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

**«УТВЕРЖДАЮ»**
**Ректор ТТУ имени академика М.С. Осими,**
**_____д.э.н., профессор Давлатзода К.К.**
«16» 11 2026 г.

**Отзыв**
**ведущей организации 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.** Учитывая растущее применение соединений серебра (I) в медицине, фармакологии и катализе, а также важную роль производных имидазола в жизнедеятельности организма, представленные в работе исследования, посвященные кислотно-основным свойствам 2-меркаптобензимидазола и комплексообразованию серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом, установлению влияния природы и содержания органического растворителя на комплексообразование, являются актуальной задачей. Препараты на основе серебра и его соединений всегда востребованы в медицинской практике, а 2-меркаптобензимидазол применяется как антидеградационный агент, промежуточный продукт при получении лекарственных средств и компонент противолепрозных препаратов. 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.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и предложений, приведенных в диссертации.**

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, характеризуются высокой степенью обоснованности и достоверности. Это подтверждается теоретическим анализом современных достижений в области координационной химии d-элементов (в частности, серебра(I)) с азотсодержащими гетероциклическими

лигандами, а также термодинамики комплексообразования в смешанных растворителях, использование современных физико-химических методов, большим объемом экспериментального материала по изучению комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах смешанного состава. 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 также применялись современные методики сбора и обработки экспериментальных данных с привлечением различных компьютерных программ. Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, дериватографии и различных методов химического анализа. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы. Материалы диссертации использованы с соответствующей ссылкой на их авторов и на источники заимствования, что свидетельствует о соблюдении Порядка присуждения ученых степеней.

**Научная новизна исследования и достоверность полученных результатов.** Впервые определены величины констант ионизации 2-меркаптобензимидазола и области доминирования различных форм данного лиганда в зависимости от природы неводного компонента. Осуществлён процесс формирования комплексных форм серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в смешанных органических растворителях. Представлена схематическая модель формирования комплексных форм Ag(I) с 2-MBI и предложена матрица их образования. Показано, что в изученных условиях 2-MBI с $Ag^+$ образует стабильные моно- и билигандные комплексы. Установлены закономерности, связывающие природу и содержание органического растворителя с процессом образования 2-меркаптобензимидазолных комплексов иона серебра.

В результате исследования обнаружено формирование двух стабильных координационных соединения серебра. При этом установлено, что специфика органического растворителя не влияет на число формирующихся комплексов, однако определяет их термодинамическую устойчивость в растворе. Вместе с тем увеличение содержания ДМФА, ДМСО и спирта приводит к стабильности соединений. На основе полученных результатов рассчитаны $\Delta G$, $\Delta H$, $\Delta S$ формирования монолигандных и билигандных комплексных форм серебра с 2-MBI, который позволил установить общие закономерности влияние органических растворителей на характер и устойчивость комплексов. Выявлено, что величина энтальпия на обеих стадиях имеет положительное значение.

Энергия Гиббса образования комплексов сопровождается

отрицательным значением, который указывает на самопроизвольном протекание процесса комплексообразования. Определены динамика сольватационных эффектов в зависимости от природы и концентрации органических растворителей. Показано, что стабильность монокомплекса серебра при смене растворителя контролируется изменениями в её сольватном состояние. В результате исследования впервые синтезированы новые координационные соединения серебра с 2-меркаптобензимидазолом в твердой фазе. Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечена использованием, элементного анализа, методов ИК-спектроскопии, дериватографии, рентгенофазовым анализом и кондуктометрии. Анализ ИК -спектров некоординированного 2-меркаптобензимидазола и его комплексы с серебром показали, что органический лиганд координируется монодентатно посредством атома серы меркаптогруппы органического лиганда. Определены продукты термолиза некоторых синтезированных комплексов и параметры их кристаллической решетки.

