

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**на диссертационную работу Мабаткадамзода Кимё Сабзкадам:**  
**«Комплексообразование d-переходных металлов с амидными и**  
**тиоамидными лигандами в водных и водно-органических растворах»,**  
**представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по**  
**специальности 02.00.01-неорганическая химия**

Химия координационных соединений d-переходных металлов в последние десятилетия получила значительное развитие вследствие широкого использования комплексных соединений в металлокомплексном катализе, концентрировании и выделении металлов из природных руд, получении особо чистых металлов и новых сверхпроводящих материалов. Эффективность протекания перечисленных процессов существенным образом зависит от используемого растворителя, варьирование природы и состава которого открывает новые перспективы для решения многих теоретических и прикладных задач в аналитической и координационной химии, а также в различных отраслях химической технологии. В литературе имеется богатый экспериментальный материал по термодинамике реакций комплексообразования ионов d-металлов с различными органическими лигандами, полученный, главным образом, в водных растворах и в узком температурном интервале. Данных по смешанным растворителям и средам с высокой кислотностью значительно меньше, что не позволяет в достаточном объеме исследовать взаимосвязь в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и процессов сольватации реагентов при переходе от одного растворителя к другому, что необходимо для установления закономерностей, обладающих предсказательной силой.

Диссертационная работа Мабаткадамзода К.С. посвящена исследованию процессов комплексообразования ряда d-металлов с амидными и тиоамидными лигандами в воде, смешанных водно-органических растворителях, а также водных растворах неорганических кислот. В ней представлен значительный объём новых экспериментальных результатов, на основе которых установлены ключевые закономерности образования комплексных соедине-

ний в исследуемых системах, что определяет *актуальность темы исследования*.

Для достижения поставленной цели Мабаткадамзода К.С. впервые проведены систематические исследования по установлению закономерности образования координационных соединений Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с амидными и тиамидами лигандами в воде и водно-органических системах, на основе которых выявлены основные закономерности влияния природы металла-комплексообразователя, органического лиганда, а также растворителя на состав, устойчивость и термодинамические характеристики образования комплексов. Диссертантом впервые изучены кислотно-основные свойства амидных и тиамидных лигандов в водно-спиртовых растворах переменного состава, процессы комплексообразования Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с производными триазола, тиомочевины, тиосемикарбазида и др. в воде, водных растворах неорганических кислот и водно-органических растворителях в широком температурном интервале. В работе получены более 800 значений констант образования и рассчитано около 300 величин термодинамических функций образования комплексов, установлены ключевые закономерности влияния природы металла-комплексообразователя, лиганда и растворителя на устойчивость координационных соединений. Автором предложена схематическая модель образования комплексов в растворе. Для каждой отдельно взятой реакции установлена доминирующая роль энтальпийного и энтропийного фактора в самопроизвольном протекании реакции комплексообразования. В работе синтезированы более 30 новых координационных соединений Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III) с производными триазола, тиосемикарбазида и тиомочевины, определены их составы, изучены физико-химические свойства и способ координации к ионам металлов, а также разработаны новые электролиты на основе 1,2,4-триазола и N-ацетилтиомочевины для электрохимического полирования золота, серебра и их сплавов. Проведенные комплексные физико-химические исследования, разработанные методики, установленные закономерности и сделанные по

итогах работы выводы определяют *научную новизну* полученных в работе результатов, составивших основные *научные положения работы*, вынесенные на защиту.

*Степень обоснованности и достоверности выводов, сформулированных в диссертации*, определяется тем, что диссертантом применялись современные методики сбора и обработки экспериментальных данных с привлечением известных компьютерных программ. Достоверность полученных результатов также обеспечена и обоснована применением современных физико-химических методов исследований и статистической обработкой результатов. *Выводы, научные положения, вынесенные на защиту, а также сделанные в работе рекомендации* базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных, представляются аргументированными, вполне обоснованными и не противоречащими данным других авторов.

*Теоретическая и практическая значимость* диссертационной работы заключается в том, что в ней установлены ключевые закономерности образования координационных соединений в зависимости от природы иона металла, органического лиганда и растворителя. Полученные экспериментальные результаты по комплексообразованию Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III) с производными триазола, тиомочевины и пиразола могут быть использованы для прогнозирования процессов комплексообразования этих металлов с другими органическими лигандами. Данные по комплексообразованию Ag(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III) с амидными и тиоамидными лигандами в водных и водно-органических растворах могут быть полезными для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений, расчета и прогнозирования термодинамических характеристик процесса комплексообразования при смене растворителя, а также для дальнейшего развития сольватационного подхода к анализу протекающих в растворах химических реакций. Полученные новые экспериментальные данные могут быть использованы в научно-образовательных целях при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия», а также для

решения ряда прикладных задач, связанных с формированием стойких электрохимических покрытий в ювелирной промышленности.

