

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сурайё Саидумари Бобосайдзодана тему: «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом» представленную на соискание ученой степени доктора философии (PhD) – доктор по специальности 6D060600 -«Химия» (6D060601-Неорганическая химия)

Актуальность темы. Химия координационных соединений, содержащие в качестве комплексообразователя переходные металлы интенсивно развивается. Многие координационные соединения металлов проявляют биологические активные свойства, что позволяет их использовать в медицинской практике. Комплексные соединения d-переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами обладают эффективным фармакологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности биосистем. 2-меркаптоимидазол (2-МИ) выбранные в качестве лигандов, обладая высокой донорной активностью, одновременно проявляют и биологическую активность. Производные имидазола находят все большее применение в качестве хемосенсоров для определения ионов тяжёлых металлов в водных и водно-органических растворителях.

В научной литературе всё чаще появляются исследования, связанные с поиском новых сенсоров для определения ионов переходных металлов как водных, так и неводных растворах. Одними из перспективных сенсоров для определения тяжелых металлов являются производные имидазола.

Известно, что растворитель при протекании химических реакций одновременно служит средой и реагентом, а также может быть использован для смещения химического равновесия. Универсальный комплексный подход к выявлению природы растворителя в химических реакциях основан на термодинамической характеристике сольватации (переносе) всех реагентов реакций в растворах. В связи с тем, что в научной литературе отсутствуют данные о влиянии природы растворителя на равновесия комплексообразования серебра(I) с тиамидными лигандами, определенный интерес представлял исследовать комплексообразования этого металла с тиамидными лигандами в водно-органических растворителях и показать применимость ранее выявленных закономерностей смещение химического равновесия под влиянием растворителя.

Целью исследования состояла в установление влияния природы и состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - C_2H_5OH) на равновесия взаимодействия $Ag(I)$ с 2-меркаптоимидазолом и константы ионизации (pK_a) 2-меркаптоимидазола.

Задачи исследования.

-методом межфазного распределения определить энергию Гиббса переноса ($\Delta_{tr}G$) 2-меркаптоимидазола из воды в растворители H_2O -DMSO и H_2O - C_2H_5OH . Показать, как влияет природа растворителя на изменение сольватного состояния 2-меркаптоимидазола.

- рН-метрически в водных и водно-органических растворителях исследовать кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола. С применением сольватационно-термодинамического подхода дать оценку влияния H_2O -DMSO и H_2O - C_2H_5OH растворителя на значения pK_a 2-меркаптоимидазола.

- с использованием серебряного электрода потенциометрическим методом исследовать взаимодействие серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и широком диапазоне растворителей H_2O -DMSO и H_2O - C_2H_5OH .

- выявить влияние температуры и природы растворителя на равновесие комплексообразования и показать взаимосвязь между сольватацией реагентов в смешанных растворителях и изменением термодинамических характеристик реакций комплексообразования.

Структура диссертации соответствует решению тех научно-исследовательских задач, которые поставил перед собой автор. Основное научное содержание рассматриваемой диссертационной работы, её научная новизна, практическая ценность полученных результатов, их оригинальность.

Научная новизна. Установлено, что в водно-DMSO растворителе ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом (H^+ , H_2MI^+) и незначительной сольватацией 2МИ. В растворителе H_2O - C_2H_5OH ослабление реакции присоединения протона связано с пересольватацией протона.

Показано, что независимо от температуры и природы растворителя комплексообразование между серебром(I) и 2МИ протекает ступенчато. Энергии Гиббса переноса реакций ($\Delta_{tr}G_{tr}$) от содержания этанола для моно-, би- и трёхамещённых комплексов имеют экстремальный характер. При этом изменения сольватного состояния комплексных частиц ($[Ag(2MI)]^+$, $[Ag(2MI)_2]^+$, $[Ag(2MI)_3]^+$) определяют $\Delta_{tr}G_{tr}$ образования комплексов.

Зависимости констант устойчивости комплексов от состава водно-DMSO растворителя имеют экстремальный характер. В целом для моно и бизамещённого комплекса при переходе от воды к водно-DMSO растворителю устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-DMSO-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного

состояния 2МИ. Изменения сольватного состояния комплексной частицы аналогичны изменениям иона серебра. В результате значения энергии Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. DMSO.

Теоретическая и практическая значимость исследования.

Экспериментальные результаты и их обобщение, сделанные по работе, вносят вклад в развитие теории и практики координационной и физической химии растворов. Величины констант устойчивости, термодинамические параметры, полученные в работе, могут применяться в качестве справочного материала, а также рекомендованы в базы термодинамических данных.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, изложена на 147 странице основного текста и включает 32 рисунков и 28 таблиц. Список использованных источников включает 128 наименований.

