

Отзыв

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

Известно, что комплексные соединения рения (V) и ванадия (V) с производными 1,2,4-триазола широко применяются в качестве катализаторов, светостабилизаторов полимерных композиционных материалов (ПКМ) и лекарственных препаратов. Самые активные и последовательные исследования вышеуказанных комплексов принадлежат школе химиков-неоргаников Таджикского государственного национального университета, созданной и возглавляемой профессором А.А. Аминджановым. Более 2500 новых комплексных соединений удалось синтезировать сотрудникам этой школы. Ими установлено, что состав комплексов зависит от многих факторов – от температуры, концентрации галогенводородной кислоты, соотношения исходных компонентов. Вместе с этим устойчивость комплексных соединений зависит от природы центрального иона комплексообразователя. Поэтому важным становится определение констант устойчивости комплексов (K_y), содержащих разные центральные ионы металлов, но с одним и тем же органическим лигандом. В этой связи исследование 1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) и ванадия (V), как d-переходных металлов, позволит не только получить данные по константам устойчивости комплексов, но и установить определённые закономерности в зависимости от природы центрального атома, схожести и различия их физико-химических свойств. Поэтому тема диссертационного исследования Малеки Ферештех Фатхоллах, посвящённого изучению комплексных соединений рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилпроизводными, является важной и актуальной.

В первой главе автором рассмотрены комплексные соединения рения (V) и ванадия (IV, V) с различными лигандами, включая и 1,2,4-триазол. Последний исследован преимущественно для получения комплексов с рением (V) в присутствии галогеноводородных кислот различной концентрации. Координация реагента к Re (V) происходит через атом азота в положении 4 молекулы реагента. Физико-химическими методами показано наличие во внутренней координационной сфере комплексов атомов кислорода, галогенид (тиоцианат) – ионов, реагента и воды.

Приведены сведения о составе и строении комплексов Re (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (4-MTT), в которых координация рения осуществляется через атом серы молекулы реагента.

Комплексные соединения ванадия (IV) и (V) представлены с неорганическими лигандами (Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), а также кварцетин-5-сульфоновой кислотой, пирокатехином, бромпирогалловым красным в присутствии папаверина, морином в

смеси с 4-аминоантипирином и др. Кроме составов комплексов, рассчитаны количественные характеристики. На основании кривых высокочастотного титрования предложены схемы образования полианионов и катиона ванадия. Однако сведения о комплексообразовании ванадия (V) с 1,2,4-триазолами в литературе практически отсутствуют. В главе указаны сведения об исследовании процессов комплексообразования в растворах с применением окислительно-восстановительных электродов. Преимущество последних – возможность исследовать комплексообразование различных металлов в различных степенях окисления с высокой концентрацией неорганических и органических лигандов. Рассмотрены вопросы комплексообразования двухвалентных переходных металлов с 1,2,4-триазолом; 4-амино-1,2,4-триазолом (Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Mn).

На основании анализа литературных источников автор делает вывод об ограниченных сведениях о составе и строении комплексов рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4- триазолтиолом и его производными. Малеки Ферештех Фатхоллах грамотно обосновывает необходимость установления закономерности о влиянии состава среды и природы заменителя в молекуле 1,2,4-триазолтиола на состав образующихся комплексов; влияние концентрации галогеноводородных кислот на устойчивость комплексов; расчет констант устойчивости комплексов в Re (V) и V(V) в зависимости от концентрации НГ и природы лиганда; исследование процесса комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4- триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом; разработка условий синтеза комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом.

Во второй главе приводятся сведения об используемых реактивах и приборах, схемы получения исходных веществ, а также экспериментальные методики потенциометрических, спектральных и спектрофотометрических исследований. Описаны методики синтеза 10-ти комплексных соединений рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в присутствии 6 моль/л HCl; 7 моль/л HBr, а также в присутствии последних и тиоцианата аммония. Данные элементного анализа комплексов Re (V) приведены в табл. 1 диссертации. Все методики исследования комплексных соединений полностью адекватны поставленным автором задачам.

