

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 6D.КOA-010 при Таджикском национальном университете по диссертации на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия)

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 16 января 2025 г. № 01 о присуждении Сурайё Саидумари Бобосайдзода, гражданке Республики Таджикистан ученой степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия) (Химические науки)

Диссертация «Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом», представленная на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия) принята к защите 8 ноября 2024 г., протокол №19, диссертационным советом 6D.КOA-010 при Таджикском национальном университете, 734025, г.Душанбе, пр. Рудаки, 17 (Приказ Высшей аттестационной комиссии при Президенте Республики Таджикистан от 19 января 2022 г. № 27).

Докторант (Ph.D) - Сурайё Саидумари Бобосайдзода 1996 года рождения. В 2018 году окончила химический факультет Таджикского национального университета по специальности «Химия и технология цветных металлов» (диплом ДТО № 0223469). Окончила магистратуру ТНУ в 2020 г, после окончания, которой ей присуждена степень магистра «Химические науки» по специальности «Химия» (диплом ДММ №0010905). С 2020 до 2023 г являлась докторантом философии (Ph.D) по специальности 6D060600-«Химия» (6D060601 - Неорганическая химия). С 2024 г по настоящее время работает лаборантом кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета.

Тема диссертации утверждена на заседании кафедры неорганической химии (Протокол №5 от 28.10.2020).

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета.

Научный руководитель: Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо - доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Таджикского национального университета.

Официальные оппоненты:

Раджабов Умарали - доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибни Сино;

Низомов Исохон Мусоевич - кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.

Оппонирующая организация. Государственное учреждение «Институт химии им. В.И. Никитина» национальной академии наук Таджикистана, в своем положительном отзыве, подготовленном и подписанном заведующим лабораторией «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, к.т.н. Рахимовым И.М. и при участии в качестве эксперта по диссертации - Тагоева М.М. - кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, утверждённым директором указанного учреждения, д.т.н., профессором Сафаровым А.М. отмечает, что научные результаты изложены в рамках требований к диссертациям Порядка присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан. В результате проведенных целенаправленных исследований Сурайё Саидумари Бобосайдзода получены важные научные результаты, которые имеют теоретическое и практическое значения.

Автором впервые методом межфазного распределения определены энергия Гиббса переноса ($\Delta_{tr}G$) 2-меркаптоимидазола из воды в растворители H_2O -DMSO и H_2O - C_2H_5OH . Показано, влияние природы растворителя на изменение сольватного состояния 2-мекаптоимидазола. При этом установлено, что в водно-DMSO растворителе ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом от (H^+ , H_2MI^+) и незначительной сольватацией 2МИ. Установлено, что в растворителе H_2O - C_2H_5OH ослабление реакции присоединение протона связано с пересольватацией протона.

С помощью потенциометрического метода титрования были изучены процессы комплексообразования серебра с 2-меркаптоимидазолом при разных температурах и содержании водно-органического растворителя. Показано, что независимо от температуры и природы растворителя комплексообразование между серебром(I) и 2МИ протекает ступенчато. Энергия 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 ($[Ag(2MI)]^+$, $[Ag(2MI)_2]^+$ $[Ag(2MI)_3]^+$ определяют $\Delta_{tr}G_{tr}$ образования комплексов.

Установлено, что зависимости констант устойчивости комплексов от состава водно-DMSO растворителя имеют экстремальный характер. В целом для моно- и бизамещённого комплексов 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 величины энергии Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. DMSO.

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.

Выполненный сравнительный анализ большого массива экспериментально установленных данных, полученных различными физико-химическими и физическими методами, привел автора к аргументированному обоснованию закономерного изменения свойств рассматриваемых соединений и обеспечил решение поставленных в диссертации задач и цели.

На основе вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа актуальна, научная новизна очевидна и практически значима.

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

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.

Из общего числа работ одна научная статья опубликована в журнале индексируемых базами данных «Scopus». Количество опубликованных материалов соответствует пункту 35 Порядка присуждения ученых степеней утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистана.

