

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ТДУ: 547+546.3+544.3+544.47

ТКБ: 24.2+24.5

Ф-17

Бо ҳуқуқи дастнавис



ФАЙЗУЛЛОЗОДА ЭРКИН ФАТҲУЛЛО

**ТАҲҚИҚИ ХОСИЯТҲОИ ПРОТОЛИТИИ КИСЛОТАҲОИ ОРГАНИКӢ
ВА РАВАНДҲОИ КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВИИ ОНҲО БО
d – МЕТАЛЛҲОИ ИНТИҚОЛӢ**

Диссертатсия

барои дарёфти дараҷаи илмии доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5. Химияи физикӣ

Мушовири илмӣ:

доктори илмҳои химия, профессори

кафедраи химияи физикӣ ва

коллоидии ДМТ

Раҳимова Мубаширхон

Душанбе – 2026

МУНДАРИЧА

	Саҳ
Мундарича.....	2
Номгӯи ихтисораҳо ва аломатҳои шартӣ.....	4
Муқаддима.....	5
БОБИ 1. ШАРҲИ АДАБИЁТ.....	19
1.1. Протонизатсия ва хосиятҳои кислотаҳои органикӣ.....	19
1.2. Пайвастиҳои комплексиҳои d – металлҳои интиқоли бо аминокислотаҳо ва соҳаҳои истифодаи онҳо.....	29
1.3. Хосиятҳои физикию химиявӣ ва қобилияти комплексошаркунии d – металлҳои интиқоли.....	34
1.4. Устувории пайвастиҳои комплексиҳои d -металлҳои интиқоли бо лигандҳои органикӣ дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ.....	49
1.5. Таҳқиқи равандиҳои комплексошаркунӣ бо усулҳои гуногун.....	57
1.6. Пайвастиҳои комплексиҳои нуқра(I) бо лигандҳои органикӣ.....	67
1.7. Хусусиятҳои пайвастиҳои комплексиҳои мангану оҳан.....	73
1.7. Таъсири ҳарорат ва қувваи ионӣ ба параметрҳои термодинамикӣ.....	90
БОБИ 2. БО ТАРИҚАИ ТИТРОНИИ ПОТЕНСИОМЕТРӢ МУАЙЯН НАМУДАНИ КОНСТАНТАҲОИ РАВАНДИ ҲИ ПОТОЛИТИИ КИСЛОТАҲОИ ОРГАНИКӢ.....	94
2.1. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи глицин.....	94
2.2. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи серин.....	96
2.3. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи систеин.....	106
БОБИ 3. БО УСУЛИ pH-МЕТРӢ ТАҲҚИҚИ РАВАНДИ ҲИ ХОСИЛШАВИИ ПАЙВАСТИҲОИ КОМПЛЕКСӢ.....	118

3.1. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Cu(II)-систеин-об.....	118
3.2. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Zn(II)-серин-об.....	129
3.3. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Ag(I)-метионин-об.....	145
3.4. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ барои раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ.....	158
БОБИ 4. БО УСУЛИ ПОТЕНСИАЛИ ОКСИДОНӢ ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ ҲОСИЛШАВИИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСӢ.....	162
4.1. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи гетеровалентии Mn(IV)-Mn(II)-CH ₃ COOH-C ₂ H ₅ OH.....	162
4.2. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи гетеровалентӣ ва гетероядроии системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H ₂ O.....	204
БОБИ 5. ИСТИФОДАИ УСУЛҲОИ ТАҲҚИҚ ВА ПАЙВАСТИ КОМПЛЕКСИИ РУҲ БА НАШЪУНАМОИ ГАНДУМ.....	213
5.1. Муайян намудани константаи ионнокшавии кислотаи атсетат....	213
5.2. Асосҳои усули таҳқиқи потенциали оксидонӣ.....	215
5.3. Таҳқиқи фаъолияти физиологӣ комплексҳои руҳ дар донаи гандуми навъи «Сафедак».....	220
Хулосаҳо.....	224
Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот.....	227
Рӯйхати адабиёт.....	229
Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия.....	272
Замима.....	279

