В диссертационный совет 6D. KOA – 136
при Таджикском национальном университете

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Каримзода Замиры Исматулло по теме «Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия

Соответствие темы и содержания диссертации паспорту научной специальности. Тема диссертационной работы и его содержания соответствует паспорту специальности 1.2.4. Неорганическая химия:

-определение характера взаимосвязи между составом, структурой и свойствами неорганических соединений;

-разработка методов синтеза неорганических соединений;

-химия координационных соединений.

Актуальность темы исследования. Серебро и его координационные соединения в настоящее время вызывают большой интерес как в теоретическом, так и в прикладном отношениях. Вследствие большого практического значения серебро является одним из наиболее исследуемых комплексообразователей среди переходных металлов, на его основе получено большое количество комплексных соединений с азот-, серу- и кислородсодержащими лигандами как в растворах, так и в твердом виде. Это, с одной стороны, обусловлено важной ролью координационных соединений в исследовании строения и механизма действия биохимических молекул, а с другой – применением соединений серебра в медицине, фармакологии, катализе и аналитической химии.

Одним из классов органических соединений, имеющих важное значение как в медицинской практике, так и в координационной химии, являются имидазол и его производные. Имидазольный фрагмент входит в состав жизненно важных биомолекул (гистамин, гистидин, витамин кобаламин и др.), а производные имидазола имеют важное значение в ферментативном катализе, регулировании аллергических процессов и используются в качестве противогрибковых лекарственных средств.

2-Меркаптобензимидазол, который выбран в качестве органического лиганда в настоящей работе, благодаря присутствию в его составе донорных атомов азота и серы активно участвует в реакциях комплексообразования с разными металлами. Данное соединение применяется как антидеградационный агент для защиты резины от окисления, как

промежуточный продукт при получении некоторых лекарственных средств, а также в медицинской практике в качестве компонента противолепрозных средств. При этом важно отметить, что расширению областей применения данного реагента препятствует отсутствие сведений о его константах ионизации, константах устойчивости и термодинамических характеристиках реакций комплексообразования, а также о влиянии различных факторов на его кислотно-основные свойства.

Из литературных данных известно, что закономерности образования имидазолсодержащих координационных соединений серебра(I) исследованы в основном с участием алкилпроизводных имидазола и некоторых меркаптосодержащих лигандов. Вместе с тем, данные о кислотно-основных свойствах 2-меркаптобензимидазола и его комплексообразующей способности с ионом серебра в водно-диметилформамидных, водно-диметилсульфоксидных и водно-спиртовых растворах в литературе практически отсутствуют. Наряду с этим очень важным является установление воздействия состава и природы растворителя на химическое равновесие, которое представляет собой важнейшую проблему физической химии растворов.

Вышеизложенное определяет **актуальность** темы исследования, а также **научную и практическую значимость** диссертации **Каримзода З.И.**, посвященной исследованию кислотно-основных равновесий 2-меркаптобензимидазола (2-MBI) и процессов комплексообразования Ag(I) с 2-MBI в водно-органических растворах, установлению состава и устойчивости образующихся комплексов, влияния природы и содержания органического растворителя на комплексообразование, а также синтезу новых координационных соединений серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в твердом виде. Исследование комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах является актуальной и практически важной задачей.

Степень новизны результатов, в диссертации и выносимых на защиту научных положений.

Впервые определены величины констант ионизации 2-меркаптобензимидазола в водно-органических растворах (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) переменного состава и установлены области доминирования различных форм данного лиганда в зависимости от природы неводного компонента. Установлено, что при переходе от воды к водно-органическим растворам и с возрастанием содержания неводного компонента величины pKa 2-MBI увеличиваются.

Экспериментально впервые потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов Ag(I) с 2-MBI в водных

растворах метанола, этанола, диметилформамида и диметилсульфоксида в интервале температур 278-318 К. Показано, что в изученных условиях 2-MBI с ионом серебра образует устойчивые моно- и билигандные комплексы составов $[Ag(2\text{-}MBI)]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$. Установлено, что природа органического растворителя не влияет на число образующихся комплексов, однако определяет их термодинамическую устойчивость, а увеличение содержания ДМФА, ДМСО и спиртов приводит к повышению устойчивости комплексов. Рассчитаны термодинамические характеристики (ΔG, ΔH, ΔS) образования комплексов и выявлено, что значения энтальпии на обеих стадиях комплексообразования положительны, а значения энергии Гиббса отрицательны, что свидетельствует в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования.

