

Отзыв

официального оппонента о диссертационной работе
Джурабекова Убайдулло Махмадсафиевича на тему: «Координационные соединения меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Развитие современной и, в частности, координационной химии в значительной мере определяется конкретными прикладными задачами, связанными с синтезом новых соединений с практически полезными свойствами. Координационные соединения некоторых *d*-металлов являются структурными моделями активных центров металлоферментов, основу которых в большинстве случаев составляют донорные атомы таких лигандов как 1,2,4-триазол и его производные, а также другие органические лиганды, содержащие гетероатомы азота и серы.

Среди координационных соединений *d*-металлов с 1,2,4-триазолом и его производными найдены биологически активные соединения, на основе которых разработаны эффективные лекарственные препараты, уникальные катализаторы, используемые в промышленности при высоких температурах и давлениях, а также соединения, обладающие магнитными и антиферромагнитными свойствами.

К настоящему времени нет сведений о способах получения координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде. Уникальность свойств меди(II) и ее соединений требует разработки теоретических основ синтеза новых комплексов, теории взаимного замещения лигандов, накопления данных о строении и физико-химических свойствах, а также поиска путей практического применения синтезированных координационных соединений.

Поэтому проведение систематических исследований процессов комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производными в нейтральной среде, выявление основных закономерностей влияния природы растворителя и иона-комплексообразователя на устойчивость и свойства образующихся комплексных частиц в растворах нитрата натрия, определение их ключевых характеристик является **актуальной задачей**.

Диссертационная работа Джурабекова У.М. является результатом обобщения систематических экспериментальных работ, посвященных исследованию процессов комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде, особенностям взаимодействия его солей с гетероциклическими 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

Научная новизна работы состоит в следующем.

Впервые методом потенциометрического титрования с применением окислительно-восстановительного электрода на основе 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы в интервале температур 273-338 К изучены процессы образования комплекса меди(II) в растворе 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия. Установлено, что в зависимости от условий эксперимента количество координированных ионом меди(II) молекул 1,2,4-триазолтиола-5 меняется от двух до четырех. Показано, что с ростом температуры константа образования комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 уменьшается, но не зависит от концентрации солевого фона, причем величины констант в нейтральной среде в 1,3-1,5 раза выше, чем в кислой.

Разработаны методики синтеза новых координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5, содержащие хлорид-, бромид-, перхлорат-, сульфат-, нитрат-, роданид- и карбоксилат- ионы (всего 27 соединений). На основании данных элементного анализа и различных независимых инструментальных методов исследования определены их состав и свойства.

Установлены основные закономерности протекания процесса замещения лигандов в координационных соединениях меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в среде этанола молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и роданид- ионы вытесняют молекулы воды и галогенид- ионы из внутренней координационной сферы комплексов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры неорганической химии Таджикского национального университета «Синтез и исследование физико-химических свойств координационных соединений цветных и переходных металлов (Mn, Re, Cu, Zn, Ni, Co, Ag) с тиоамидными лигандами и термодинамические характеристики образующихся комплексов».

Личный вклад автора в работу, выполненную в соавторстве, состоял в постановке задач исследования, систематизации и анализе литературных данных по теме исследования, определении путей и методов решения поставленных задач, получении и обработке экспериментальных данных, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Диссертационная работа Джурабекова У.М. построена традиционно и представляет собой рукопись, изложенную на 131 странице машинописного текста, состоящую из введения, четырех глав, выводов, списка цитированной литературы из 112 источников. Диссертационная работа включает 27 таблиц и 29 рисунков.

Во введении (стр. 4-8) изложено основное состояние проблемы, обоснована актуальность темы исследования, цели и задачи диссертационной работы, отражена научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Первая глава диссертации (стр. 9-34) состоит из двух подразделов, где представлены имеющиеся в литературе данные о координационных соединениях ряда *d*-переходных металлов и меди(II) с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными. Проанализированы работы, посвященные изучению свойств координационных соединений меди(II) с различными ацидолигандами. Рассмотрено состояние исследований процессов образования комплексов меди(II) с гетероциклическими органическими лигандами. Показано, что литературных данных о влиянии природы металла и лиганда, состава ионной среды на тип координации 1,2,4-триазола и его производных, а также протекание реакции комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде практически не имеется. Рассмотрены аспекты практического применения координационных соединений меди(II). Литературный обзор удачно завершён заключением, которое подтверждает актуальность выбранной темы исследования.

Вторая глава диссертации (стр. 35-64) посвящена потенциометрическому изучению процессов образования комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия при различных температурах. Выявлены закономерности по влиянию концентрации органического лиганда и NaNO_3 на значения константы и термодинамические функции процесса комплексообразования.