**Научное, практическое, экономическое и социальное значение результатов диссертации.**

Закономерности, выявленные при изменении состава смешанного растворителя, при определении величин констант кислотной ионизации органического лиганда, величины общих констант устойчивости, термодинамических параметров образования комплексов серебро с 2-меркаптобензимидазолом вносят значимый вклад в химию координационных соединений. Численные значения констант устойчивости комплексных частиц, термодинамические характеристики процесса комплексообразования, величины pKa 2-меркаптобензимидазола могут быть использованы как справочный материал при исследовании процесса комплексообразования других металлов с имидазолами. Определенные фундаментальные параметры комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом, позволяют предсказать химические, некоторые биологические и физические свойства известных или ещё недоступных комплексных соединений с производными имидазола.

**Степень достоверности результатов исследования и их обоснованность.** Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов исследования, программ, высокой сходимостью теории с экспериментальными данными и статистической обработкой полученных результатов; использованием основных принципов системного подхода, обоснованным выбором основных целей исследования при постановке научной задачи и разработки её решения, непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов с известными работами ученных и специалистов в области координационной химии.

**Практическое применение результатов и экономическая эффективность.** Разработанные способы получения координационных соединений могут быть использованы для синтеза комплексных

соединений ионов различных металлов с производными имидазола как в водных, так и водно-органических средах. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при чтении курсах по соответствующим дисциплинам (химия координационных соединений, методы исследования комплексных соединений и др.), в образовательных учреждениях в области комплексных соединений.

**Личный вклад автора в исследование.**

Анализ литературных источников по теме диссертации, проведение экспериментальных работ, постановке задач, публикации научных результатов по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, активное участие в научных конференциях и семинарах. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных результатов исследования.

**Публикации научных результатов в рецензируемых журналах и их соответствие.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. По теме диссертации опубликованы 12 работ. Из них 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, 8 тезисов-докладов на научных конференциях различного уровня. Количество опубликованных материалов соответствует пункту Порядка присуждения ученых степеней утвержденного постановлением Правительства Республики Таджикистан.

**Оценка содержания диссертации и её полноты. Структура, содержание и объём диссертации.**

Диссертационная работа Каримзода Замиры Исматулло посвящена изучению кислотно-основных равновесий 2-меркаптобензимидазола (2-MBI) и процесса комплексообразования серебра (I) с 2-MBI в водно-органических растворах, определению констант устойчивости образующихся комплексов, форм и областей их существования, термодинамических характеристик при различном содержании неводного компонента, а также синтезу и исследованию свойств новых 2-меркаптобензимидазольных координационных соединений серебра. При этом задача состояла в установлении общих закономерностей протекания реакций комплексообразования в зависимости от природы и содержания органического растворителя и температуры.

Диссертация состоит из введения, актуальность работы, цели, задачи исследования, положения, выносимых на защиту, научной новизны, теоретической и практической значимости работы, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводы, список использованных научных источников (включающих 126 наименований). Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включает 43 таблиц и 26 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, описано текущее состояние исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна, теоретическая и

практическая значимость, степень достоверности результатов, перечислены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе диссертации проанализировано состояние исследований кислотно-основных равновесий серосодержащих органических лигандов как в водных, так и в смешанных растворах. Показано, что на величины констант ионизации тиоамидных лигандов влияют природа и месторасположение заместителя в гетероцикле, а также природа растворителя. Последовательно рассмотрены 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, приведены сведения о значении имидазолсодержащих лигандов и их комплексов в жизнедеятельности человека. На основании проведённого анализа опубликованных данных обосновываются актуальность и перспективность проведения экспериментальных исследований по выяснению закономерностей влияния природы растворителя на состав, устойчивость и термодинамику образования комплексов в смешанных растворителях.

Во второй главе приведены методы синтеза координационных соединений серебра с 2-MBI, методики pH-метрического и потенциометрического титрования, расчётные формулы для определения констант ионизации 2-меркаптобензимидазола. Расчёты констант устойчивости комплексов проведены с использованием нелинейного метода наименьших квадратов и компьютерной программы KEV. Представлены реактивы, приборы и оборудование, используемые при исследовании кислотно-основных свойств органического лиганда, процесса его комплексообразования с серебром, а также методы анализа синтезированных соединений (гравиметрия, элементный анализ, кондуктометрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дериватография).

