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.

В последнее время в химии производных имидазола интенсивно развивается направление, связанное с исследованием их комплексообразования. Имидазол и его производные входят в состав жизненно важных биомолекул (гистамин, гистидин, витамин кобаламин и др.), а 2-меркаптобензимидазол находит практическое применение как антидеградационный агент для защиты резины от окисления, как промежуточный продукт при получении лекарственных средств и в качестве компонента противолепрозных препаратов. Наряду с этим, 2-меркаптобензимидазол перспективен как комплексообразующее вещество из-за присутствия в его составе донорных атомов азота и серы. В настоящей диссертационной работе представлен значительный объём новых результатов, полученных при изучении кислотно-основных свойств 2-меркаптобензимидазола и процесса комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах. Координационная химия серебра получила значительное развитие, а соединения серебра находят применение в медицине, фармакологии, катализе и аналитической химии. Наряду с этим нужно отметить, что изучение влияния природы и состава растворителя на равновесия комплексообразования имеет особую актуальность для физической и неорганической химии. Использование смешанных растворителей открывает новые перспективы для решения многих теоретических и прикладных задач в аналитической, физической, координационной химии и химической технологии. К настоящему времени имеются сведения о комплексообразовании серебра с алкилпроизводными имидазола и некоторыми меркаптосодержащими лигандами. При этом данные о кислотно-основных свойствах 2-меркаптобензимидазола и его комплексообразующей способности с ионом серебра в водно-

диметилформамидных, водно-диметилсульфоксидных и водно-спиртовых растворах практически отсутствуют.

Для достижения поставленной цели Каримзода З.И. проведены исследования кислотно-основных равновесий 2-меркаптобензимидазола и его комплексообразования с серебром(I) в водно-органических растворах переменного состава, а также разработаны методики синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом, что является актуальной и практически важной задачей.

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

Каримзода З.И. в результате проведенных исследований впервые pH-метрическим методом титрования определены константы ионизации 2-меркаптобензимидазола (2-MBI) 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 при 278-318 К. Установлено, что в изученных условиях 2-MBI с ионом серебра образует моно- и билигандные комплексы составов $[Ag(2\text{-}MBI)]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$. Показано, что природа органического растворителя не влияет на число образующихся комплексов, но определяет их термодинамическую устойчивость; увеличение содержания ДМФА, ДМСО и спиртов приводит к повышению устойчивости комплексов. Автором выявлено, что значения энтальпии на обеих стадиях комплексообразования положительны, а величина энергии Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования за счет значительного положительного изменения энтропии.

Предложена схематическая модель образования комплексных форм Ag(I) с 2-MBI и матрица комплексообразования. Впервые синтезированы координационные соединения серебра(I) с 2-MBI в твердой фазе, состав и свойства которых изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дериватографии, рентгенофазового анализа и кондуктометрии. Установлено, что 2-меркаптобензимидазол координируется к иону серебра монодентатно посредством атома серы.

Нужно отметить, что следующие положения, выносимые на защиту, являются обоснованными и обладают качествами новизны:

-установленные закономерности влияния состава водно-органических растворов на кислотно-основное равновесие 2-меркаптобензимидазола и построенные диаграммы областей доминирования протонированной,

нейтральной и депротонированной форм 2-MBI в широком диапазоне концентраций органических растворителей;

-величины общих констант устойчивости 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра при 278-318 К и термодинамические характеристики реакций образования комплексных форм $[Ag(2\text{-}MBI)]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$;

-выявленные закономерности образования комплексных форм $[Ag(2\text{-}MBI)]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$ в растворах вода-диметилсульфоксид, вода-диметилформамид, вода-этанол и вода-метанол;

-разработанные методики синтеза комплексов, их состав и реакции, протекающие при взаимодействии серебра с 2-MBI в зависимости от соотношения реагентов и природы исходных солей серебра, а также результаты элементного анализа, кондуктометрических, ИК-спектроскопических, термических и рентгенофазовых исследований синтезированных комплексов.

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 приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, степень научной разработанности проблемы, цель и задачи исследования, положения, составляющие научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Кратко охарактеризованы степень достоверности результатов, соответствие паспорту специальности, личный вклад соискателя, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В первой главе диссертации автором детально проанализированы опубликованные данные относительно кислотно-основных равновесий

серосодержащих органических лигандов в водных и смешанных растворах. В том числе последовательно охарактеризованы сведения о термодинамике 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 и тиомочевиной. На основании проведенного анализа литературных источников обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований. Представленный литературный обзор достаточно полно характеризует состояние проблемы.

