

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

**Актуальность темы исследования.** Синтез координационных соединений переходных металлов с серу- и азотсодержащими гетероциклическими лигандами представляет собой одно из динамично развивающихся направлений современной координационной химии. К числу интенсивно исследуемых классов координационных соединений принадлежат комплексы переходных металлов с производными 1,2,4-триазола. Эти комплексы находят применение в самых различных областях - сельском хозяйстве, медицине, аналитической химии, при производстве полимеров, фоточувствительных материалов, ингибиторов коррозии и многих других.

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 актуальной задачей.

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

Диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами» посвящена изучению процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, определение их констант образований, форм и области их существования, определения термодинамических характеристик при разных концентрациях HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), установлении общих закономерностей протекания реакций

комплексообразования в зависимости от природы органического лиганда, температуры, а также разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с вышеуказанными лигандами.

Диссертационная работа изложена на 161 странице, состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающей 136 наименований отечественных и зарубежных авторов, содержит 43 таблицы и 41 рисунок.

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 рассмотрено обширные сведения относительно исследования процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III), Cu (II) и d-переходных металлов с производными 1,2,4-триазола, а также сведения о лигандных электродах на основе серусодержащих органических соединений и использование их для изучения комплексообразования металлов. При этом показано, 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). Из данных литературы сделан вывод, что 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.

Во второй главе диссертации 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 оборудование,

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. Приводятся полученные результаты по определению констант устойчивости, термодинамических функций процессов образования комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом при разных концентрациях HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также закономерности влияния природы металла, органического лиганда и концентрации HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на устойчивость и термодинамические функции 1,2,4-триазолтиольных и 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II);

В четвертой главе излагаются результаты физико-химического исследования синтезированных комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Методом ИК - спектроскопии установлено, способ координации 1,2,4-триазолтиола и 4-метил-1,2,4-триазолтиола с Fe(II), Fe(III) и Cu(II). Далее описаны основные выводы из проведенных исследований и список литературы.

**Научная новизна 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 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 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: Fe(III) > Cu(II) > Fe(II) > Re(V). Методом Кларка и Глю с применением регрессионного метода найдены величины  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакций образования 1,2,4 – триазолтиольных комплексов и выявлены соответствующие закономерности в изменении  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  образования комплексов. Разработаны оптимальные условия синтеза 10 новых координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами.

Шоедаровой З.А. исследован процесс комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, изучен влияния природы органического лиганда, температуры и концентрации HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические характеристики образующихся комплексов. Установлено, что Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом 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 уменьшаются. Увеличение концентрации HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в растворе приводит к увеличению значения констант устойчивости, что связано с пересольватацией как центрального атома, так и лигандов. Полученные данные автором были использованы для расчета термодинамических характеристик реакций комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, выявление закономерности в их изменении в зависимости от природы и количества координированного лиганда. и установления областей доминирования образующихся комплексных соединений. Выявлено, что комплексообразование меди (II) , железа (II) и железа (III) с 1,2,4-триазолтиолами является экзотермическим процессом. Установлено, что величина  $\Delta S$  в большинстве случаев на всех стадиях комплексообразования имеет отрицательное значение. Показано, что

самопроизвольное протекание реакции комплексообразования в изученных системах определяется величиной  $\Delta H$ . Энергия Гиббс с увеличением молекул органических лигандов во внутренней сфере комплексов возрастает. Анализ диаграмм распределения дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации лиганда и температуры.

Диссертантом разработаны методики синтеза новых координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и по преимуществу охарактеризовала их физико-химические свойства разными методами. 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 изученными металлами.

Сделанные диссертантом на базе соответствующих экспериментальных и теоретических данных выводы и положения в целом представляется вполне обоснованными.

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные в работе данные ступенчатые константы 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). 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.

На основе вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Шоедаровой З.А. актуальна, научная новизна очевидна и практически значима.

**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 сборе литературных данных, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

**Публикации и апробация результатов работы.** Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, региональных, республиканских, внутривузовских симпозиумах и конференциях и доступны для широкого круга специалистов. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 работ, в том числе 4 статьей опубликованных в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, представленная Шоедаровой З.А. диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. В диссертации не приводятся условия осуществления синтеза комплексов (температура, давление и др.).

2. На мой взгляд, можно было бы дать результаты элементного анализа после описания синтезов комплексных соединений, сведя их в общую таблицу.
3. Диссертант утверждает, что используемые органические лиганды в кислых средах находятся в тионной форме, однако в диссертации не имеются данных, подтверждающих это утверждение.
4. По-моему мнению в тексте диссертации и автореферата следовало бы использовать название используемых органических лигандов (1,2,4-триазолтиол-ТТ, 4-метил-1,2,4-триазолтиол-4-МТТ) в сокращенном виде.
5. Текст диссертации и автореферата содержат некоторые грамматические и технические ошибки.

Однако отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общую, весьма положительную оценку диссертационной работы. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения в основном обоснованы. Работа базируется на достаточном объеме экспериментальных данных, написано в целом грамотно.

**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 переходных металлов.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Считаю, что 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.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал, его теоретический анализ, обоснованных закономерностей изменения физико-химических свойств и общих научных положений, дают основание утверждать, что диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны на тему «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами» отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016 г. №505 к кандидатским диссертациям, а её автор Шоедарова Замира Азимшоевна вполне достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

Заведующей кафедрой общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. М.С. Осими, кандидат химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия, доцент

**Зоиров Хусайн  
Абдурахмонович**

Контактные телефоны: +992 939027070;

E-mail: h.zoirov@mail.ru

Адрес: 734042, г. Душанбе, пр.акад. Раджабовых-10,

Таджикский технический университет им.акад. М.С. Осими.

Подпись доцента Зоирова Х.А., заверяется:

Проректор по науке и зарубежным связям  
ТТУ им. акад. М.С. Осими.



**Абдуллоев М.А.**

Начальник отдела кадров и специальных работ ТТУ им. акад. М.С. Осими

**Бадрудинов С.Т.**