Третья глава диссертационной работы Малеки Ферештех Фатхоллах посвящена исследованиям ступенчатого комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его алкилзамещёнными производными. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 осуществляли в средах 7-8 моль/л HCl или HBr в интервале 273-338 К с применением окислительно-восстановительной системы LSH/L-S-S-L, где LSH – 4-MTT, а L-S-S-L – его окисленная форма (II) в зависимости от температуры и концентрации неорганической кислоты (НГ). Автором установлено, что процесс окисления 4-MTT в 8 моль/л HCl является обратимым и, следовательно, систему можно применять для изучения комплексообразования. Потенциал системы

LSH/L-S-S-L устанавливается за 5-10 минут и сохраняется в течение нескольких часов. Возможность применения такой системы была доказана титрованием раствора, содержащего 4-MTT и его окисленную форму раствором $H_2[ReOCl_3]$ в среде 8 моль/л HCl при 338 К. Оказалось, что при определении равновесной концентрации лиганда и функции образования для комплексов Re (V) с 4-MTT в 8 моль/л HCl наблюдается рост равновесного потенциала системы LSH/L-S-S-L. Такая закономерность наблюдается и при других температурах, что указывает на участие в комплексообразовании с Re (V) молекул 4-MTT, а не его окисленной формы. По кривым образования оксохлора-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов Re (V), построенным в координатах \bar{y} (функция образования по Бъерруму) – $lg [L]$, определено максимальное число присоединённых молекул 4-MTT, равное 4, а также при полуцелых значениях найдены приближённые численные значения четырёх ступенчатых K_y при 273-338 К. Последние близки по значениям друг к другу. Константы образования были уточнены решением специального уравнения, для чего доктором разработана программа на языке программирования «Borland Delphi». После уточнения значения изменяются, но большой разброс наблюдается для четырёхзамещённого комплекса. В дальнейшем автор применил указанный способ для уточнения K_y 4-MTT комплексов Re (V) при кислотности 4-7 моль/л HCl, которые были известны в литературе. Оказалось, что при концентрации HCl, равной 4-5 моль/л, потенциометрически определяются только константы образования трёх комплексных форм. И, напротив, в средах 6-8 моль/л определяются K_y четырёх комплексных форм. Найденные таким способом концентрационные K_y были использованы для определения термодинамических констант 4-MTT-Re (V) комплексов.

Из оценённых значений термодинамических функций образования всех комплексных форм в системе $H_2[ReOCl_5]$ – 4-MTT – 8 моль/л HCl очевидно, что с увеличением количества присоединённых молекул органического лиганда величины ΔH и ΔG становятся более положительными. Также автором установлено, что с повышением температуры выход всех комплексных форм уменьшается, как и в случае понижения концентрации HCl.

При замене HCl на 7 моль/л HBr докторант выявил аналогичные закономерности, а именно: обратимость системы LSH/L-S-S-L; рост равновесного потенциала по мере увеличения объёма добавляемого $H_2[ReOBr_5]$ к раствору, содержащему 4-MTT и его окисленную форму; максимальное число лигандов 4-MTT, присоединяемых к Re (V) в зависимости от температуры и др. Устойчивость монозамещённого комплекса рения (V) в среде 7 моль/л HCl выше, чем в среде 7 моль/л HBr. Для других комплексных оксборомидных форм, наоборот, их устойчивость выше, чем для аналогичных оксохлоридных.

Диссертантом проведена оценка значений термодинамических функций образования оксобромидных комплексов Re (V) с 4-MTT в среде 7 моль/л HBr. Рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм рения в системе $[ReOBr_5]^{2-}$ - 4-MTT - n моль/л HBr (n=4-7) в интервале температур 273-338 К.

На основании анализа полученных экспериментальных данных автор выделяет следующие процессы при комплексообразовании Re (V) с 4-MTT в средах HCl и HBr:

1. Изменение концентрации неорганической кислоты приводит к образованию различного количества частиц в растворе, а также к изменению численных значений констант устойчивости комплексов.

2. Введение метильного радикала в положение 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V).

3. Реакции образования в кислых средах экзотермичны. Вклад энталпийного и энтропийного факторов на разных стадиях комплексообразования различен.

Для возможности применения лигандного электрода при изучении процесса комплексообразования Re (V) с производными 1,2,4-триазолтиола автор исследовал электрод на основе 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола (3,4-ДМТТ) и его окисленной формы. Система также оказалась обратимой, потенциал электрода устанавливается быстро и держится стабильно. Методика исследований оставалась прежней. Оказалось, что в среде 8 моль/л HCl рений (V) образует с 4-ДМТТ последовательно пять комплексных частиц. Форма кривых образования оксохлоро-3,4-ДМТТ комплексов Re (V) в 8 моль/л HCl с ростом температуры от 273 до 338 К не изменяется, но наблюдается их смещение в область высоких концентраций лиганда. Значения уточнённых K_u комплексов рения уменьшаются с увеличением температуры. Такая же тенденция сохраняется с ростом количества координированных молекул 3,4-ДМТТ к рению (V). То есть наблюдается аналогичная закономерность, как и в случае с 4-MTT, за исключением того, что комплексы рения с 3,4-ДМТТ имеют большую устойчивость, чем с 4-MTT. По мнению автора, такой факт связан с увеличением электронной плотности на донорном атоме серы. Значение функции ΔH , ΔS и ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательны, за исключением для ΔS в условиях 6 моль/л HCl.