Оформление диссертационной работы Мабаткадамзода К.С. соответствует к предъявляемым требованиям: диссертация состоит из введения, в котором кратко формулируются актуальность темы, цель работы, её научная новизна и практическая значимость, четырех глав, выводов и рекомендаций по практическому использованию результатов исследования. Она изложена на 342 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 60 таблиц, список использованных источников включает 391 наименование отечественных и зарубежных авторов. К работе также приложены акты внедрения.

Во **Введении** приведено обоснование актуальности выбранной темы диссертационной работы, степень изученности научной проблемы, на решение которой направлено исследование, теоретические и методологические основы положений, составляющих научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Дана краткая характеристика методологии проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикаций по теме диссертации.

В литературном обзоре, составляющем **первую главу диссертации**, автором детально проанализированы имеющиеся в литературе данные по кислотнo-основным и окислительно-восстановительным свойствам тиаамидных лигандов и электродам на их основе. Последовательно рассмотрены комплексные соединения некоторых переходных металлов с амидными и тиаамидными лигандами и закономерности их комплексообразования с ионами металлов в водных растворах. Изложены различные аспекты практического использования координационных соединений ряда переходных металлов. На основании проведенного анализа литературных источников обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований по изучению основных закономерностей образования координационных соединений Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с амидными и тиаамидными лигандами в водных и водно-органических растворах и поиска

путей практического использования комплексных соединений переходных металлов.

В экспериментальной части, составляющей **вторую главу** диссертационной работы, приведены исходные соединения, используемые при исследовании комплексообразования, дано описание разработанных методик синтеза координационных соединений Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с амидными и тиаамидными лигандами. Далее дано описание использованного оборудования при проведении физико-химических исследований, приводятся данные элементного анализа новых комплексных соединений, описана методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации металлов и используемых органических лигандов. Представлены расчетные формулы для обработки полученных результатов.

**В третьей главе** представлены полученные в диссертационной работе данные по кислотно-основным свойствам амидных и тиаамидных лигандов в водных и водно-спиртовых растворах, исследованию комплексообразования Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолом, 1,2,4-триазолтиолом, 3-метил-1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, бензотриазолом, 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом, N,N-этилентииомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом, 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в воде и водно-органических системах. Автором установлены основные закономерности влияния природы металла, органического лиганда и растворителя на состав, устойчивость и термодинамику образования комплексов переходных металлов с амидными и тиаамидными лигандами. Предложен ряд устойчивости комплексов переходных в зависимости от природы металла-комплексообразователя и гетероциклического лиганда. Определены термодинамические характеристики реакций образования комплексов Au(III), Ag(I), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) с амидными и тиаамидными лигандами. По результатам исследования комплексообразования золота и се-

ребра автором предложены высокоэффективные электролиты для электрохимического полирования указанных металлов и их сплавов.

**Четвертая глава** диссертационной работы посвящена исследованию физико-химических свойств координационных соединений d-переходных металлов с амидными и тиоамидными лигандами, выделенными в твердом состоянии. Приведены экспериментальные результаты и проведено их обобщение по исследованию электрической проводимости растворов полученных комплексов, а также определен тип электролита, к которому относятся полученные соединения. По результатам ИК-спектроскопии определены центры координации исследуемых лигандов к ионам металлов, а по данным рентгенографических исследований установлено, что общей чертой для синтезированных координационных соединений является наличие большого количество резких рефлексов, свидетельствующих о том, что они характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности. В результате изучения температурной устойчивости координационных соединений определены промежуточные и конечные продукты процесса термолиза и предложены реакции термического разложения комплексов. В разделе 4.6 изложены результаты диссертационного исследования, связанные с разработкой высокоэффективных электролитов для электрохимического полирования изделий из золота и серебра на основе производных тиомочевины и триазола.

