуали ибни Сино, д.х.н., Раджабова Умарали заверяю

Подпись *Раджабова У.*  
ЗАВЕРЯЮ:  
Нач. отд. кадров *Риф.*  
-12- 01 2018