Публикации соискателя учёной степени по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах ВАК при Президенте РТ:

1. Бобосайдзода С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом / С.С. Бобосайдзода, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Н.Н. Ниёзов // Доклады национальной академии наук Таджикистана 2021. –Том 64. –№11-12. – С.687-693.
2. Сураёи С.Б. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сураёи, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, С.С. Саидов // Вестник Таджикского

- национального университета. Серия естественных наук. – 2022. – №3. – С. 327-339.
3. Bobosaidzoda S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, A. Sodatdinova, Kh. Akimbekova, D. Alister, E. Molchanov, Y. Marfin, T. Usacheva and S. Safaromadzoda // *Inorganics Journ.* –2023. –11. – С.199.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в сборниках и других изданиях:

4. Сурайё С.Б. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳдлуҳои обӣ-ДМСО / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Н. Ниёзов // Материалы Республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича (20-21 октября 2021 г). -С. 36-38.
5. Сурайё С.Б. Омӯзиши хосияти кислотагӣ - асосии 2-меркаптоимидазол / С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной “30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан” и “20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (2020-2040 годы). – Том I. Душанбе –2021. – С. 830-831.
6. Сурайё С.Б. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно – этанольных растворах / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, С.Б. Сурайё // Материалы Республиканской конференции с международным участием на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”, посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича (20-21 октября 2021 г). – С. 17-19.
7. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 298 К/ С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова// Сборник статей первой Международной научно -практической конференции “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения”, посвященной памяти профессора Баситовой Саодат Мухаммедовны, 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно - исследовательской деятельности доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онаджон Азизкуловны (30-31 марта 2022 г). – С. 66-68.
8. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 308 К/ А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода//Материалы Республиканской конференции на тему: “Роль современных методов анализа в развитии науки и производства”, посвященной 20 летию развития

естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы). 5.10 2022. – С.150-153.

9. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 318 К/ А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Х.А. Акимбекова// Материалы Республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели-индустриализации страны, 2022-2026 годы “ Годами развития промышленности”, 65-летию основания кафедры “Общая и неорганическая химия” и посвященной памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Лутфулло Солиева (15-16 марта 2023 г.) – С.216-219.
10. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом при 288 К/ А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Т.Б. Бобокалонов, З.А. Одилова//VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно - педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон (15-16 мая 2024 г.) -С. 97-104.

На диссертацию и автореферат диссертации поступили отзывы от: главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, доктора химических наук Кустова А.В., старшего научного сотрудника кафедры «Материаловедения и физико-химии материалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет), доктора химических наук, Жеребцова Д.А., декана естественнонаучного факультета филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе, кандидата химических наук, доцента Акбаровой М.М., доцента кафедры биоорганической и физколлоидной химии ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино», к.х.н. Обидзода Дж. М., заведующего кафедрой химии НАО «ЕНУ им. Л.Н. Гумилева» Копишева Э.Е., заведующего кафедрой химии Таджикского аграрного университета им. Ш. Шотемура, кандидата химических наук Аъзамова Ш.О.

Все отзывы на автореферат диссертации положительные. При этом, в указанных отзывах содержатся отдельные замечания дискуссионного характера в частности отмечается, что из диаграммы долевых распределений комплексных форм образующихся в процессе комплексообразования $Ag(I)$ с 2-меркаптоимидазолом, представленной в

автореферате не совсем понятно, это в водных растворах или водно-органических растворителях, можно было бы представить результаты по выделению некоторых комплексов серебра в кристаллическом состоянии и некоторые их физико-химические свойства, в автореферате представлен большой объем экспериментальных данных, однако, обсуждение некоторых аспектов (например, положительное значение ΔS для второго комплекса) может быть более детализированным, следовало бы дополнительно рассмотреть влияние структуры лиганда на его взаимодействие с различными растворителями, возможны практические рекомендации по использованию полученных комплексов в реальных условиях (например, в экологическом мониторинге) и т.д.

Выбор официальных оппонентов и оппонировавшей организации обосновывается тем, что они являются высококвалифицированными, компетентными специалистами в области неорганической и физической химии, активно ведут научные исследования в этой области, имеют публикации в рецензируемых научных изданиях и занимаются исследованиями по профилю диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

-определены энергия Гиббса переноса ($\Delta_{tr}G$) 2-меркаптоимидазола из воды в растворители (H_2O -DMSO, H_2O - C_2H_5OH) методом межфазного распределения и величины констант ионизации (pK_a) 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворах переменного состава;

-установлено влияние природы и состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - C_2H_5OH) на константы ионизации (pK_a) 2-меркаптоимидазола. Показано, что в начале сольватация 2МИ возрастает, а затем, при возрастании концентрации DMSO в смешанном растворителе ослабевает;

-исследованы процессы комплексообразования $Ag(I)$ с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно-органических растворах переменного состава в широком интервале температур;

-доказано, что комплексообразование имеет ступенчатый характер;

