

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института химии
имени В.И. Никитина НАНТ

д.т.н., профессор  Сафаров А.М.

 2024 года

Отзыв

ведущей организации 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)

Изменение состава растворителя может существенно влиять, как на энергетику реакции, так и на химическое сродство реагирующих веществ и устойчивость образующихся связей. При этом при пересольватации реагентов может происходить изменение распределения зарядов и геометрии молекулы, который в конечном счете приводит к изменению образующихся комплекса. В этой связи исследования влияния на процессы комплексообразования в растворе является одна из основных задач современной химии растворов. Исследованию комплексообразования серебра с азо и серусодержащими органическими лигандами в водно-органических растворах посвящена много работ. Вместе с тем работы раскрывающие влияния природы растворителя на равновесия комплексообразования Ag(I) с тиамидными лигандами, учитывающие роль сольватационных вкладов реагентов в научной литературе отсутствуют.

В этой связи изучение процесса комплексообразования серебра (I) с с 2-меркаптоимидазолом, определение констант устойчивости и термодинамических функций образующихся комплексных форм,

установление влияния природы влияния природы и состава растворителя на равновесие комплексообразования серебра (I) с 2 меркаптоимидазолом и константы ионизации данного лиганда является актуальной научной задачей.

Структура, содержание и основные результаты работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 128 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 147 страницах, содержит 28 таблицы и 32 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, основная информационная база, степень изученности проблемы, теоретические и методологические основы исследований а также практическая и теоретическая значимость.

В первой главе проведён анализ литературных источников, относительно характеристики неводных растворителей, данные о сольватационно-термодинамического подхода и его использование для установления влияния на равновесие химических реакций.

Показано что, роль неводных растворов значительна как в практическом, так и теоретическом отношении. Для неводных растворов в результате особенностей межчастичных взаимодействий значительна роль процессов ассоциации, специфической сольватации и комплексообразования. Выявлено, что знание численных значений констант протонизации органических соединений даёт возможность предсказать или с точностью рассчитать термодинамических характеристики реакции комплексообразования. Рассмотрены влияние растворителя на равновесие комплексообразования d-переходных металлов с азот, серу- и кислородсодержащими лигандами. Рассмотрены общие проблемы сольватации и комплексообразования. Дётся объяснение влиянию растворителя на равновесие химических процессов с позиции сольватационно-термодинамического подхода. Проведённый литературный обзор показал, что влияние растворителя на кислотно-основные равновесия

органических лигандов и реакции комплексообразования дается объяснение с позиции сольватационно-термодинамического подхода. Наряду с этим в научной литературе имеются ограниченные сведения о сольватации серусодержащих производных имидазола, а также отсутствуют данные о влиянии растворителя на процесс образования 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра, чему и посвящена настоящая диссертационная работа.

Во второй главе приведены реактивы, приборы и оборудования, использованные в процессе выполнения работы. Приведены результаты исследования по потенциметрическому титрованию серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом, экспериментальные данные о энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольный и водно-DMSO растворитель с использованием метода межфазного распределения. Представлены реактивы и растворители, используемые в работе.

В третьей главе представлены результаты исследования термодинамики комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом. Для этого вначале исследована термодинамика сольватации 2-меркаптоимидазола в растворителях вода-ДМСО и вода-этанол. Автором показано, что в процессе переноса 2МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители при концентрации неводного растворителя равное 0,1 мол д. наблюдается минимум. При переносе из воды в растворитель H_2O -ДМСО в начале сольватация 2МИ возрастает, а затем при высоких концентрациях неводного растворителя наблюдается медленное её ослабление. При анализе полученных коэффициентов распределения между водой и гексаном (P_1) с таковыми для водно-этанольных растворителей и гексаном (P_2) автором установлено, что величины P_2 превышает величину P_1 . При этом энергия Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольные растворители принимают положительные значения, что свидетельствует об ослаблении сольватации молекулы 2МИ. Показано, что 2-меркаптоимидазол относится к очень слабым основаниям. Увеличение температуры приводит к ослаблению присоединения молекулой 2МИ протона. С ростом концентрации

органического компонента происходит уменьшение основных свойств 2МИ. Исследована термодинамика комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-ДМСО растворителях. Установлен ступенчатый характер комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-ДМСО растворителях переменного состава. Для монолигандного комплекса с позиции сольватационно-термодинамического подхода дано объяснение изменению $\Delta_{tr}G_r^0$. Стабилизация иона серебра и 2МИ при переходе от воды к водно-ДМСО растворителю вносят отрицательный, а сольватация комплексной частицы положительный вклад в равновесие комплексообразования. Установлено, что серебро (I) реагирует с 2-меркаптоимидазолом в воде при температурах 273-328 К ступенчато с образованием моно-, би- и трёхзамещённых комплексов. Показано, что константы устойчивости комплексов Ag(I) с 2МИ уменьшаются с ростом температуры. Методом температурного коэффициента, Кларка и Глю определены термодинамические функции комплексов серебра (I) с 2МИ (ΔH , ΔS и ΔG). Установлено, что величина ΔH при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, что характерно для экзотермических реакций. Показано, что самопроизвольное протекание реакции образования моно- и трёхзамещённых комплексов связано с отрицательным изменением величины ΔH . Установлено, что энергии Гиббса переноса реакций ($\Delta_{tr}G_{ri}$) от содержания этанола для моно-, би- и трёхзамещённых комплексов имеют экстремальный характер. Показано, что при переносе реакции комплексообразования серебра с 2МИ из воды в водно-ДМСО растворители величина $\Delta_{tr}G_r$ изменяется незначительно. Стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-ДМСО-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2МИ.

