

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Мубораккадамова Даврона Ахмадчоновича «Комплексообразование золота (III) с триазолами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Несмотря на возросший интерес к золоту химия его координационных соединений до сих пор остаётся малоизученной. Особенно это относится к золоту (III). Вопросы строения, устойчивости, а также степени окисления золота (III) в комплексах являются предметом постоянного обсуждения. Для получения ответа на эти вопросы необходимо проведение дополнительных экспериментов с использованием новых органических лигандов. В научном и прикладном отношении триазолы считаются хорошими комплексообразователями и широко применяются в медицине и сельском хозяйстве. Триазолы, комплексные соединения золота (III) с этими лигандами перспективны и в качестве электролитов электрохимического полирования золотых изделий, а так же электрохимического нанесения золота. В этой связи исследование комплексообразования золота (III) с триазолами, изучение физико-химических свойств образующихся комплексов является актуальной задачей, представляющей теоретический и практический интерес.

Цель работы состояла в изучении комплексообразования золота (III) с триазолами, определении устойчивости и термодинамических характеристик комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений золота (III) с триазолами и поиск практических аспектов их применения.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

– потенциометрическим методом определить значение констант кислотной ионизации 1,2,4 – триазола (ТР), 1,2,3 – бензтриазола (БТА) и 1 – фурфурилиденамино – 1,3,4 – триазола (ФФ) и установить формы их существования в зависимости от pH раствора;

– определить количество и состав комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Au (III) с ТР, БТА и ФФ в зависимости от температуры и ионной силы раствора;

– рассчитать значения констант устойчивости, термодинамических характеристик реакций комплексообразования золота (III) с ТР, БТА и ФФ;

– выявить закономерности в изменении устойчивости комплексов золота (III) с ТР, БТА и ФФ в зависимости от природы лиганда, температуры и ионной силы раствора;

– найти оптимальные условия синтеза неописанных в литературе комплексных соединений золота (III) с ТР, БТА и ФФ. Изучить их физико-химические свойства;

– разработать составы новых электролитов для полирования сплавов золота и электрохимического покрытия золотом.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Мубораккадамова Даврона Ахмадчиновича на тему: «Комплексообразование золота (III) с триазолами», посвящена изучению процесса комплексообразования золото(III) с 1,2,4 – триазолом, 1,2,3 – бензтриазолом и 1 – фурфурилиденамино – 1,3,4 – триазолом, установлении влияния природы органического лиганда, температуры и ионной силы на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений золото(III) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Мубораккадамова Даврона Ахмадчиновича изложена на 144 страницах компьютерного набора, содержит 27 рисунков и 37 таблиц, список литературы содержит 157 ссылок. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

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, в которой рассматриваются структуры, физико-химические и термодинамические свойства координационных соединений некоторых переходных металлов с триазолами. Во втором разделе описаны свойства комплексных соединений золота (I) и (III) с неорганическими и органическими лигандами как в твердом состоянии, так и в растворах. В третьем разделе сделано общее заключение по обзору литературы, где отмечено, что координационная химия триазолов многообразна и изучена достаточно хорошо. Вместе с тем, для многих производных триазола неизученными остаются кислотно-основные свойства (форма нахождения органического соединения в растворе в зависимости от pH). Имеются определённые противоречия в способе координации триазолов (то есть посредством, какого атома азота происходит координация) к металлам. Число работ, посвященных исследованию практических аспектов использования комплексных соединений золота (III) с триазолами, остается ограниченным

Во второй главе приводятся разработанные методики синтеза новых координационных соединений золота (III) с 1,2,4 – триазолом, 1,2,3 – бензтриазолом и 1 – фурфурилиденамино – 1,3,4 – триазолом, данные элементного анализа синтезированных координационных соединений, приборы и оборудования, которые использовались для исследования физико-химических свойств синтезированных соединений, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для

определения равновесной концентрации золота (III) и используемых в работе органических лигандов.

В третьей главе рассмотрены кислотно - основные свойства 1,2,4 - триазола и комплексообразование золота (III) с ним и представлены данные по исследованию процесса комплексообразования золото(III) с 1,2,4 - триазолом, 1,2,3 - бензтриазолом и 1 - фурфурилиденамино - 1,3,4 - триазолом.

Для определения количества частиц, образующихся при действии золота (III) с 1,2,4 - триазолом, использован графический метод, предложенный Яцимирским. Для определения общих констант устойчивости комплексов золота (III) с 1,2,4 - триазолами автором по данным потенциометрического титрования использован методика, предложенная Фридманом и нелинейный метод наименьших квадратов

В четвертой главе описаны результаты эксперимента и их обсуждение по установлению состава и строения синтезированных комплексов золото с (III) с 1,2,4 - триазолом, 1,2,3 - бензтриазолом и 1 - фурфурилиденамино - 1,3,4 - триазолом. Для определения типа электролита, к которому относятся синтезированные комплексные соединения на основе данных элементного анализа, рассчитаны их формульные массы. Исходя из формульной массы, рассчитаны молярная концентрация и измерены электрическая проводимость комплексов. В качестве растворителя использован диметилформамид, в котором синтезированные комплексы хорошо растворяются. Сравнение значений измеренной проводимости с литературными данными позволили отнести их к тому или иному типу электролита. В этом же разделе приводятся результаты ИК - спектроскопических исследований 1,2,4 - триазольных, 1,2,3 - бензтриазольных и 1 - фурфурилиденамино - 1,3,4 - триазольных комплексов золота (III), а также даётся интерпретация данным по изучению рентгенографии и термогравиметрии синтезированных комплексов.

