

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Ректор Таджикского

государственного педагогического

университета имени Садриддина Айни,

академик АН РТ Салими Н.Ю.

« 12 » 2018 года



### **ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу

**Шоедаровой Замиры Азимшоевны**

на тему: «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

#### **Актуальность темы.**

Координационная химия различных металлов в течение последних лет интенсивно развивается. Известно, что производные 1,2,4-триазолтиола и их комплексы с d-переходными металлами находят широкое применение в медицине, промышленности и сельском хозяйстве. В последние десятилетия возрос интерес исследователей к координационной химии производных триазола, которые могут проявлять разные способы координации, что обеспечивает разнообразие строения и свойств комплексов на их основе.

Диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны представляет интерес благодаря использованию в качестве объекта исследования координационных соединений биологически активных металлов Fe и Cu с 1,2,4-триазолами. Учитывая вышесказанное, исследования, посвященные изучению комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и его производным в растворах, определение констант устойчивости, термодинамических функций образующихся комплексов, а также разработка методик получения новых координационных

соединений указанных металлов с 1,2,4-триазолтиолами, выявление на этой основе их состава и строения является актуальной задачей.

**Связь темы исследования с планами научных работ.**

Исследование выполнено в соответствии с научными планами кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета.

**Основное содержание работы, новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводы и списка литературы, из 136 наименований изложена на 161 страницах компьютерного набора, содержит 41 рисунок, 43 таблиц.

Во введении диссертантом обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит обзор литературных данных по теме исследования. В данной главе описываются сведения о координационных соединениях ряда переходных металлов, в том числе Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с производными 1,2,4-триазола. Дан анализ лигандным электродам, основанные на серусодержащих органических соединений и использование их для изучения комплексообразования металлов. Сравнивая нормальный потенциал окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолов и их окисленных форм сделан вывод, что потенциал изученных систем зависит не только от природы радикала, но и от положения этого радикала в триазольном кольце. Изложены особенности протекания процесса комплексообразования различных металлов с производными 1,2,4-триазолтиола. Литературный обзор вполне характеризует состояние проблемы.

Во второй главе диссертации автором представлены 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 и их выход, приборы и оборудования, которые использовались для исследования физико-химических свойств синтезированных соединений, методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения функции образования комплексов и равновесной концентрации используемых органических лигандов.

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных температурах потенциометрическим методом. Диссертантом для исследования процесса комплексообразования Fe(II), Fe(III) и Cu (II) использована гальваническая цепь без переноса, в качестве индикаторного электрода использована окислительно-восстановительная система на основе с 1,2,4-триазолтиола и 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм.

В четвертой главе приводятся данные физико-химического исследования полученных координационных соединений Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, методами кондуктометрии, рентгенографии и ИК – спектроскопии. По совокупности проведенных исследований предложены реакции образования синтезированных комплексов. Установлен способ координации 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом к Fe(II), Fe(III) и Cu (II).

В результате выполненных исследований диссертантом получены следующие новые данные:

- впервые с использованием окислительно-восстановительных систем, состоящих из 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм, исследован 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>);



-определены состав и устойчивость комплексов, изучено влияние природы металла, органического лиганда, температуры, концентрации HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на устойчивость образующихся комплексов;

-проведено обобщение, анализ собственных и литературных данных о влиянии различных факторов на устойчивость и термодинамические характеристики комплексов Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами;

-разработаны оптимальные условия синтеза новых координационных соединений Fe(II), Fe(III), Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и с использованием современных физико-химических методов установлены состав и свойства полученных комплексов.

Диссертантом потенциометрически установлено, что Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом реагируют ступенчато с образованием четырех и пяти комплексных частиц. Для каждой комплексной частицы найдены их ступенчатых констант устойчивости. 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. Установлено, что 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. Определены термодинамические 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>). 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.

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). Диссертантом

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 молекула 1,2,4-триазолтиола и 4-метил-1,2,4-триазолтиола координируются с Fe(II), Fe(III) и Cu(II) монодентатно посредством атома серы.

**Значимость для науки полученных автором диссертации результатов.**

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). Установленные закономерности влияния состава растворов HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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, определены 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.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений диссертационной работы** обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, дитермодифференциальной калориметрии и различных методов химического анализа. Выводы



базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

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

**Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению.** Диссертационная работа Шоедаровой Замиры Азимшоевны представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии.

При чтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и пожелания:

1. Растворитель ДМФА является сильным донорным растворителем, обладает окислительно-восстановительными свойствами и способен замещать в составе комплексов органические лиганды. Из автореферата и диссертации неясно отразилось ли данные свойства растворителя при исследовании комплексов. Замещают ли, молекулы ДМФА органический лиганд в составе комплексов?

2. В диссертации приводятся результаты рентгенографических исследований только двух комплексов меди (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Однако рентгенографические исследования остальных синтезированных комплексов в диссертации и автореферате не приводятся.

3. Автор диссертации в экспериментальную часть после каждой методики синтеза комплексов дает результаты элементного анализа полученных комплексов. Было бы лучше привести их в виде отдельной таблицы.

4. Выводы слишком развёрнуты. Было бы желательно их унифицировать.

5. В тексте автореферата и диссертации встречаются некоторые грамматические ошибки.

Отмеченные недостатки не уменьшают научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность. Работа выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование, в котором получены существенные результаты.

**Подтверждения опубликования основных результатов диссертации в научной печати.** Полученные диссертантом результаты прошли достаточную хорошую апробацию на ряде Международных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По теме диссертации опубликованы 17 работ, в том числе 4 статьи, опубликованные в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации Республики Таджикистан. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

**Соответствие автореферата основным положениям диссертации.**

Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертационной работы.

Считаем, что обсуждаемая работа «Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами» соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения, ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016 г. №505, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации 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.

Таким образом, диссертация Шоедаровой Замиры Азимшоевны является научно-квалификационной работой, в которой содержится экспериментальные и теоретические результаты для решения важной научно-практической проблемы, вносящая существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования переходных металлов,

имеющих существенное значение в области неорганической химии, а её автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утверждён на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (протокол № 5 от « 09 » 01 2018).

Адрес: 734003, г. Душанбе, пр. Рудаки 121, Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С. Айни, химический факультет.

E-mail: [tgpu2004@mail.ru](mailto:tgpu2004@mail.ru) Тел: 224-13-83.

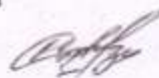
Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»

Таджикского государственного

педагогического университета им. С. Айни,

кандидат химических наук по специальности

02.00.01-неорганическая химия, доцент



Низомов И.М.

Профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»

ТГПУ им. С. Айни, доктор химических наук по специальности

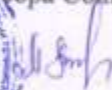
02.00.01-неорганическая химия,



Солиев Л.С.

Подписи доцента Низомова И.М. и профессора Солиева Л.С. заверяю:

Начальник ОК ТГПУ им. С. Айни



Каримова М