

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертацию Малеки Ферештех Фатхоллах**  
**на тему «Комплексообразование рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-**  
**триазолтиолом и его метилпроизводными», представленную на**  
**соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности**  
**02.00.01 – неорганическая химия**

Производные 1,2,4—триазолтиола и их комплексы с d-переходными металлами находят практическое применение в медицине, промышленности, сельском хозяйстве и фотографии. Комплексные соединения рения (V) и ванадия (V) с производными 1,2,4- триазола, согласно литературным данным, перспективны в качестве катализаторов, лекарственных препаратов и светостабилизаторов полимерно-композиционных материалов,

Комплексообразование рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом и некоторыми его алкилпроизводными в растворах галогеноводородных кислот (НСl, НВг) являются изученными. Однако, для установления закономерности по влиянию природы центрального атома-иона комплексообразователя на устойчивость комплексов в растворах важным является определение констант устойчивости разных металлов с одними и теми же лигандами, при одинаковых условиях. В этой связи исследование процессов образования 1,2,4-триазотиольных комплексов других d-переходных металлов в растворах является важной задачей. Это, с одной стороны позволяет накапливать данные по константам устойчивости комплексов разных металлов и выявить соответствующие закономерности по выявлению роли центрального атома на устойчивость координационных соединений, с другой стороны способствует установлению схожести и различия в их физико-химических свойствах. По этим причинам проведение целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования ионов двух d-переходных металлов, рения и ванадия, которые находятся по диагонали в периодической системе и для которых в степени окисления +5 характерно образование оксокомплексов, является актуальной задачей.

**Структура, содержание и объём работы**

Диссертационная работа Малеки Ферештех Фатхоллах на тему «Комплексообразование рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилпроизводными», посвящена изучению процессов комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4- триазолтиолом и некоторыми его метилзамещёнными, установлении общих закономерностей

протекания реакций комплексообразования в зависимости от природы металла, органического лиганда, температуры и природы растворителя, а также разработке оптимальных условий синтеза двух и трехзамещенных оксогалогенидных комплексов рения (V) с 4- метил-

Диссертационная работа Малеки Ферештех Фатхоллах состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитированной литературы (124 наименований). Работа изложена на 136 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 28 рисунками и содержит 40 таблиц. Во введении достаточно корректно и четко обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту. Также представлены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе рассмотрено состояние исследований комплексообразования рения (V), ванадия (IV) и ванадия (V), а также некоторых d-переходных металлов с 1,2,4-триазолами. Обсуждаются особенности протекания процесса комплексообразования рения (V) с производными триазола, а ванадий (IV) и ванадия (V) с органическими и неорганическими лигандами. Показано, что в литературе отсутствуют сведения о комплексообразовании рения(V) с 4-метил и 3,4-диметал-1,2,4-триазолтиолом в растворах НС1 и НВг выше 6 моль/л. Для ванадия (V) практически отсутствуют данные о комплексообразовании с метилпроизводными 1,2,4-триазолтиола.

Во второй главе приводятся разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения(V) с метилпроизводными 1,2,4-триазолтиола, данные элементного анализа для полученных комплексов. Описание метода Бьеррума для определения ступенчатых констант образования комплексов.

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещёнными с использованием окислительно-восстановительных систем R-S-S-R/ RSH, где-RSH - 1,2,4-триазолтиол, 4-метил и 3,4-диметил-триазолтиол

В четвертой главе приводятся данные физико-химического исследования синтезированных комплексов рения(V) с 4-метил и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом методами кондуктометрии, рентгенографии и ИК-спектроскопии. По совокупности приведённых исследований предложены реакции образования синтезированных комплексов. Установлен способ координации метилпроизводных 1,2,4-триазолтиола к рению (V).

## **Научно и практическая значимость работы**

В результате проведенных целенаправленных исследований Малеки Ферештех Фатхоллах получила важные результаты, которые имеют не только теоретическое, но и большое научно - практическое значение. Диссертанту установлена обратимость окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиола, 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм в растворах 7 моль/л НВг, 8 моль/л НС1 и 1-2 моль/л H<sub>2</sub>S0<sub>4</sub>. На основании данных потенциометрического титрования рассчитано максимальное количество присоединенных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола и 3,4- диметил-1,2,4- триазолтиола к рению (V) и ванадию (V), которое в зависимости от температуры опыта меняется от трёх до пяти. Установлено, что величины ступенчатых констант образования комплексов рения (V) с 4-метил- и 3,4- диметил- 1,2,4-триазолтиолом с возрастанием температуры уменьшаются, а для ванадиевых комплексов наблюдается обратная закономерность, что является следствием разности тепловых эффектов процесса комплексообразования. Уменьшение концентрации НГ для рениевых комплексов приводит к понижению ступенчатых констант устойчивости, для ванадиевых комплексов строгой закономерности в изменении констант с понижением концентрации кислот не наблюдается. Показано, что процесс комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом близок по характеру. Для обоих металлов численные значения констант устойчивости монозамещённых комплексов по величине намного превосходят двух и трёхзамещённых, что свидетельствует о сильном транс влиянии кислорода оксоренильной и оксованадильной группы на ацидологанд, находящиеся в транс положении. Оценены величины термодинамических функций процесса комплексообразования и выявлены соответствующие закономерности в их изменении в зависимости от природы металла, состава ионной среды и числа присоединенных молекул 1,2,4 - триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиола. Осужден синтез 10 новых комплексных соединений рения (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом. На основании проведенных физико-химических исследований установлен состав и предложены реакции образования комплексов.

