

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Сурайё Саидумари Бобосайдзода на тему: «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом», представленную на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия)

*Актуальность темы исследования.* Имидазолы и их производные имеют практическое и теоретическое значение в медицине, науке и др. отраслях. Известно, что ядро бензимидазола содержится во многих биологически активных соединениях, в том числе витамине B12. В настоящее время известно многочисленные производные имидазола, используемых в качестве лекарственных средств. Благодаря способности специфически связываться с определенными последовательностями нуклеотидов находят применение в медицине при лечении онкологических и инфекционных заболеваний. Диамины фенилбензимидазольного ряда используются в качестве мономеров для получения полимеров с ценными термомеханическими свойствами. Процессы поликонденсации протекают с участием протонированных форм этих соединений. Проявление физиологической активности также связано с присущими имидазольному кольцу протоноакцепторными свойствами. В этой связи данные о кислотно-основных свойствах соединений имидазолов необходимы для понимания закономерностей процессов, протекающих с их участием. Для данного класса органических лигандов выявлены ряд закономерностей ранее не описанных в литературе. Так как эти соединения обладают также активными комплексообразующими свойствами с различными металлами. 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.

В связи с тем, что в научной литературе отсутствуют данные о влиянии природы растворителя на равновесия комплексообразования серебра(I) с меркаптоимидазолами, определенный интерес представлял исследовать комплексообразования этого металла с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно-органических растворителях и показать применимость ранее выявленных закономерностей смешение химического равновесия под влиянием растворителя.

В диссертационной работе Сурайё Саидумари Бобосайдзода представлен значительный объём новых результатов полученных при изучении 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.

Для достижения цели работы автором поставлены следующие 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.

Представленные задачи последовательно раскрываются в трёх основных главах диссертации.

**Степень новизны результатов, полученных в диссертации и научных положений, представленных к защите.**

Автором на основании проведенных исследований установлено, что в водно-DMSO растворителе ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом от ( $H^+$ ,  $H_2MI^+$ ) и незначительной сольватацией 2МИ. При этом в растворителе  $H_2O$ - $C_2H_5OH$  ослабление реакции присоединение 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 ( $\Delta_{tr}G_{ri}$ ) от содержания этанола для моно, би и трёхамещённого комплексов имеют экстремальный характер. При этом изменения сольватного состояния комплексных частиц ( $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$   $[Ag(2MI)_3]^+$  определяют  $\Delta_{tr}G_r$  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.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов сформулированные в диссертации. 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.

#### **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. Структура диссертации соответствует решению тех научно-исследовательских задач, которые поставила перед собой автор.

Можно констатировать, что оформление работы в основном соответствует всем предъявляемым требованиям.

Во **введении** обоснованы актуальность, сформулированы цели научной работы, значимость проводимых исследований, степень изученности проблемы, теоретические и методологические основы исследований, отражена практическая значимость в неорганической химии, описана научная новизна и перечислены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава диссертации** (литературный обзор) состоит из нескольких подразделов. Автором детально проанализированы имеющиеся в литературе данные относительно характеристики неводных растворителей. В результате которой автор отмечает, что растворители характеризуются широкой областью разнообразных свойств, которые связаны с разным характером внутримолекулярных взаимодействий. При этом автором отмечено, что данные взаимодействия характеризуют их специфические свойства как растворителей. Роль неводных растворов значительно как в практическом, так и теоретическом отношении. В первой главе также отражены данные о сольватационно-термодинамическом подходе и его использование для установления влияния растворителя на равновесие процесса комплексообразования. Приводятся данные о влиянии растворителя на равновесие комплексообразования d-переходных металлов с азот-, серу- и кислородсодержащими лигандами.

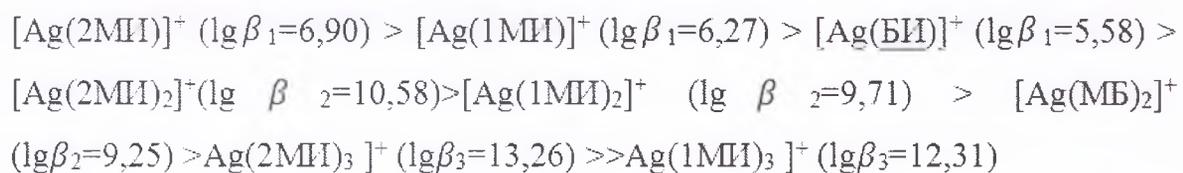
**Вторая глава** экспериментальная часть, где приведены реактивы, приборы и оборудования, которые были использованы при проведении работы. В данной главе приводится методика и результаты рН-метрического исследования 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворителях, приведены результаты исследования по потенциометрическому

титрованию серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом. Представлены экспериментальные результаты по определению энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольный и водно-DMSO растворитель с использованием метода межфазного распределения. Для определения концентрации 2МИ автором использован спектрофотометрический метод. В данной главе приводятся реактивы и растворители, используемые при исследовании комплексообразования серебра (I).

**Третья глава** посвящена термодинамике комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом и сольватации 2-меркаптоимидазола в водно-органических растворителях переменного состава (вода-диметилсульфоксид, вода-этанол). Представлена общая схема теории сольватации, перенос 2-меркаптоимидазола из воды в бинарный растворитель. Автором представлены в этой главе экспериментальные данные и их обсуждение по определению энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные и водно-этанольные растворители переменного состава. Отображены результаты по определению равновесной концентрации 2МИ, коэффициенты распределения и  $\Delta_{tr}G^0$  в воде и водно-этанольных растворителях при разных концентрациях в виде таблиц.