Номгӯи ихтисораҳо ва аломатҳои шартӣ

1. Gly – глицин
2. Cys – систеин
3. Ser – серин
4. Met – метионин
5. Trp – триптофан
6. pH – нишондиҳандаи гидрогенӣ
7. HL – шакли нейтралӣ аминокислотаҳо
8. H_2L^+ – шакли катионӣ аминокислотаҳо
9. L^- – шакли анионӣ аминокислотаҳо
10. HL^\pm – шакли свиттерионӣ аминокислотаҳо
11. Thio – тиомочевина
12. TT – триазолтиол
13. ДМСО – диметилсулфоксид
14. ДМФА – диметилформаид
15. 18К6 – 8-краун-6-эфирҳо
16. Et_2Pyz – диэтилпиразин
17. РМЯ – резонанси магнитии ядро
18. РМП – резонанси магнитии протон
19. ИС – инфрасурх
20. УБ – ультрабунафш
21. ТРС – тариқай рентгеносохторӣ
22. ТРФ – тариқай рентгенофазавӣ
23. ТЭ – таҳлили элементӣ
24. \bar{n} – функцияи ҳосилшавии Беррум
25. I – қувваи ионӣ маҳлул
26. a_i – ҳиссаи молии аминокислота ва комплексҳо
27. pI – нуқтаи изоэлектрикӣ

Муқаддима

Мубрамии мавзуи таҳқиқот. Маълум аст, ки металлҳои интиқолии Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag микроэлементҳои ҳаётан муҳим буда, дар организмҳои зинда дар шакли пайвастиҳои комплекси гуногун мавҷуд мебошанд. Пайвастиҳои координатсионии ин элементҳо, хусусан бо аминокислотаҳо хосиятҳои фаъоли физиологӣ ва биологӣ доранд. Онҳо дар равандҳои гуногуни физиологӣ иштирок намуда, ҳамчун катализаторҳо ба ҳолати мувозинатӣ ва суръати реаксияҳо таъсир мерасонанд. Бо истифодабарии пайвастиҳои координатсионӣ моддаҳои захролудкунандаи зараровар тоза карда шуда, даҷғолҳо, намакҳои ҳалнашаванда хориҷ ва фаъолияти системаҳои нейро –, психо –, эндокринӣ ва иммунӣ ба эътидол оварда мешаванд.

Дар организми инсон металлҳо-комплексҳосилкунандаҳо ва лигандҳо хеле зиёд мебошанд. Онҳо доимо пайвастиҳои гуногуни комплекси ҳосил мекунанд, ки хосиятҳои ягонаи биологӣ ва физиологӣ ба худ хос доранд. Одатан, чунин комплексҳо дорои бандҳои координатсионӣ мебошанд, ба мисли металл-микроэлемент (як, ду ва зиёда), гурӯҳҳои бисёрфункционалии лигандҳо ва сохтори хелатӣ, ки онҳоро устуворгар менамояд. Металлҳои зикршуда барои таҳқиқи хосиятҳои физикӣ ва химиявӣ комплексҳо, стереохимияи сохторҳои ҳосилшуда, таъсири рақобатии лигандҳои мавҷудаи система дар сфераи координатсионии дохилӣ моделҳои биологӣ ба ҳисоб мераванд ва таъсири хос мерасонанд.

Бояд зикр кард, ки онҳо дар объектҳои биологӣ ҳангоми муайян кардани нақши координатсияи микроэлементҳо бо лигандҳо хеле муҳим мебошанд. Дар сурати вайрон шудани мувозинати онҳо нуқсонҳои гуногун ба вучуд меоянд. Ҳангоми омӯзиши таъсири мутақобилаи «металл-лиганд» доруҳои навро ба вучуд овардан мумкин аст.