Во введении обоснованы актуальность, сформулированы цели научной работы, значимость проводимых исследований, отражена практическая значимость, описана научная новизна и перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации (литературный обзор) состоит из нескольких подразделов. Первый подраздел освещает характеристику неводных растворителей. Показано, что растворители характеризуются широкой областью разнообразных свойств, которые связаны с разным характером внутримолекулярных взаимодействий. Данные взаимодействия характеризуют их специфические свойства как растворителей. В подразделах 1.2., 1.3. и 1.4 приводятся данные о сольватационно-термодинамическом подходе и его использование для установления влияния растворителя на равновесие химических реакций.

Вторая глава экспериментальная часть, где приведены реактивы, приборы и оборудования, которые были использованы при проведении работы. Приводится методика и результаты рН-метрического исследования 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворителях, результаты исследования по потенциометрическому титрованию серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом. Потенциометрический метод исследования основан на измерение ЭДС гальванических элементов. Среди многообразия электродов для исследования комплексообразования в растворах широкое применение находят электроды первого рода. Эти электроды в большинстве случаев обратимы относительно определяемого иона металла, как в водных, так и водно-органических растворителях.

Третья глава посвящена термодинамике комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом и сольватации 2-меркаптоимидазола в

растворителях вода-диметилсульфоксид и вода-этанол. Установлено, что серебро с 2-меркаптоимидазола образует три комплексные частицы. Величина ΔH при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, что характерно для экзотермических реакции. Образование моно- и трёхзамещённого комплексов сопровождается отрицательным изменением величины ΔS , что вполне вероятно так, как при протекании реакций их образования количество частиц в растворе уменьшается. Стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-DMSO-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2-МИ. Изменения сольватного состояния комплексной частицы аналогичны изменениям иона серебра, но вносят положительный вклад в равновесие комплексообразования. В результате значения энергии Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. DMSO. Диссертантом методом межфазного распределения определены величины энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола. «Показано, что при переносе из воды в водно-DMSO происходит его пересольватация. Установлен ступенчатый характер комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-DMSO растворителях переменного состава. Для монолигандного комплекса с позиции сольватационно-термодинамического подхода дано объяснение изменению $\Delta_{tr}G^0_r$. Стабилизация иона серебра и 2МИ при переходе от воды к водно-DMSO растворителю вносят отрицательный, а сольватация комплексной частицы положительный вклад в равновесие комплексообразования. В результате энергия Гиббса переноса реакции мало зависит от состава растворителя». Автором с использованием «сольватационно-термодинамического подхода дано объяснения динамики влияния сольватации реагентов на реакции образования 2МИ комплексов серебра(I) при переносе из воды в водно-этанольные растворители переменного состава».

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного оборудования, работоспособность которого обеспечена стандартными методиками и статистической обработкой результатов. Полученные экспериментальные данные воспроизводимы, а результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора состоял в сборе и анализе литературы, непосредственном участии при постановке экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировании выводов.

Диссертация соответствует паспорту специальности доктора философии PhD, доктора по специальности 6D060600-Химия(6D060601-Неорганическая химия) п.5. Химия координационных соединений.

Автореферат и опубликованные научные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации, соответствуют основным её положениям, характеризуют результаты проведённого исследования.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 публикациях, в журналах, рекомендованных ВАК Республики Таджикистан и 7 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Диссертация Сурайё Саидумари Бобосайдзода представляет собой квалификационное, самостоятельное, завершённое исследование, в котором решена актуальная задача, имеющая важное научно-теоретическое и практическое значение.

Отмечая высокое качество исследования и достоверность полученных результатов, вместе с тем следует указать на отдельные замечания, которые могут быть полезны для дальнейшей научной работы диссертанта:

1. Исследование процесса комплексообразования серебра с 2-меркаптоимидазолом было проведено при четырёх температурах (288–298 К) и двух ионных силах (0,1 и 0,2 моль/л в растворе перхлората натрия). Однако диссертант не рассматривает влияние ионной силы на процессы сольватации и комплексообразования.
2. В диссертации (стр. 93, таблица 3.10) и в автореферате (таблица 5, стр. 17) не указаны ошибки термодинамических величин, то есть отсутствует предел погрешности.
3. В диссертации стр. 93, приведены величины термодинамических функций для реакций образования комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом при переходе от моно- к трёхзамещённым комплексам. При этом значения ΔG и ΔH становятся отрицательными, а изменение величины ΔS для двухзамещённого комплекса положительное, в то время как для моно- и трёхзамещённого комплексов оно отрицательно. Такое изменение ΔS на второй стадии комплексообразования вызывает трудности в интерпретации, и диссертант не предоставляет объяснения этому явлению."
4. В диссертации (стр. 105, 117) и в автореферате (стр. 18, 19) при увеличении содержания DMSO в водно-органическом растворителе наблюдается сначала уменьшение $\Delta_{tr}G^0$, а затем её постепенное возрастание. Аналогично, при переходе от воды к водно-этанольным растворителям величины $\Delta_{tr}G_r$ сначала увеличиваются, а затем начинают уменьшаться. Диссертант не предоставляет объяснения