При замене HCl на HBr функция образования (\tilde{n}) оксоброма-3,4-ДМТТ комплексов Re (V) принимает максимальное значение, равное 3,9, при различных температурах. Если сравнить значения ступенчатых констант устойчивости комплексов Re (V) с 3,4-ДМТТ в средах 7 моль/л HCl и 7 моль/л HBr, то для моно и двухзамещённых комплексов в HCl они имеют большее значение, чем в HBr, а для трёх и четырёхзамещённых комплексов наоборот.

Важным с практической точки зрения результатом проведённых исследований является то, что окислительно-восстановительные электроды на основе 4-MTT и 3,4-ДМТТ можно использовать для изучения процессов комплексообразования рения (V)

в сильнокислых растворах HCl и HBr. Комплексообразование рения (V) с 4-MTT и 3,4-ДМТТ протекает с выделением тепла, с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается. Введение алкильного радикала в положение 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола приводит к уменьшению значений ступенчатых K_y не зависимо от концентрации HCl и HBr.

Без сомнения заслуживают внимания исследования автора по комплексообразованию ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в водных и кислых растворах. Для этого диссертант использовал потенциометрический метод с применением окислительно-восстановительной системы, состоящей из 1,2,4-ТТ, 4-MTT и их окисленных форм. Из полученных данных установлено, что значение функции образования в интервале температур 298-318 К изменяется от 0,028 до 3,8, то есть к ванадию (V) присоединяются четыре молекулы 1,2,4-ТТ. Формы кривых образования комплексов схожи друг с другом, однако с повышением температуры наблюдается их смещение в область низких концентраций органического лиганда. Определение значений K_y комплексов по методу Бьеरрума показало, что с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-ТТ величины констант уменьшаются. С повышением температуры, наоборот, их значения возрастают, что резко отличается от аналогичных комплексов пятивалентного рения. После уточнения равновесной концентрации 1,2,4-ТТ, формы кривых образования комплексов ванадия (V) с 1,2,4-ТТ стали резко отличаться. Наибольшее различие наблюдается для монозамещённого комплекса. Значения ступенчатых K_y комплексов ванадия (V) с 1,2,4-ТТ превосходят таковые для рения (V).

Сравнение величин термодинамических функций комплексообразования ванадия (V) и рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом показало, что величина ΔG для ванадия (V) и рения (V) на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Однако величины ΔH и ΔS имеют противоположные знаки. Исследование процесса комплексообразования ванадия (V) с 4-MTT в интервале температур 273-338 К показало, что комплексообразование ванадия (V) протекает ступенчато. Значения K_y комплексов V (V) с 4-MTT, оценённые методом Бьееррума ($\lg K$) и уточнённые константы ($\lg K^*$) показали, что с увеличением температуры значения K_y увеличиваются. В этом случае наблюдается аналогия с комплексами ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом. То есть введение алкильного радикала в молекулу 1,2,4-ТТ не влияет на образование комплексов. Сравнение K_y комплексов ванадия (V) с 4-MTT с аналогичными для рения (V) показало большую устойчивость ванадиевых комплексов.

Изучение комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-ТТ и 4-MTT в растворах H_2SO_4 свидетельствует о том, что изменение среды не влияет на количество комплексных форм. Так, величина функции образования $\tilde{\eta}$ принимает максимальное значение, равное 3,51 при 298 К. При других температурах значение $\tilde{\eta}$ не превышает

четырёх. Процесс комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-ТТ в 2 моль/л растворе H_2SO_4 протекает ступенчато с образованием четырёх форм. Увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к резкому росту K_y монозамещённого комплекса. С повышением температуры устойчивость всех комплексных форм увеличивается.

Присоединение последующих молекул 1,2,4-ТТ к ванадию (V) сопряжено со стерическими затруднениями, что подтверждают величины ΔG и ΔS образования комплексов. Процесс комплексообразования ванадия с 1,2,4-ТТ на всех стадиях экзотермичен.

При замене H_2SO_4 на HCl функция образования принимает максимальное значение 2,60 и 2,96 при кислотности среды, равной 1,0 и 2,0 моль/л HCl . То есть максимальное число молекул лиганда 4-МТТ, которые присоединяются к ванадию (V) равно трем. Увеличение концентрации HCl приводит к повышению значения ступенчатых констант устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V). Диссертантом убедительно показано отсутствие восстановления ванадия (V) в четырехвалентное состояние независимо от кислотности среды.