Предложена схематическая модель образования комплексных форм Ag(I) с 2-MBI и матрица комплексообразования. Впервые синтезированы координационные соединения серебра(I) с 2-MBI в твёрдой фазе, которые изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дериватографии, рентгенофазового анализа и кондуктометрии. Установлено, что лиганд координируется к иону серебра монодентатно посредством атома серы меркаптогруппы. Определены продукты термолиза некоторых синтезированных комплексов и параметры их кристаллической решётки.

Обоснованность и достоверность выраженных в диссертации выводов и рекомендации. Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью работы аппаратуры (перед исследованием комплексообразования проводилась калибровка серебряного электрода); воспроизводимостью результатов экспериментов, высокой сходимостью экспериментальных и расчетных данных, а также согласованностью полученных результатов с известными работами в области координационной химии; публикованием основного экспериментального материала и обсуждения результатов в журналах перечня рецензируемых научных изданий, обоснована применением современных физико-химических методов исследований и статистической обработкой результатов с использованием компьютерной программы KEV. Выводы следуют из представленных экспериментальных материалов, обоснованы, логичны и представляются достоверными.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержит 43 таблицы и 26 рисунков. Список

использованных источников включает 126 наименований отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность темы, описано текущее состояние исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, достоверность научных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе автором детально проанализированы опубликованные данные относительно кислотно-основных свойств серусодержащих лигандов. В том числе обсуждается состояние исследований кислотно-основных равновесий серосодержащих органических лигандов как в водных, так и в смешанных растворах. Последовательно охарактеризованы сведения о комплексных соединениях серебра с разными органическими лигандами и закономерности их комплексообразования в как водных так и водно-органических растворах переменного состава. В том числе: рассмотрена термодинамика образования комплексов серебра с донорными гетероциклическими органическими лигандами и закономерности влияния температуры, состава раствора и природы неводного растворителя на данный процесс. Обобщены результаты исследований по синтезу комплексов серебра с имидазолами, триазолами, тиомочевиной и другими органическими лигандами. По материалам данной главы сделаны соответствующие заключения, которые являются обоснованными.

Во второй главе экспериментальной части указаны исходные соединения, используемые при исследования комплексообразования серебра, приборы, методы синтеза координационных соединений серебра с 2-MBI, методики проведения pH-метрического и потенциометрического титрования. В данной главе представлены методы анализа синтезированных, а также условия кондуктометрических, ИК-спектроскопических, рентгенофазовых и дериватографических исследований. Представлены расчетные формулы для определения констант ионизации органического лиганда; расчёты констант устойчивости комплексов проведены с использованием нелинейного метода наименьших квадратов и компьютерной программы KEV.

В третьей главе представлены результаты обсуждения полученных экспериментальных данных по изучению кислотно-основных свойств 2-MBI и его комплексообразования с серебром(I) в водно-органических растворах. Определены величины констант ионизации 2-MBI в водных растворах этанола, метанола, ДМСО и ДМФА при содержании неводного компонента

10-55 об.%. Выявлено, что в изученной системе образуется одна заряженная частица 2-MBI, а процесс протонизации, вероятно, происходит посредством атома азота имидазольного фрагмента. Показано, что в метанольном растворе величина константы ионизации лиганда превосходит значение в этанольном растворе.

Приведены результаты потенциометрического исследования процесса комплексообразования Ag(I) с 2-MBI в широком диапазоне температур (278-318 К) и концентраций органических растворителей. Установлено, что комплексообразование серебра с 2-MBI протекает ступенчато по одному и тому же механизму с образованием комплексов $[Ag(2\text{-MBI})]^+$ и $[Ag(2\text{-MBI})_2]^+$ независимо от природы органического компонента. Автором выявлено, что природа растворителя оказывает влияние на устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов, но не изменяет характер комплексообразования, а общие константы устойчивости комплексов в метанольном растворе имеют большее значение по сравнению с этанольным раствором. Оценены величины термодинамических функций процессов комплексообразования и показано, что образование комплексов протекает по эндотермическому механизму, а самопроизвольность процесса обусловлена значительным положительным изменением энтропии. С применением сольватационно-термодинамического подхода показано, что устойчивость комплексов при смене растворителя определяется изменением сольватного состояния комплексной частицы.

