

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Мудинова Хайридина Гуломовича на тему
«Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-
триазолтиолом», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.01-неорганическая химия

Синтез и изучение термодинамических свойств новых координационных соединений ионов переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами, среди которых и 1,2,4-триазолы, является актуальной задачей современной координационной химии. Химическая модификация лиганда за счет введения в молекулу триазола серусодержащих заместителей изменяет ее координационную емкость, расширяя перечень возможных координационных структур и, таким образом, спектр возможных областей применения.

Имеющиеся в настоящее время литературные сведения касаются, в первую очередь, синтеза и строения комплексных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водных растворах. Детального изучения комплексообразования в смешанных растворителях, либо с использованием серузамещенных триазоловых лигандов не проводилось. В тоже время изучение комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолами актуально и с точки зрения электрохимии и биокоординационной химии.

Новизна работы обусловлена тем, что разработаны методики синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами. Впервые показано, что малорастворимые галогениды серебра при взаимодействии с 1,2,4-триазолтиолом-5 переходят в раствор с образованием ацидокомплексов. Установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиол-5) реагирует ступенчато. Определено, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных. Впервые изучено влияние состава водно-органического раствора (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на величины констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом.

Личный вклад автора состоял в выполнении экспериментальных исследований по разработке методик синтеза новых соединений, их идентификации, подготовке образцов для физико-химических измерений. Определение констант устойчивости и термодинамических функций комплексов также выполнено лично соискателем..

Диссертационная работа Мудинова Хайридина Гуломовича на тему «Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом» посвящена разработке методов синтеза новых координационных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом), изучению их физико-

химических свойств, определению устойчивости соединений и выявлению факторов, на нее влияющих.

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 131 наименование. Работа изложена на 135 страницах, содержит 38 таблиц и 23 рисунков.

В первой главе представлен литературный обзор, где проанализировано комплексообразование переходных металлов с 1,2,4-триазолами, приводятся данные о синтезе и строении комплексов серебра(I) с органическими лигандами, а также количественные характеристики комплексообразования серебра(I) с органическими лигандами в водных и водно-органических растворах. На основании анализа литературы сделан вывод о том, что имеющиеся закономерности по влиянию заместителя в молекуле органического лиганда, а также состава и природы растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики комплексов неоднозначны, а в некоторых случаях и противоречивы.

Во второй главе описаны разработанные методики синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5), приборы и оборудование, методика проведения потенциметрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации серебра, 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5) и констант устойчивости.

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования Ag(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) при различных температурах и ионных силах раствора потенциметрическим методом. При обсуждении собственных и литературных данных в диссертации показано, что устойчивость комплексных соединений серебра (I) с гетероциклическими аминами зависит от многих факторов, в том числе от природы заместителя в гетероциклическом кольце. На основании проведенных автором исследований и литературных данных предложен ряд в изменении констант устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола и триазола.

В четвертой главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Для всех синтезированных комплексов проведен элементный анализ, на основании которых написаны химические формулы. Для определения кристаллографических параметров синтезированных комплексов были сняты их рентгенограммы.

Основные результаты представлены на локальных и международных профильных конференциях (Душанбе, 2013-2017гг; Казань, 2014г; Иваново, 2015г). По результатам исследований опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 10 тезисов докладов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Муудинова Хайридина Гуломовича на тему «Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-

триазолом и 1,2,4-триазолтиолом» является законченным научным исследованием, которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

Диссертационная работа Мудинова Х.Г. соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия:

Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами (Разработаны условия синтеза 11 новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5).

Химическая связь и строение неорганических соединений (Показано, что в отличие от 1,2,4-триазола, молекула 1,2,4-триазолтиола-5 взаимодействует с малорастворимыми галогенидами и роданидом серебра, образуя комплексные соединения. Полученные комплексы изучены современными физико-химическими методами исследования. ИК-спектроскопическим методом доказано, что молекула 1,2,4-триазола координируется с серебром(I) посредством атома азота, находящегося в положении 4-триазольного кольца, а молекула 1,2,4-триазолтиола-5 посредством атома серы).

Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений (Установлено, что с возрастанием температуры и ионной силы раствора устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано со способом координации этих органических лигандов с серебром(I). Изучено влияние состава водно-органического раствора (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на характер комплексообразования и величины констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом в широком интервале составов раствора. Показано, что устойчивость комплексов с возрастанием концентрации ДМФА и ДМСО в составе раствора уменьшается, а в водно-спиртовых растворах проходит через минимум).

Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов (Методом потенциометрического титрования установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в системах Ag^+ -триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$, определены общие константы устойчивости. Определены термодинамические функции комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) и выявлены вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования).

Стоит отметить, что работа не лишена недостатков в части оформления и представления материала, так текст диссертации содержит ряд ошибок и

неточностей, которые вместе с тем не препятствуют пониманию и анализу содержательной части работы. Представленный материал вызывает большой научный интерес и при его анализе возникает ряд вопросов:

1. Чем обусловлен выбор данных органических растворителей для исследования?
2. Автор анализирует вклад термодинамических функций состояния в процесс образования комплексов серебра(I) (см. табл. 9). При этом Отрицательные значения энтропии связываются с уменьшением количества частиц в системе. В этой связи целесообразным кажется провести подобный анализ для прочих рассматриваемых реакций и предположить, почему значение энтропии положительно.
3. Почему автор не приводит значений погрешности при определении термодинамических параметров методом Кларка-Глью (см. табл. 9(б)).
4. В работе автор не приводит методики детектирования ИК-спектров образцов исследованных соединений, что затрудняет интерпретацию результатов в сравнении с данными литературы. В каких условиях регистрировали колебательные спектры? Каким образом проводили подготовку образцов и удаление остаточной воды?
5. В работе автором зарегистрированы рентгенограммы трех синтезированных соединений. При этом не приводится методика получения кристаллических образцов. Чем обусловлена невозможность подготовить кристаллические образцы прочих синтезированных соединений для регистрации рентгенограмм? Какие выводы и заключения о влиянии природы органического лиганда можно сделать на основании данных рентгеноструктурного анализа?

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Мудинова Хайриддина Гуломовича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на хорошем научно-практическом уровне. Стоит отметить большой объем проделанной диссертантом экспериментальной и аналитической работы. В работе решены задачи неорганической химии по дизайну и синтезу новых координационных соединений, исследованию их строения и физико-химических свойств в условиях вариации природы молекулярного окружения.

Представленный в работе обширный теоретический и экспериментальный материал по своему объему, содержанию, актуальности, теоретической и практической значимости дает основание утверждать, что диссертационная работа Мудинова Хайриддина Гуломовича на тему «Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом»

отвечает критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент
проректор по научной работе,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
кандидат химических наук
(02.00.01-неорганическая химия,
02.00.04-физическая химия),
Марфин Юрий Сергеевич

Почтовый адрес: 153000, Россия,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7;
Тел.: +7(4932)328241 (ректорат)
e-mail: marfin@isuct.ru