Автором по полученным результатам сделан вывод, что при переходе от воды к водно-этанольным растворам наблюдается ослабление сольватации 2МИ. Указано, что этанол в отличие от диметилсульфоксида является протонным донорным растворителем и его сольватирующие свойства выражены слабее, чем у DMSO. Выявлено, что 2-меркаптоимидазол относится к очень слабым основаниям. При этом рост температуры приводит к ослаблению присоединения молекулой 2МИ протона. В начальный период прибавления органического соразтворителя процесс присоединения протона уменьшается, а затем с возрастанием содержания неводного соразтворителя плавно возрастает. С ростом концентрации органического компонента происходит уменьшение основных свойств 2МИ.

Представлены также данные о влиянии сольватации реагентов на кислотно-основные свойства 2МИ. Автором установлено, что в водно-DMSO растворителях сольватации  $H^+$  и  $H_2MI^+$  усиливается, а 2МИ сольватируется незначительно и симбатно изменяется протонированию 2-меркаптоимидазола. В главе 3 приведены результаты экспериментальных данных и их обсуждения о комплексообразовании серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в широком диапазоне температур и ионной силы раствора. На основании собственных и литературных данных по константам устойчивости 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра с таковыми для 1-метил-2-меркаптоимидазольных (1МИ) и 2-меркаптобензимидазольных (2БИ) комплексов автором предложен ряд в изменении устойчивости комплексов:



С использованием данных по константам устойчивости определены величины термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом. По полученным результатам выявлено, что образование моно- и трёхзамещённого комплексов сопровождается отрицательным изменением величины  $\Delta S$ , который автор связывает уменьшением количество частиц в растворе. Для двух-замещённого комплекса  $\Delta S$  положительна. Автором установлено, что величина  $\Delta H$  при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, который характерно для экзотермических реакции. При этом сделано заключение о том, что самопроизвольное протекание реакции образования моно- и трёхзамещённого комплексов связано с отрицательным изменением величины  $\Delta H$ .

В данном разделе приводятся также данные о термодинамике комплексообразования серебра с 2МИ в водно-DMSO и водно-этанольных растворителях. Определены изменение энергии Гиббса реакции монолигандного комплексообразования и сольватации участников этого процесса в водно-DMSO растворителях. Выявлено, 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, но вносят положительный вклад в равновесие комплексообразования. На основании проведенных исследований 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  $\Delta_{tr}G^0$ . Стабилизация иона серебра и 2МИ при переходе от воды к водно-DMSO растворителю вносят отрицательный, а сольватация комплексной частицы положительный вклад в равновесие комплексообразования.

Очень ценными в работе являются исследования, посвященные влиянию состава и природы органического растворителя на численные значения констант устойчивости образующихся комплексов.

Работа заканчивается основными выводами, в которых проведено обобщение полученных результатов.

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

В целом, необходимо отметить, что диссертационная работа Сурайё Саидумари Бобосайдзода на тему: «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом», которое вносит определенный вклад в неорганическую химию.

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

**Опубликованные результаты диссертации.** По результатам исследований опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Республики Таджикистан, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации

Задачи, поставленные в работе, полностью успешно решены.

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

1. В диссертации на рисунках 3.1-3.7. представлены диаграммы распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в зависимости от содержания органического растворителя (мол.доли). Для сравнения желательно было бы хорошо привести табличные данные с указанием влияние содержания органического растворителя на доля накопления и форма нахождения 2-меркаптоимидазола.
2. Кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола изучены в узком интервале температуре. Вместе с тем, комплексообразование серебра с этим органическим лигандом исследован в более широком интервале температур (273-318К) С чем связано это из диссертации непонятно.
3. В названиях таблиц диссертации (табл.3.3., 3,6, 3,7.) встречаются некоторые технические ошибки.
4. Из текста диссертации не совсем понятно, как учитывалось влияние состава ионной силы на долевое распределения комплексов серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом.

Замечания, сделанные по работе незначительны и носят больше рекомендательный характер.

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Сурайё Саидумари Бобосайдзода на тему: «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом», представленную на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия) представляет собой завершённое исследование, который содержит новые научные результаты в области координационной химии. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости представленная работа соответствует критериям,

установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства РТ предъявляемым к диссертационным работам, а её автор Сурайё Саидумари Бобосайдзода заслуживает присуждение ей учёной степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия).

Официальный оппонент:  
кандидат химических наук,  
по специальности 02.00.01-неорганическая  
химия, доцент кафедры  
общей и неорганической химии  
Таджикского государственного  
педагогического университета  
им. С. Айни

Низомов Исохон Мусоевич

Подпись к.х.н., доцента Низомова И.М.

заверяю:

начальник УК и СР ТГПУ имени С. Айни



Мустафозода А.

Адрес: 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 121.  
Таджикский государственный педагогический университет имени С.Айни,  
химический факультет.

Тел.: Телефон: +992(37) 224-13-83

E-mail: info@tgpu.tj

24.12.2024