Дар асоси пайвастиҳои координатсионии металлҳо ва кислотаҳои номбурда, ки стимулятори фаъоли биологӣ барои афзоиш ба ҳисоб меравад, доруҳои зидди илтиҳобӣ, ноотропӣ, дилу рағҳо ва иммуномодуляторҳо ба даст овардан мумкин аст, ки таъсири манфӣ надоранд. Ғайр аз ин, ҳамаи ин пайвастиҳои зикршуда ҳамчун

стимуляторҳои афзоиш дар саноати аграрӣ ва инчунин ба сифати иловаҳои биологии ғаъол ба хӯроки ҳайвонот ва паррандагон васеъ истифода мешаванд. Омӯзиши ҳосилшавии комплексҳо бо лигандҳои гуногун, муайян кардани устуворӣ ва таркиби онҳо, шароити ҳосилшавӣ аҳамияти назариявӣ ва амалӣ дошта, самтҳои афзалиятноки соҳаҳои мухталифи илми химия ба ҳисоб мераванд.

Дарачаи коркарди илмии проблемаи мавриди омӯзиш. Дар адабиёт аксар вақт таҳқиқотҳоро оид ба ташаккули комплексҳои металлҳои интиқоли бо лигандҳои гуногуни органикӣ пайдо кардан мумкин аст. Муаллифон Якубов Ҳ.М., Юсупов З.Н., Аминҷонов А.О., Сафармамадзода С.М., Азизкулова О.А., Мабатқадамова К.С., Самадзода А.С., Содатдинова А.С., Мудинов Х.Г. ва дигарон бо системаҳои оҳан(II), оҳан(III), рух(II), мис(II), нуқра(I) бо лигандҳои органикӣ дар ҳалқунандаҳои обӣ, ғайриобӣ, обӣ-органикӣ бо усулҳои гуногуни физикию химиявӣ кор карда, устувории комплексҳоро бо усулҳои Кларк-Никольского, Леден ва Беррум муайян кардаанд. Никольский Б.П., Пальчевского В.В., Голиков А.Н., Белевансев В.И. ва Ковалева М.А. комплексҳосилкунии оҳан(II), оҳан(III), нуқра(I)-ро бо як қатор аминокислотаҳо ва 18-краун-6 дар омехтаҳои бинарии ҳалқунандаҳои ғайриобӣ ва маълумотномаҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳоро дар маҳлули обӣ омӯхтаанд. Yuan-Gao Wu ва Sawsan Salameh сохти кристаллии комплексҳои мис(II) ва нуқра(I)-ро бо ҳосилаҳои триазол муайян кардаанд. Муқаррар карда шудааст, ки комплексҳои димерӣ бо нуқра ҳосил мешаванд. Qin Zhang, Li W. синтез ва сохтори кристаллии комплексҳои мис(II) ва нуқра(I)-ро бо лигандҳои 1,3,4-сиадиазол, ҳосиятҳои электрохимиявӣ, флуоресцентӣ ва магнитии комплекси $[Ag(2,2')\text{-}bipy)(C_{14}H_9O_3)](C_{14}H_{10}O_3)$ муайян кардаанд. Ҷ.Ф. Гессе ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I)-ро бо глитсинат-ионҳо дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ омӯхтааст.

Бояд гуфт, ки таҳлили мукаммали адабиёти мавҷуда оид ба мавзӯи диссертатсия нишон дод, ки то ҳол оид ба равандҳои ҳосилшавии

комплексҳои металлҳои интихобшуда: Mn(II), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) бо лигандҳои гирифташуда: кислотаҳои органикии атсетат, глитсин, систеин, серин ва метионин ягон кори мурааттабе, ки дар ҳудуди зиёди ҳарорат, қувваи ионӣ ва консентратсияҳо бошад, мавҷуд нест. Поддимов В.П. соли 1977 маълумотро дар бораи ҳосил шудани комплексҳои Ag(I) бо глитсин ва метионин дар қувваи ионии маҳлул 0,01 ва 0,1 мол/л нашр кардааст. Муайян шудааст, ки комплексҳои таркибашон AgA ва AgA_2 дар консентратсияи аминокислотаҳо $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ ва нукра(I) – $(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ мол/л ҳосил мешаванд. Константаҳои устувории онҳо ҳисоб карда шудааст. Дар адабиёт аксар вақт натиҷаҳои ба ҳам зид, душворихои усулҳои мавҷудани муайян кардани миқдори зарраҳои асосӣ (лигандаҳо, ионҳои металлҳо) мушоҳида мешаванд. Устувории пайвастиҳои координатсионии ионҳои Ag(I) бо метионин асосан дар як қувваи ионӣ ва як ҳарорат муайян шудааст. Дар бораи хосиятҳои термодинамикии равандҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Ag(I) бо метионин ва истифодаи онҳо барои коркарди тухмии гандум пеш аз кишт маълумот нест.