В третьей главе (стр. 65-89) представлены методики синтеза органических лигандов и новых координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 и различными ацидолигандами в среде этанола. Исследованы процессы замещения внутрисферных лигандов. На основе проведенных исследований диссертантом установлен ряд взаимозамещения лигандов в 1,2,4-триазолтиольных координационных соединениях меди(II).

Четвертая глава диссертации (стр. 90-114) посвящена исследованию физико-химических свойств новых, синтезированных автором разнолигандных комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 методами элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, потенциометрии и кондуктометрии.

На основании обобщения полученных экспериментальных данных, предложены наиболее вероятные пути реакции образования и состав моноядерных и биядерных

координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Проанализированы ИК-спектры органических лигандов и синтезированных комплексов, выявлено положение хлорид-, бромид-, сульфат-, перхлорат-, нитрат-, и роданид- ионов в координационной сфере меди(II). Установлено, что координация 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 катионом меди(II) существенно зависит от состава реакционной среды и ее температуры.

Показано, что роданид- ионы частично или полностью замещают галогенид-ионы и молекулы воды во внутренней координационной сфере комплексов, а органический лиганд – молекулы воды и ацидолиганды.

Из практических соображений исследован эффект влияния некоторых 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди(II) на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста и развития семян пшеницы.

В результате большого и тщательно выполненного экспериментального исследования Джурабековым У. М. получены новые результаты и выводы. В частности, потенциометрическим методом с использованием лигандных электродов на основе 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы изучены процессы комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в водных растворах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия в интервале температур 273-338 К. Рассчитаны ключевые термодинамические величины процессов, протекающих в нейтральной среде. Оптимизированы условия синтеза и выделения новых моноядерных и биядерных координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде этанола (всего 27 соединений). Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного и рентгенофазного анализов, ИК-спектроскопии, кондуктометрии и потенциометрии. Изучены реакции замещения внутрисферных лигандов в комплексах меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в зависимости от условий синтеза и соотношения реагирующих компонентов молекулы изученных лигандов координируются ионом меди(II) как монодентатно, через атом серы тиольной группы, так и бидентатно, посредством атомов азота гетероцикла. Изучена молярная электропроводность растворов синтезированных комплексов меди(II) в N,N-диметилформамиде. Установлено, что среди них имеются как неэлектролиты, так и электролиты типа 1:1 и 1:2.

Получены и другие интересные результаты.

Доступное изложение методик эксперимента, привлечение методов элементного анализа, потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии, а также согласованность результатов, полученных разными путями, позволяют считать полученные в работе результаты и выводы **вполне надежными**.

При изучении материалов автореферата и диссертации возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Из текста автореферата и диссертации не ясно: в каком растворителе проведены потенциометрические исследования?

2. Какова методика приготовления «лигандных электродов на основе 1,2,4-триазолтиола-5»?

3. Синтезированные органические лиганды – 1,2,4-триазотиол-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиол-5 растворяются в воде, этаноле, ацетоне, диметилформамиде и разбавленных минеральных кислотах (стр. 35). Как влияло «вымывание» лиганда с поверхности электрода на ход эксперимента?

4. Большинство синтезированных комплексов Cu(II) трудно растворимы в воде (стр. 69-84). Не наблюдалось ли образование осадка при потенциометрическом исследовании реакции комплексообразования?

5. Неудачна формулировка в тексте и заголовках таблиц: «Исследование процессов комплексообразования.....в среде NaNO_3 », по-видимому, Автор имел в виду «...в растворе NaNO_3 ».

6. Работа не лишена опечаток и грамматических неточностей.

Однако высказанные замечания не умаляют достоинств исследования. В целом, диссертационная работа оформлена на современном уровне и легко читается.

Основное содержание диссертации изложено в пяти статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, входящих в перечень ВАК и обсуждено на конференциях различного уровня (тезисы 12 докладов). Автореферат и публикации передают основное содержание диссертационной работы.

Рассмотрение материалов диссертации, автореферата и публикаций соискателя по существу, позволяет считать, что диссертационная работа Джурабекова У.М. на тему: «Координационные соединения меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5», является законченным исследованием и представляет существенный вклад в развитие координационной химии гетероциклических соединений. Название и содержание работы соответствуют паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1, 7, 8.

Диссертационная работа отвечает критериям, установленным п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции 2016 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Джурабеков Убайдулло Махмадсафиевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФГБУ науки
«Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук»
153045, Россия, г. Иваново, Академическая ул., д. 1
Телефон – 8 (4932) 336-272
e-mail – mbb@isc-ras.ru

Подлинность подписи Березина М.Б. подтверждаю
Ученый секретарь ФГБУ науки
«Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук»



М.Б. Березин

К.В. Иванов