В четвертой главе представленной работы приведены результаты физико – химических исследований синтезированных комплексных соединений рения (V) с 4-МТТ и 3,4-ДМТТ. Определение электропроводности растворов комплексов рения (V) показало: если их состав $[ReO(4\text{-MTT})_2\Gamma_3]\cdot2H_2O$ и $[ReO(3,4\text{-DMTT})_2\Gamma_3]\cdot2H_2O$, то в ацетоне они имеют величину молярной электрической проводимости, соответствующую соединениям – неэлектролитам. Комpleксы, которые содержат 3 молекулы органического лиганда $[ReO(4\text{-MTT})_2\Gamma_2]\cdot\Gamma\cdot2H_2O$ и $[ReO(3,4\text{-DMTT})_2\Gamma_2]\cdot\Gamma\cdot2H_2O$ имеют электропроводность выше и соответствуют электролитам типа один к одному. Для однотипных хлоридных и бромидных комплексов проводимость отличается, что связано с подвижностью ацидологандов независимо от природы органического лиганда. Для 8-ми комплексов рассчитаны значения энергии активации электропроводности, из которых следует, что величина энергии активации для бромидных комплексов имеет большее значение, чем для хлоридных. Показана зависимость молярной электрической проводимости от концентрации комплексов рения (V) с 4-МТТ и 3,4-ДМТТ. Зависимость μ от концентрации оксогалогенидных комплексов рассчитаны для ряда соединений величины их констант диссоциации. Так, для $[ReO(4\text{-MTT})_2Br_3]\cdot2H_2O$ $K_d=5,88\cdot10^{-7}$, $[ReO(3,4\text{-DMTT})_2Cl_3]\cdot2H_2O$ - $K_d=5,2\cdot10^{-7}$, $[ReO(3,4\text{-DMTT})_2Br_3]\cdot2H_2O$ - $K_d=2,45\cdot10^{-7}$.

В этой главе также представлены данные по ИК спектроскопическому исследованию двухзамещенных оксогалогенидных комплексов рения (V) с 4-МТТ состава $[ReO(4\text{-MTT})_2Cl_3]\cdot2H_2O$ и $[ReO(4\text{-MTT})_2Br_3]\cdot2H_2O$, а также данные по комплексу $[ReOL_2(SCN)Cl_2]\cdot2H_2O$. В таблице приведены волновые числа максимумов

поглощения в ИК спектре 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплексов рения (V) с ним, даны пояснения к ним.

Приведены данные рентгенографических исследований комплексов рения (V) с 4-МТТ того же состава, указанного выше. Представлены штрих-диаграммы комплексов и подробные пояснения к ним.

Даны пояснения по выделению комплексных соединений, содержащих наряду с оксоренильной группой и гидроксильную группу.

Сделанные по результатам работы выводы являются обоснованными и логично вытекают из полученных диссертантом экспериментальных данных.

Результаты исследования Малеки Ферештех Фатхоллах апробированы на конференциях различного уровня и представлены в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 5 тезисов докладов на республиканских и международной конференциях.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате.

В результате ознакомления с текстом работы возникли следующие вопросы:

1. Существуют различные методы и варианты определения галогенид – ионов. Поясните, как определяли количественно хлорид – и бромид – ионы в комплексах в виде AgJ? Такой методики во 2-ой главе диссертации нет.
2. Какими методами определяли содержание воды в составе комплексов?
3. В каких случаях происходит легче замещение хлорид - или бромид – ионов в комплексах на органический лиганд?
4. Чем можно объяснить увеличение значений ступенчатых констант устойчивости оксобро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) при переходе от 5 моль/л к 4 моль/л HBr?

Замечания по тексту работы:

1. Во второй главе отсутствуют конкретные методики количественного определения компонентов, например, воды, хлорид - , бромид - , тиоцианат – ионов.
2. По тексту диссертации нет списка принятых сокращений.

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Автором получен огромный массив экспериментальных результатов, проведено его обобщение и обработка. Безусловно, изложенные в работе результаты могут найти применение в различных научных центрах, работа которых связана с координационной химией элементов, в том числе с рением (V) и ванадием (V) – Санкт – Петербургском, Московском, Воронежском государственных университетах.

По своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов Малеки Ферештех Фатхоллах соответствует специальности 02.00.01 – Неорганическая химия и отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утверженного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, как научно – квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития координационной химии металлов. Автор работы – Малеки Ферештех Фатхоллах – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия, профессор
Заведующий кафедрой аналитической химии
Пермского государственного национального
исследовательского университета

Пермь, 614990, ул. Букирева 15
anchem@psu.ru (342)239-62-22
27.04.2015

M. Degtev Дегтев Михаил Иванович

Подпись *Degtev M.I.* заверяю
Ученый секретарь совета
E.S.