Найденные величины ступенчатых констант устойчивости и величины термодинамических функций процесса образования комплексов рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом будут использованы в качестве справочного материала. Полученные результаты могут быть использованы для выявления

соответствующих закономерностей по влиянию оксоренильной и оксованадильной группы на физико-химические свойства комплексов. Синтезированные комплексы рения (V) перспективны в качестве добавок для улучшения физико-механических и электрофизических свойств полимерно-композиционных материалов. Полученные результаты используются в научных исследованиях и учебном процессе химического факультета Таджикского национального университета.

**Достоверность результатов работы** обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, спектрофотометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, 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.

**Полученные диссертантом** результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По теме диссертации опубликованы 8 работ, в том числе 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, представленная Малеки Ферештех Фатхоллах 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. Нет строгой последовательности и корреляции в проведении исследований. Так, например, потенциометрическое титрование в системе образовании рений – 4-метил-1,2,4-триазолтиола изучены в интервале температур 273 – 338К, а в системе ванадий - 1,2,4-триазолтиол при 273 – 298К.

2. Для значений термодинамических функций ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) полученные методом температурного коэффициента не приводится предел погрешности. Например, в табл. 6 дисс. стр.54, при замене одного лиганда, значение  $\Delta H$  меняется от -61,43 до -19,31, при последующих 2, 3, 4 лиганда, разница по  $\Delta H$  составляет всего лишь 7 и 5 единиц. Поскольку предел погрешности в методе температурного коэффициента составляет 4-7 кДж, неясно, автором как

удалось определить значение  $\Delta H$  с точностью  $\pm 0,01$  единицы. Значение  $\Delta H$  полученное для комплекса  $[ReOL_4Cl]^{2+}$  равными -7,02 кДж лежат в пределе погрешности метода температурного коэффициента. Поэтому для подтверждения полученных данных необходимо было бы использовать калориметрический метод.

3.На стр. 38 - 40 диссертации указано выход координационных соединений рений с триазолом от 31 до 81%. Причина такого большого предела выхода комплексов авторами не объясняется.

4. По данным таблицы 6, 23 (стр. 54, 85) независимо от ионной силы раствора величина  $\Delta G$  с увеличением количества присоединённых молекул лиганда становится менее отрицательной. Однако, непонятно диссертант по какой причине на основе данных этих таблиц делает следующее заключение: «С возрастанием молекул органического лиганда во внутренней сфере значение  $\Delta G^0$  становится более положительной»?

5.Авторы, судя по данным ИК-спектроскопии для синтезированных комплексов рения в твёрдом состоянии (дисс. стр 114 и автореф. стр. 17), которые говорится «...во всех синтезированных комплексах, координация молекул 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол к рению (V), осуществляется монодентатно посредством атома серы тионной группы. Кроме того, в сильно кислых средах есть вероятность протонирования атомов азота и неучастия их в реакциях комплексообразования», то есть в работе отсутствуют данные по протолитическому равновесию и констант протолитической диссоциации для 1,2,4-триазола и его метилзамещённых по которому можно судить об участии атомов азота 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола в положении 1 и 2 в растворе, с помощью которого можно судить об участии атомов азота в координации с металлом комплексообразователем в процессах комплексообразования.

6.В тексте диссертации и автореферате встречаются технические и грамматические ошибки.

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

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Малеки Ферештех Фатхоллах 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 диссидентом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой

решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Малеки Ферештех Фатхоллах на тему «Комплексообразование рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилпроизводными» отвечает критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 к кандидатским диссертациям, а её автор, Малеки Ферештех Фатхоллах 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, доцент**

Раджабов У.



Подлинность подписи У. Раджабова подтверждаю

Нач. Отдела кадров Таджикского государственного  
Медицинского университета им. Абуали ибни Сино

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 г.