В третьей главе представлены результаты обсуждения полученных экспериментальных данных. Рассмотрены кислотно-основные свойства 2-меркаптобензимидазола в водно-этанольных, водно-метанольных, водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворах. На основании проведенных исследований определены величины констант ионизации лиганда в растворах переменного состава (10-55 об.%) и установлено, что при переходе от воды к водно-органическим растворам и с увеличением содержания неводного компонента величины pKa возрастают.

Представлены данные по изучению комплексообразования Ag (I) с 2-меркаптобензимидазолом потенциометрическим методом при различных температурах (278-318 K) и разном содержании органического компонента. На основании проведённых исследований автор работы приходит к заключению, что серебро (I) с 2-MBI реагирует ступенчато с образованием моно- и билигандного комплексов $[Ag(2\text{-MBI})]^+$ и $[Ag(2\text{-MBI})\square]^+$ .

Определены общие константы устойчивости образующихся комплексов и показано, что с ростом температуры их устойчивость увеличивается. Отрадно отметить, что автор работы с целью выяснения влияния природы и концентрации органического растворителя изучал комплексообразование в широком интервале концентраций разных растворителей. Выявлено, что природа растворителя не изменяет характер комплексообразования, однако увеличение содержания растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся комплексов, причем в метанольном растворе они выше, чем в этанольном. С привлечением 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-спектров установлено, что координация лиганда осуществляется посредством атома серы, а сульфат-ион находится во внешней координационной сфере. Исследуя молярную электропроводность растворов комплексов в ДМФА в интервале температур, автор работы определил энергии активации процесса переноса заряда и приводит ряд их изменения. Этот ряд выглядит следующим образом:
[Ag(C□H□N□S)(H□O)□NO□] < [Ag(C□H□N□S)□(H□O)□NO□] < [Ag(C□H□N□S)□Cl] < [Ag(C□H□N□S)□Br] < [Ag(C□H□N□S)□(H□O)SCN].

При этом автором указано, что увеличение энергии активации в данном ряду свидетельствует об усложнении строения комплексных частиц, повышении их устойчивости и снижении подвижности ионов в растворе. Методами дериватографии и рентгенофазового анализа установлены последовательность термолиза комплексов и изоструктурность полученных соединений, предложены наиболее вероятные реакции их образования.

Основное содержание рассматриваемой диссертационной работы, её научная новизна, практическая ценность полученных результатов, их оригинальность состоят, на наш взгляд, в следующем:

Впервые pH-метрическим методом титрования определены константы ионизации 2-меркаптобензимидазола в водно-органических растворах (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) переменного состава и установлены области доминирования протонированной, нейтральной и депротонированной форм лиганда в зависимости от природы неводного компонента.

Выявлены закономерности влияния природы и содержания органического растворителя на устойчивость образующихся комплексов серебра (I). Установлено, что серебро (I) как в водном, так и в водно-органических растворах независимо от природы неводного растворителя образует с 2-MBI моно- и билигандный комплексы. Рассчитаны термодинамические характеристики ($\Delta H$, $\Delta G$, $\Delta S$) образования комплексов и выявлено, что значения энтальпии на обеих стадиях положительны, величина

ΔS имеет значительное положительное значение, а энергия Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования. Показано, что увеличение содержания ДМФА, ДМСО и спиртов приводит к повышению устойчивости комплексов.

Предложена схематическая модель образования комплексных форм серебра (I) с 2-MBI в растворе и матрица комплексообразования. Впервые синтезированы координационные соединения серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в твердой фазе, изучены их состав и физико-химические свойства. Установлено, что лиганд координируется к иону серебра монодентатно посредством атома серы меркаптогруппы, определены продукты термолиза и параметры кристаллической решётки некоторых синтезированных комплексов.

Выводы сделанные автором работы из проведённых исследований аргументированы и достаточно хорошо отражают её научную новизну значимость и практическую ценность.