В четвертой главе приведены состав и физико-химические свойства синтезированных комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом. На основании анализа ИК-спектров некоординированного 2-MBI и его комплексов установлено, что координация лиганда к иону-комплексообразователю осуществляется посредством атома серы. Исследована молярная электропроводность растворов комплексов в ДМФА в зависимости от температуры, определены энергии активации и представлен ряд их изменения. Методами дериватографии и рентгенофазового анализа установлены последовательность термолиза комплексов и изоструктурность полученных координационных соединений. Приведены наиболее вероятные реакции образования комплексов.

В заключении диссертации Каримзода З.И. представлены выводы, сделанные в результате проведенных исследований, которые являются обоснованными и логично вытекают из полученных диссертантом экспериментальных данных. Полученные результаты свидетельствуют о

решении поставленных задач и достижении цели диссертационного исследования.

Научное, практическое, экономическое и социальное значение диссертации. Представленные разработанные оптимальные условия синтеза координационных соединений позволяют выделит в твердой фазе комплексные соединения других металлов с производными имидазола в водных и водно-органических растворах. Полученные результаты могут служить учебно-методической базой для образовательных учреждений при преподавании таких дисциплин, как химия координационных соединений и методы исследования комплексов. Получение комплексы серебра служат для создания новых высокоэффективных противомикробных, противогрибковых препаратов.

Публикация результатов по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 12 научных работ. Из них 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, 8 тезисов-докладов на научных конференциях различного уровня.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Не смотря на положительную оценку, можно выделить следующие замечания:

1. Среди недостатков автореферата можно отметить отсутствие структурных формул полученных комплексов. В частности, следовало бы проиллюстрировать содержание примером структурной формулы координационного соединения серебра с 2-меркаптобензимидазолом.
2. Автором сделано заключение, что в координации с металлом-комплексообразователем участвует атом серы органического лиганда. Однако почему в координации не может также участвовать атом азота гетероцикла из диссертации не совсем понятно.
3. Автором в диссертации после каждого(й) методики синтеза комплексов представлена выход их образования. С чем связано, такой разный выход из диссертации не ясно.
4. В работе не обоснован выбор органических веществ в качестве растворителей для исследования комплексообразования серебра с изученным лигандом.

В целом, диссертационная работа Каримзода Замиры Исматулло представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне, а указанные замечания и недостатки в

целом носят частный характер и не снижают высокой научной, теоретической и практическое значение данной диссертации и не влияют на достоверность содержание работы.

В целом диссертация Каримзода Замиры Исматулло по теме «Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах» представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия, выполнена на высоком экспериментальном научном уровне, соответствует требованиям Порядка присуждения ученных степеней утверждённого Постановлением Правительства РТ, к кандидатским диссертациям, а её автор, Каримзода З.И., вполне достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:
профессор кафедры фармацевтической
и токсикологической химии
ГОУ «Таджикский государственный
медицинский университет
имени Абуали ибни Сино»
доктор химических наук Раджабов Умарали
Адрес: 734003, Республика Таджикистан,
г. Душанбе, район Сино,
ул. Зарафшон, м.4, д.2.кв.19.
Тел.: (+992) 93-565-11-55.
E-mail: umarali55@mail.ru
«18» 11 г. 2026

Подпись профессора Раджабова Умарали заверяю:
Начальник Управления развития кадров, к.м.н. Сафарзода Б.И.
М.П.

Юридический адрес организации:
734003, Республика Таджикистан,
г. Душанбе, район Сино, ул. Сино 29-31.
Тел.: (+992) 446-600-3977
E-mail: info@tajmedun.tj
«18» 11 г. 2026