Научная новизна и практическая и теоретическая значимость.

Впервые автором исследовано протонирование 2МИ в водно-органических растворах. Установлено, что в водно-DMSO растворителе ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом от (H^+ , H_2MI^+) и

незначительной сольватацией 2МИ. В растворителе $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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 трёхзамещённых комплексов имеют экстремальный характер. При этом изменения сольватного состояния комплексных частиц $([\text{Ag}(2\text{МИ})])^+$, $[\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$, $[\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$ определяют $\Delta_{tr}G_{tr}$ образования комплексов.

Показано, что для моно и бизамещённого комплекса серебра при переходе от воды к водно-DMSO растворителю устойчивость 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. Методом температурного коэффициента, Кларка и Глю определены термодинамические функции комплексов серебра (I) с 2МИ (ΔH , ΔS и ΔG). Установлено, что величина ΔH при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, что характерно для экзотермических реакций. Показано, что самопроизвольное протекание реакции образования моно- и трёхзамещённого комплексов серебра связано с отрицательным изменением величины ΔH .

Работа имеет практическое и теоретическое значение, так как полученные в работе численные значения констант устойчивости и термодинамические характеристики реакций комплексообразования будут использованы как справочный материал. Полученные в работе данные по энергии Гиббса сольватации 2-меркаптоимидазола из воды в водно-органические растворители будут использованы специалистами в области физической и координационной химии для установления вклада 2МИ в равновесие комплексообразования с переходными металлами. Численные значения кислотно-основного равновесия, констант устойчивости, термодинамических характеристик реакций комплексообразования серебра(I) с 2МИ по полнят справочные данные и будут полезны при написании

учебных пособий и книг по координационной химии. Результаты полученных исследований дают основания предположить использование 2МИ в качестве сенсора для определения серебра в воде и водно-органических растворителях.

Степень обоснованности и достоверности результатов, выводов сформулированные в диссертации. Идея базируется на обобщении и анализе результатов, полученных другими исследователями и автором диссертационной работы. Использовано сравнение авторских данных и результатов, полученных другими исследователями и автором диссертационной работы. Автором применялись современные методики сбора и обработки экспериментальных данных с привлечением различных компьютерных программ. Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

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

Подтверждение опубликования основных положений, результатов, выводов диссертации. Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, республиканских, внутривузовских конференциях и доступны для широкого круга специалистов. По результатам исследований опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Республики Таджикистан, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня. Количество опубликованных материалов соответствует Порядку присуждения ученых степеней утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан.

Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертационной работы.

Вместе с тем при чтении диссертации и автореферата возникли пожелания, некоторые вопросы и замечания по работе:

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено сопоставлению численных термодинамических величин устойчивости комплексов серебра (I) с тиамидными лигандами.
2. В работе указано, что «для водно-ДМСО и водно-этанольных растворителей с ростом концентрации органического соразтворителя происходит уменьшение основных свойств 2МИ», но при этом не даётся полное объяснения причины этому изменению в зависимости от природы органического растворителя.
3. В первой главе диссертации, можно было бы объединить разделы 1.2 и 1.3., которые автор разделяет.
4. В работе имеются некоторые технические и орфографические ошибки.

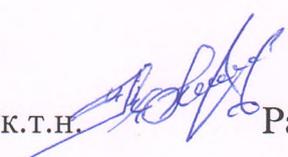
Отмеченные замечания не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования и не снижают его актуальность. Работа выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование, в котором получены существенные научные результаты.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Сурайё Саидумари Бобосайдзода является обширным исследованием, расширяющим представления о закономерностях комплексообразования Ag(I) с тиамидными лигандами в водных и водно-органических растворах. В целом, работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне и представляющее не только теоретический, но и практический интерес.

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и научной квалификации ученой степени. Выполненная диссертационная работа Сурайё Саидумари Бобосайдзода «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом», полностью соответствует требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан, а её автор достойна присуждения ей ученой степени доктора

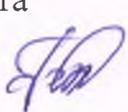
философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия).

Отзыв заслушан и утверждён на расширенном заседании лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии имени В.И. Никитина НАНТ (протокол № 15, от «25» 12 2024 года).

Заведующей лабораторией «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии имени В.И. Никитина НАНТ, к.т.н.  Рахимов И.М.

Эксперт по диссертации, научный сотрудник лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, кандидат химических наук  Тагоев М.М.



Подписи к.х.н. Рахимов И.М. к.х.н., Тагоева М.М. подтверждаю, старший инспектор отдела кадров Института химии имени В.И. Никитина НАНТ  Рахимова Ф.А.

Адрес: Республика Таджикистан, Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ, 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, Тел.: (992 37) 225 80 95,

E-mail: info@ikai.tj