**Соответствие оформления диссертации действующим требованиям.**

Выполненная диссертационная работа Каримзода З.И. «Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах» полностью соответствует требованиям Положение о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительство Республики Таджикистан.

**Соответствие научной квалификации соискателя искомой ученой степени.** Автор диссертационной работы Каримзода Замира Исматулло достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия.

**Автореферат диссертации** отражает содержание диссертации.

**Замечания:**

В целом рассматриваемой диссертационной работе можно дать высокую положительную оценку. Задачи, поставленные в работе полностью успешно решены. Работу можно считать завершённым научным исследованием.

Вместе с тем, при чтении автореферата возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре материала изложена материал относительно кислотно-основных свойств органических лигандов и термодинамика с имидазолами. Для количественного сопоставления свойств комплексов изученных переходных металлов весьма показательным было бы лучше сопоставление термодинамических свойств реакций комплексообразования также других металлов в зависимости от природы органического растворителя.
2. Известно, что 2-меркаптобензимидазол может существовать в тионной и тиольной таутомерных формах. Было бы хорошо представит сведения о

том, какая из этих форм преобладает в изученных водно-органических растворах.

3. Заключение о протонировании 2-меркаптобензимидазола по атому азота имидазольного фрагмента сделано в основном на основании pH-метрических данных. Желательно было бы подтвердить данное заключение также и другими методами.
4. Из работы не совсем понятно с какой целью изучалась комплексообразование в водно-диметилсулфоксидных и диметилформамидных растворителях, если все синтезы комплексных соединений осуществлены из водного спиртового раствора?

Высказанные замечания не снижают общей высокой положительной оценки диссертационной работы.

**Общее заключение.** Диссертационная работа Каримзода З.И. является обширным, исследованием, расширяющим представления о закономерностях комплексообразования Ag(I) с имидазолами в водных и водно-органических растворах. В целом, работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне и представляющее не только теоретический, но и практический интерес. Полученные результаты можно квалифицировать как решение научно-практической задачи в области неорганической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие координационной химии переходных металлов. Данные по комплексообразованию Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водных и водно-органических растворах могут использоваться в практических целях для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений, расчета и прогнозирования термодинамических характеристик процесса комплексообразования при замене растворителя, а также развитие сольватационного подхода, путём сольватационных вкладов реакционных центров.

Диссертационная работа Каримзода Замиры Исматулло «Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворах» соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 28 августа 2026 г.№591, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.2. Неорганическая химия: определение характера взаимосвязи между составом, структурой и свойствами неорганических соединений; разработка методов синтеза неорганических соединений; химия координационных соединений, а её автор заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации подготовлен и представлен в соответствии с пунктами Порядка присуждения ученых степеней, утвержденный указом Правительство Республики Таджикистан от 28.08.2026, №591.

Отзыв подготовлен Заведующей кафедрой «Общая и неорганическая химия» доцентом кафедры Исломовой М.С.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского технического университета им. М.С. Осими (протокол №3 от «12» ноября 2026 г.).

На заседании кафедры присутствовало: 7 человек.

Результаты голосования: За-7 человек, против-нет, воздержавшихся - нет.

**Председатель заседания:**
заведующая кафедрой «Общая и
неорганическая химия», к.х.н., доцент Исломова М.С.

**Эксперт:**
к.х.н., доцент кафедры
общей и неорганической химии
Таджикского технического университета
имени академика М.С. Осими Зоиров Х.А.

**Научный секретарь заседания:**
кандидат химических наук Рузматова Г.К.

Подписи доцента Исломовой М.С., Зоирова Х.А., и Рузматовой Г.К. заверяю:
Начальник Отдел кадров и
специальных работ ТТУ
им. академика М.Осими Кодирзода Н.Х.

**Юридический адрес организации:**
734042, г. Душанбе,
Республика Таджикистан,
г. Душанбе, проспект академиков
Раджабовых, 10.
Тел: +992(372)21-35-11.,
mail.: info@ttu.tj, ttu@ttu.tj

«12» 11. г.2026