

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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

Производные 1,2,4-триазолтиола и их координационные соединения с d-переходными металлами находят практическое применение в медицине в качестве биологически активные вещества, на их основе разработаны эффективные лекарственные препараты, а также среди них обнаружены соединения, обладающие магнитными и антиферромагнитными свойствами.

Процессы комплексообразования d-переходных металлов, в частности, меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его алкилпроизводными в нейтральной среде являются практически неизученными. Нет сведений о закономерностях в изменении термодинамических характеристик, а также констант устойчивости комплексов от их состава и свойств в кислой и нейтральной средах.

В этой связи исследование процессов образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производными в растворах имеет теоретическое и практическое значение.

Это, с одной стороны позволяет накапливать данные по константам устойчивости комплексов меди (II) и выявить соответствующие закономерности по влиянию природы растворителя и центрального атома на устойчивость и свойства образующихся комплексов в растворах нитрата натрия, с другой стороны способствует установлению схожести и различия в их физико-химических свойствах. По этим причинам проведение целенаправленных исследований, посвященные изучению процессов комплексообразования меди (II) является актуальной задачей.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Джурабекова Убайдулло Махмадсафиевича на тему: “Координационные соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5” посвящено исследованию процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производными в нейтральной среде, в установлении влияния природы органического лиганда, температуры и состава среды на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений меди (II) с

указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Джурабекова Убайдулло Махмадсафиевича состоит из введения, четырёх глав, заключение, выводов, список цитируемой литературы, включающего 112 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 131 страницах компьютерного набора, содержит 27 таблицы и 29 рисунка.

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 по исследуемой теме, приведены данные о координационных соединениях d-переходных металлов и меди (II) с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными. Дан анализ работ содержащие различные ацидолиганды, обсуждены исследования процессов комплексообразования меди (II) с гетероциклическими органическими лигандами. Отмечено отсутствие данных по анализу влияния природы металла, лиганда и состава ионной среды на способ координации 1,2,4-триазола и его производных, а также реакции комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде. Рассмотрены возможные практические аспекты использования координационных соединений меди (II).

Во второй главе приведены данные по изучению процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах в растворах нитрата натрия, методом потенциометрического титрования. Для установления количества присоединённых молекул 1,2,4-триазолтиола-5 к меди (II) по данным потенциометрического титрования построены график зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$ и по форме кривых судили о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. Установлено, что в изученной системе в условиях эксперимента последовательно образуются четыре комплексные частицы: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$. Показано, что устойчивость образующихся в растворе 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) зависит в определенной степени и от концентрации нитрата натрия. Установлено, что увеличение температуры оказывает значительное влияние на устойчивость образующихся комплексов меди (II). Рассчитанные константы образования комплексов меди (II) использованы для оценки термодинамических характеристик процессов комплексообразования, выявлены закономерности по влиянию концентрации

органического лиганда и NaNO_3 на значения констант образования и термодинамические функции. Методом температурного коэффициента автором определены изменения энтальпии реакции, образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса и энтропии, которые позволили определить степень самопроизвольности реакций и закономерность влияния природы лиганда на процесс комплексообразования. Все расчеты проведены с использованием компьютерной программы «Excel». Расчеты кривых распределения позволили определить области доминирования и максимальный выход образующихся четырех комплексных форм.

В третьей главе описаны разработанные методики синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 а также исследование физико-химических свойств координационных соединений меди (II) с изученными лигандами. Приводятся методики получения органических лигандов и новых координационных соединений, содержащих различные ацидолиганды в среде этанола. Изучены реакции взаимодействия CuCl_2 ; CuBr_2 ; CuSO_4 ; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5, а также реакционная способность синтезированных координационных соединений меди (II). Установлено, что при непосредственном взаимодействии неорганических и органических кислот и тиоцианата аммония с комплексами меди (II), независимо от их концентрации и времени взаимодействия, не наблюдается вытеснение молекулы 1,2,4-триазолтиола-5, 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и тиоцианат- ионов хлорид-, бромид-, сульфат-, перхлорат и нитрат- ионами. Факт сохранения координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 во внутренней сфере комплексов объясняется устойчивостью координационной связи между центральным ионом и ацидолигандами по сравнению с ионной. Выявлено, что тиоцианат-, сульфат- и карбоксилатные лиганды также легко вытесняют галогенидные, гидроксильные ионы и молекулы воды из внутренней сферы комплексов меди (II), но ни один из них не способен вытеснять молекулы гетероциклических лигандов. Показано, что тиоцианатные ионы частично или полностью замещают как галогенидные ионы, так и молекулы воды, а органический лиганд - молекулы воды и ацидолиганды во внутренней сфере комплексов. На основе обобщения данных химического анализа и физико-химических методов исследований предложены реакции образования и состав моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) с указанными лигандами. Кроме того, исследованы реакции замещения

внутрисферных лигандов различными ацидолигандами. Установлен ряд взаимного замещения лигандов в 1,2,4-триазолтиольных координационных соединениях меди (II).