-найлены концентрационные константы устойчивости комплексов $Ag(I)$ с 2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидных и водно-спиртовых растворах переменного состава;

-установлены закономерности влияния природы и состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - C_2H_5OH) на равновесия взаимодействия $Ag(I)$ с 2-меркаптоимидазолом;

-показано, что в изученной системе образуются три комплексные частицы состава $[AgL]^+$, $[AgL_2]^+$ и $[AgL_3]^+$, устойчивость, которых с возрастанием температуры уменьшается;

-рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) реакции образования комплексов $Ag(I)$ с 2-

меркаптоимидазолом. Выявлены закономерности в изменении величины термодинамических функций в зависимости от природы органического лиганда и состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

-изучены кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворах переменного состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);

-изучено влияние природы и состава растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и температуры на устойчивость комплексов;

-доказано, что энергии Гиббса переноса реакций ($\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}$) от содержания этанола для моно-, би- и трёхзамещённого комплексов имеют экстремальный характер. На основании сольватационно-термодинамического подхода сделано заключение о том, что изменения сольватного состояния комплексных частиц $[\text{Ag}(2\text{MI})]^+$, $[\text{Ag}(2\text{MI})_2]^+$, $[\text{Ag}(2\text{MI})_3]^+$ определяют $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}$ образования комплексов;

-установлена доминирующая роль энтальпийного и энтропийного фактора в самопроизвольном протекании реакции комплексообразования для каждой отдельно взятой реакции;

-раскрыто, что при переносе реакции комплексообразования серебра с 2МИ из воды в водно-DMSO растворителя величина $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}$ изменяется незначительно. Стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-DMSO-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2МИ;

-рассчитанные молярные доли и построенные диаграммы распределения органического лиганда, координационных соединений дали возможность, найти концентрацию каждой формы органического лиганда, комплексной частицы и ее максимальную степень накопления в различных средах, что может стать справочным данным для направленного исследования комплексообразования в растворах и синтеза комплексов с большим практическим выходом.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

-определены величины констант устойчивости, термодинамические параметры, которые 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;

-создана и предложена схематическая модель образования комплексов в растворе, содержащем разное количество органического растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

-представлены закономерности влияния содержания и природы растворителя (H_2O -DMSO, H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) на устойчивость комплексов,

которые могут быть использованы для прогнозирования изменения устойчивости и термодинамических характеристик при замене растворителя.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

-**теория** построена на интерпретации полученных результатов в соответствии с современными представлениями неорганической и физической химии, а степень новизны результатов обоснована в сравнении с ранее существующими. Достоверность полученных результатов обеспечена и обоснована **использованием** современных физико-химических методов исследований, статистической обработкой результатов. **Для экспериментальных работ** результаты получены с использованием широкого набора независимых физико-химических методов (потенциометрии, спектрофотометрии, межфазного распределения) и современных методов статистической обработки экспериментальных результатов;

- **теория** построена на фундаментальных положениях неорганической и физической химии;

- **идея базируется** на анализе практики и обобщении проведенных исследований, как автора, так и других исследователей;

- **использованы** результаты литературных данных по сольватационно-термодинамическому подходу и его применение для установления влияния растворителя на равновесие химических реакций, сопоставления с собственными экспериментальными данными для определения влияния сольватации исходных веществ и продуктов реакции на изменение кислотных-основных характеристик 2-меркаптоимидазола и равновесия комплексообразования серебра(I) с ним;

-**установлено**, что результаты диссертации ранее ни кем не были изучены, являются новыми, а данные других авторов, упомянутые в диссертации, отмечены ссылками;

-**использованы** методы потенциометрии, спектрофотометрии, межфазного распределения, а также программа KEV: ConstantEvaluator и современные методы статистической обработки экспериментальных результатов.

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

Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

На заседании 16 января 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Сурайё Саидумари Бобосайдзода учёную степень доктора философии (Ph.D) по специальности 6D060600 - «Химия» (6D060601 - Неорганическая химия).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 (1 on-line) человек, из них 4 докторов наук по профилю

рассматриваемой диссертации 6D060601 - Неорганическая химия, участвовавших в заседании из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали «за» - 15, «против» - нет, «недействительных бюллетеней» - нет.

Председатель

диссертационного совета 6D.KOA-010
при Таджикском национальном университете,
д.х.н., профессор



Рахимова М.

Ученый секретарь

диссертационного совета 6D.KOA-010
при Таджикском национальном университете,
к.х.н., доцент

Бекназарова Н.С.

16.01.2025