Диссертационная работа заканчивается основными выводами, в которых проведено обобщение полученных результатов. Выводы следуют из представленных экспериментальных материалов, *обоснованы, логичны и представляются достоверными.*

Характеризуя диссертационную работу Мабаткадамзода К.С. в целом, необходимо отметить, что она представляет собой завершенное научное исследование, в котором развито новое перспективное направление в области координационной химии соединений переходных металлов с амидными и тиоамидными лигандами. Диссертация соответствует паспорту специальности «02.00.01-неорганическая химия» согласно п 2. **Дизайн и синтез новых**

неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; п 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе и п 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По теме диссертации опубликовано 62 работы, из них 30 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК. Материалы диссертации прошли апробацию на многочисленных международных и национальных научных и научно-практических конференциях. Задачи, поставленные в диссертационном исследовании успешно решены. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

По диссертации имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Основным замечанием как по автореферату, так и, особенно, по диссертации является наличие опечаток и неудачных выражений, которые в принципе можно было бы устранить, используя ресурсы программы "Microsoft Word" (см., например, стр. 6, 9, 10, 13, 19, 29, 30, 33, 37, 39, 45, 76, 98, 106, 111, 112, 114, 116, 119 и др.). Кроме того, рисунки, уравнения и схемы выполнены в разных программах, где использованы разные шрифты, и качество многих рисунков оставляет желать лучшего.
2. В разделе 2.3 указано, что для термостатирования гальванического элемента без переноса использовался термостат с точностью поддержания температуры  $\pm 0.5$  °С. Заявленная точность представляется низкой, даже обычные аналоговые термостаты с контактными термометрами позволяют поддерживать температуру с точностью  $\pm 0.1$  °С. Не является ли точность поддержания температуры на порядок выше, то есть  $0.05$  °С?
3. В табл. 2 б концентрация формы [HL] дана с точностью до четырех значащих цифр, а формы  $[H_2L^+]$  до шести. С какой точностью определялась в работе концентрация этих форм? Аналогичная картина имеет место и в случае

величин  $pK$  в данной таблице, где двух знаков после запятой вполне достаточно.

4. В табл. 8 концентрация  $C_L$  дана с точностью до двух значащих цифр, а концентрация  $[L^+]$  и  $[H^+]$  имеет одну значащую цифру. При этом величина  $pH$ , которая рассчитывается из концентрации ионов водорода, имеет три значащие цифры. Прокомментируйте это несоответствие. Следует отметить, что и в других таблицах, например, табл. 24, 35, имеются подобные несоответствия.

5. Приведенные на рис. 161-164 величины термодинамических функций получены, как я понимаю, из стандартных термодинамических констант. Следовательно, они являются стандартными и должны иметь надстрочный символ «0».

6. В табл. 27 а-в приведены термодинамические данные по ступенчатому комплексообразованию ионов серебра (I) тремя разными лигандами –  $Fthc$ ,  $Acthc$  и  $Ethylth$ . В двух случаях энтальпии и энтропии проходят через максимумы на второй ступени, а в одном случае (табл. 2б, лиганд  $Acthc$ ) через глубокий минимум, величина которого для энтальпии составляет более 60 кДж/моль. Прокомментируйте это различие.

7. В табл. 42 представлена следующая формула комплекса:  $[Fe_2(4-MTrT)_8(SO_4)_2]H_2O$ . Прокомментируйте возможное строение внутренней координационной сферы и необходимость указания в формуле некоординированной молекулы воды с учетом того, что структура комплексов подтверждена данными по электропроводности в растворе.

Несмотря на изложенные выше замечания и вопросы, диссертационная работа Мабаткадамзода К.С. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение научной задачи по разработке и развитию нового научного направления в области координационной химии переходных металлов с амидными и тиоамидными лигандами. По представленному объёму, научному уровню проведенных исследований, актуальности, новизне, научной и прикладной значимости полученных результатов, а также достоверности основных выводов и ре-



комендаций представленная работа соискателя отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (постановление Правительство Республики Таджикистан от 30 июня 2021 года №267), предъявляемого к докторским диссертациям, а сама соискатель достойна присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник, начальник центра

Федерального государственного бюджетного учреждения науки,

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

Российской Академии наук, доктор химических наук

(02.00.04-физическая химия)  Кустов Андрей Владимирович

Почтовый адрес: 153045, г. Иваново

ул. Академическая, д. 1, тел. +7 (910)9993789,

e-mail: [kustov@isuct.ru](mailto:kustov@isuct.ru)

Подпись дхн Кустова А.В. подтверждаю:

ученый секретарь Федерального государственного

бюджетного учреждения науки, Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова, Российской Академии наук,

кандидат химических наук  Иванов Константин Викторович

«8» декабря 2022г.