В четвёртой главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных координированных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Для установления способа координации 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II) проведены анализ ИК-спектров органических лигандов и синтезированных соединений. Установлены способы координации к иону меди (II) хлорид-, бромид-, сульфат-, перхлорат-, нитрат-, и тиоцианат- ионов. Также установлено, что на способ координации 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II) существенное влияние оказывает состав среды и температура опыта. На основе данных ИК-спектров органических лигандов, синтезированных соединений и характерного для иона меди (II) координационного числа 4 установлено их характер координации. Показано, что молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в зависимости от условий синтеза и соотношения реагирующих компонентов, в моноядерных и биядерных комплексах могут координироваться как монодентатно, посредством атома серы тионной группы, так и бидентатно-мостиковым способом, через два атома азота N(1) и N(2) гетероцикла.

Для установления типа электролита, к которым относятся полученные координационные соединения, были изучены их электропроводность в растворе ДМФА. Показано, что молярная электрическая проводимость растворов координационных соединений с уменьшением концентрации комплексов закономерно увеличивается. Изучение молярной электрической проводимости растворов комплексов от температуры позволило аналитическим путем определить величины энергии активации.

Изучены реакции замещения внутрисферных лигандов в комплексах меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что синтезированные координационные соединения меди (II) являются лабильными и реакционноспособными веществами, а внутрисферные ацидолиганды могут замещаться потенциально активными органическими лигандами.

С целью получения сведения о кристаллической структуре комплексов автором проведены рентгенографические исследования.

Данные элементного анализа, ИК-спектроскопических,

кондуктометрических исследований позволили автором предложить наиболее вероятные реакции образования координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральных средах.

Научно и практическая значимость работы

На основании данных потенциометрического титрования установлено, что ионы меди (II) в интервале температур 273-338 К независимо от концентрации, нитрата натрия последовательно присоединяют четыре молекулы 1,2,4-триазолтиола-5. Рассчитанные значения констант образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) и термодинамических функций процессов комплексообразования в интервале температур 273-338 К могут быть использованы в качестве справочного материала. Предложенные методики синтеза координационных соединений меди (II) могут быть применены в практике препаративной координационной химии при синтезе новых комплексов d-переходных металлов, а некоторые из комплексов могут найти применение в качестве биоактивных препаратов, а также нанодобавок для создания катализаторов технологических процессов.

Следует отметить, что полученные в работе данные уже используются при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий на кафедре неорганической химии Таджикского национального Университета и Таджикского технического Университета им. М.С. Осими.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: рентгенографии, потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, различными методами химического анализа. Вывод базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументированно 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 ряд Международной, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 12 тезисов докладов а также получены два патента РТ. Опубликованные работы и автореферат отражают основное

содержание диссертации.

Таким образом, представленная диссертантом диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию. Такая большая по объёму и интересная по содержанию работа не может быть лишена и некоторых недостатков, к которым относятся:

1. Известно, что предел погрешности в методе температурного коэффициента составляет 4-7 кДж. Считаю, что значение термодинамической функции ΔH табл 2. (стр 9) полученное методом температурного коэффициента, является приближенным и значения ΔH полученное для комплексов $[\text{CuL}]^{2+}$ - $[\text{CuL}_4]^{2+}$ равными -3,27- 6,42 кДж лежат в пределах погрешности метода температурного коэффициента. Поэтому для подтверждения полученных экспериментальных данных необходимо было бы использовать калориметрический метод.
2. По данным таблицы 2 (стр. 9) независимо от ионной силы раствора величина ΔG с увеличением количества присоединённых молекул лиганда становится менее отрицательной. Однако, непонятно диссертант по какой причине на основе данных этих таблиц делает следующие заключение: «С увеличением числа координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 во внутренней сфере комплексов значение ΔG становится более положительной»?
3. В тексте диссертации имеются некоторые грамматические ошибки (стр. 29, 33, 36, 51, 52, 55).
4. Из текста диссертационной работы не понятно, как готовился использованный в работе окислительно-восстановительный электрод и принцип его работы.
5. В списках опубликованных работ в автореферате не приведены полученные соискателем 2 патента.

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность и грамотно аргументированы. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание диссертационной работы.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Джурабекова Убайдулло Махмадсафиевича 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 и координационной химии.

Содержанию 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. Реакции координированных лигандов. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

По актуальности, научной новизне, обоснованности выводов, достоверности, научной и практической значимости результатов, диссертационная работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и автор рецензируемой работы - Джурабеков Убайдулло Махмадсафиевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Официальный оппонент,

Раджабов Умарали

доктор химических наук, доцент,

02.00.04-физическая химия

734003. Республика Таджикистан,

г. Душанбе, пр. Рудаки 139,

e-mail: umarali55@mail.ru

Телефон: (+992) 907 46 48 29

Зав. кафедрой фармацевтической

и токсикологической химии

Таджикского государственного

медицинского университета

им. Абуали ибни Сино



Раджабов Умарали

Подлинность подписи Заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибни Сино Раджабова Умарали заверяю.