Во второй главе экспериментальной части указаны исходные соединения используемые при синтезе и исследовании комплексообразования серебра, приборы и методы анализа синтезированных соединений. В том числе описаны методики проведения pH-метрического и потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения констант ионизации органического лиганда. Расчет констант устойчивости комплексов проведен с использованием нелинейного метода наименьших квадратов и компьютерной программы KEV.

В третьей главе представлены полученные результаты исследования кислотно-основных свойств 2-меркаптобензимидазола и его комплексообразования с серебром(I) в водно-этанольных, водно-метанольных, водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворах. Автору удалось выявить закономерности влияния природы и содержания органического растворителя и температуры на состав, устойчивость, а также термодинамику образования комплексов серебра. Определены термодинамические характеристики комплексообразования Ag(I) и с использованием 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 ИК-спектроскопических исследований установлен способ координации лиганда через атом серы, исследована молярная электропроводность растворов комплексов. В том числе определены энергии активации, изучены термолиз и рентгенофазовые характеристики полученных соединений, предложены наиболее вероятные реакции их образования.

Диссертационная работа заканчивается основными выводами, в которых проведено обобщение полученных результатов, и рекомендациями по практическому использованию результатов исследования.

Характеризуя диссертационную работу Каримзода З.И. в целом, необходимо отметить, что это законченная научная работа, в которой развито одно из перспективных направлений в области координационной химии производных имидазола.

Научное, практическое, экономическое и социальное значение диссертации. Разработанные методики позволяют синтезировать

комплексные соединения различных ионов 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. Серебро и производные имидазола классические компоненты для создания лекарств. Знание термодинамики их комплексообразования в водно-органических растворах позволяет технологам подбирать условия для синтеза новых комплексных соединений. Полученные результаты о константах устойчивости комплексов позволяют создавать отечественные селективные датчики (электроды) и тест-системы для определения малых концентраций серебра или производных в промышленных стоках.

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, выраженную в отзыве, в данной диссертации имеются отдельные недостатки, спорные положения, статистические, орфографические и грамматические ошибки, среди которых можно выделить следующие:

1. Значения констант ионизации 2-меркаптобензимидазола (табл. 2 автореферата) приведены только при 298 К, тогда как комплексообразование исследовано в интервале температур 278-318 К. Учитывалось ли влияние температуры на константы ионизации лиганда при расчете констант устойчивости комплексов с этим органическим лигандом?
2. Не обоснован выбор интервала концентраций органических растворителей (10-55 об.%) при комплексообразования серебра.
3. Из диссертации и автореферата не совсем ясно по какой причине кислотно-основные свойства 2-меркаптобензимидазола автором не исследованы в чистой воде.
4. Термодинамические характеристики (ΔH, ΔG, ΔS) образования комплексов приведены в автореферате только для одного состава растворителя (табл. 5 автореферата). Желательно было бы привести эти величины и для водно-органических растворов другого состава, что позволило бы более полно оценить влияние растворителя на процесс комплексообразования.
5. В диссертации представлены методики синтеза нитратных, галогенидных, сульфатных, а также тиоцианатных координационных соединений серебра. При этом подробно описаны методы получения данных комплексов. Однако в начале главы 2 диссертации тиоцианат серебра не упомянут в перечне исходных солей использованных для

синтеза. Хотя в разделе 2.4. диссертации методики синтеза он присутствует.

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

Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

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:
кандидат химических наук, доцент
кафедры общей и
неорганической химии
Таджикский государственный
педагогический университет им. С. Айни
по специальности 02.00.01-неорганическая химия Низомов И.М.

Адрес: 734003, Республика Таджикистан,
г. Душанбе, пр. Рудаки, 121.
Тел.: +992(37) 224-13-83.
E-mail: info@tgpu.tj; Isokhon@mail.ru

Подпись доцента Низомова И.М. заверяю:
Начальник УК и СР ТГ
ПУ имени С. Айни Кодирзода С.
23.11.2026.

Юридический адрес организации
734003, Республика Таджикистан,
г. Душанбе, пр. Рудаки, 121.
Таджикский государстивеный университет
(ТГПУ) им.С.Айни химический факультет.
Тел : +992(37) 224-13-83;
E-mail: info@tgpu.tj;
Официального сайт: https:\\ www.tgpu. tj