Пятая глава посвящена аспектам применения 1,2,4 - триазола и бензтриазольного комплекса золота (III). Из литературных источников автором сделан вывод, что лучшие электролиты для электрохимической полировки получаются на основе тех соединений, которые образуют прочные комплексы с золотом. Устойчивость комплексов может быть количественно выражена через константу устойчивости. Экспериментально найденное автором в насыщенных растворах 1,2,4 - триазола значение константы устойчивости 1,2,4 - триазольного комплекса золота (III) близко по значению тиомочевинному комплексу. Учитывая высокую устойчивость указанного комплекса, изучен процесс электрохимической полировки золотых изделий в серноокислом растворе.

Научно и практическая значимость работы

Изучены кислотно-основные свойства триазолов. Показано, что ТР, БГА и ФФ в области рН 0,5÷2,0 находятся в протонированной форме (НЛ⁺).

При pH 5,0 - 10,5, доминируют их нейтральные формы (L), а при pH > 13,0 в растворе преобладают триазолатные ионы (L⁻). Показано, что золота (III) с TP и БТА реагирует ступенчато с образованием четырех комплексных форм, а с ФФ образует три комплексные частицы. Предложен ряд изменения констант устойчивости комплексов золота (III) с триазолами: $lg\beta_{3(БТА)} > lg\beta_{3(TP)} > lg\beta_{3(ФФ)}$. Установлено, что комплексные соединения золота (III) с TP, БТА и ФФ энталпийно стабилизированы. Выявлено, что при уменьшении значения pH общие константы устойчивости 1,2,4 – триазольных комплексов золота (III) уменьшаются, что является следствием протонирования молекул 1,2,4 – триазола в растворе. На основе 1,2,4 – триазола разработан новый электролит для электрохимического полирования золотых изделий. Комплекс состава $[Au(БТА)_2Cl_2]Cl$ использован для приготовления электролита при золочении.

Разработанные на основе 1,2,4 – триазола и комплекса $[Au(БТА)_2Cl_2]Cl$ электролиты могут быть использованы для электрохимического полирования золотых изделий и нанесения золотых покрытий. Полученные результаты по комплексообразованию золота (III) с TP, БТА и ФФ будут использованы для объяснения и прогнозирования процессов комплексообразования с участием золота (III). Константы устойчивости и термодинамические функции, полученные в работе, могут быть использованы в качестве справочного материала.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, дериватографии и различных методов химического анализа. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано 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 ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 3 статьей, которые опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК Республики Таджикистан и Российской Федерации более 10 тезисов международных и республиканских конференций.

Таким образом, представленная диссертационная работа Мубораккадамова Даврона Ахмадчиновича 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. На странице 48, 49, 66, 67, 77, 78, таблицы 1, 14, 20 и диаграммы 11 и 14 диссертации приведены экспериментальные данные по определению констант кислотной ионизации 1,2,4 – триазола, 1,2,3-бензтриазола, и 1-фурфурилиденамино, 1,3,4 - триазола проведенные методом рН-метрического титрования. Полученные константы кислотной ионизации к какому из трех атомов азота относятся непонятно и автором не объясняется.

2. На странице 61 таблица 11 диссертации приведены значение термодинамических функций процессов образования 1,2,4 – триазольных комплексов золота (III) при различных ионных силах, но предел погрешности не указывается.

3. На странице 65 таблица 13 диссертации уменьшение численных значений общих констант устойчивости комплексов при переходе от рН 5 до 3 автор связывает с протонированием молекулы 1,2,4 – триазола, поскольку один атом азот который является пиррольным, до рН 9 протонировано.

4. На страницах 51 – 53 и 73 диссертации диссертантом показано о последовательное образование четырёх комплексных форм в системах золота (III) 1,2,4 – триазола и золота (III) 1,2,3-бензтриазола, но при этом амбидентность лиганд в случае участия в комплексообразование атомов азота триазола и бензтриазола находящиеся в положениях 2,4 и 2,3 не учитывается.

5. В таблицах 10, 11, 19 страницах 60, 61 75 диссертации значение ΔH определённое методом температурного коэффициента приводятся до второго знака, например 68,26, 61,76 и т.д. поскольку предель погрешности лежат в пределах 4-6 кДж/моль по определению Васильева В.П.

6. В таблице 19 страница 75 диссертации значение энтропия $\Delta S = 1,0 \pm 1,5$ находится в пределе погрешности

7. На странице 85 при объяснении значения термодинамических функций процессов образования 1-фурфурилиденамино, 1,3,4 – триазольных комплексов золота (III) в таблице 27 приводятся следующие слова: все комплексные частицы энтальпийно стабилизированы. Но смысл энтальпийное стабилизации комплексных частиц автором не объясняется.

8. В работе имеется ошибки редакционного характера.

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

Общая оценка работы. Диссертационная работа Мубораккадамова Даврона Ахмадчоновича 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 диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования. Содержание диссертационной работы «Комплексообразование золота (III) с триазолами» соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дают основание утверждать, что диссертационная работа Мубораккадамова Даврона Ахмадчиновича на тему: «Комплексообразование золота (III) с триазолами» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан от 26.11.2016 за № 505, а её автор, Мубораккадамов Даврон Ахмадчинович вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

**Официальный оппонент зав. кафедрой
фармацевтической и токсикологической химии
ГОУ «Таджикского государственного медицинского университета им.
Абуали ибни Сино», доктор химических наук, профессор Раджабов
Умарали (02.00.04 – физическая химия)**

Почтовый адрес: 734003, Республики Таджикистан,

г. Душанбе, пр. Рудаки 139 | Тел.: +992 37 2244583

E-mail: somona@tajmedun.tj, Тел.: +992 44 600 36 19