Муаллиф И.А. Мачидов доир ба омӯзиши комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлулҳои обӣ ҳангоми ҳарорати 298,16 К ва қувваи ионии маҳлул 0,1 мол/л кор карда, электргузариҳои пайвастиҳои координатсионӣ, хосиятҳои электролитии комплексҳои нукра бо метионин, таҳлили рентгенофазавии комплексҳои нукра(I) бо ин лигандро омӯхтааст. Инчунин муҳаққиқ М.У. Бобоев комплексҳосилкунии рух(II) бо аминокислотаҳои изолейтсин ва триптофанро дар ҳароратҳои гуногун бо усули потенциали оксидонӣ таҳқиқот гузаронидааст. Дар корҳои Г.Б. Эшова омӯзиши комплексҳосилшавӣ дар системаҳои оҳан(0)-оҳан(III)-глитсин ва оҳан(II)-оҳан(III)-глитсин маълумот оварда шудааст. Дар натиҷаи ин таҳқиқот константаи комплексҳо, устуворӣ ва механизми ҳосилшавии онҳо муайян карда шудааст. Аммо таҳқиқотҳои мазкур дар шароитҳои гуногун (ҳарорат, қувваи ионӣ, хосиятҳои протолитӣ, равандҳои комплексҳосилкунӣ ва шароитҳои васеи консентратсионӣ) омӯхта нашудааст.

Аз рӯйи маълумоти таҷрибавӣ ҳангоми иҷрои корҳои ҳисобӣ усулҳои муосир ва барномаҳои компютерӣ истифода гаштааст. Барои муайян кардани саҳеҳияти натиҷаҳо коркарди омӯрӣ низ гузаронида шудааст. Натиҷаҳои кори диссертатсионӣ бо истифода намудани усулҳои ҳозиразамони омӯзиши таркиб ва сохти комплексҳо, назарияи координатсияи лигандҳо аз тарафи атоми марказии комплексҳосилкунанда муҳокима карда шудааст.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо), мавзӯҳои илмӣ. Кори диссертатсионӣ дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар заминаи Самтҳои афзалиятноки таҳқиқоти илмӣ ва илмию техникӣ дар Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2021-2025, ки бо қарори Ҳукумати Ҷумҳурии Тоҷикистон аз 26 сентябри соли 2020, №503 тасдиқ шудааст, ҳамзамон дар доираи ҳадафи чоруми Стратегии миллии-саноатикунории босуръати мамлакат омода шуда, дар доираи мавзӯҳои фармоишии “Омӯзиши физикӣ-химиявӣ ва ҳосиятҳои физиологии пайвастаҳои координатсионии металҳои интиқоли ва обектҳои табиӣ Ҷумҳурии Тоҷикистон” таҳти рақами бақайдгирии давлатӣ 0116ТJ00743 ва “Таҳқиқи моделсозии параметрҳои пайвастаҳои координатсионии металҳои интиқоли ва соҳаҳои истифодаи онҳо” таҳти рақами бақайдгирии давлатӣ 0122ТJ1436 таҳия шудааст, иҷро гардидааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади тадқиқот: таҳқиқ ва омӯзиши ҳосиятҳои протолитии кислотаҳои атсетат, глитсин, систеин, серин ва метионин равандҳои комплексҳосилшавии онҳо бо металлҳои интиқоли: Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag бо усулҳои потенциали оксидонии Кларк-Николский, титронии рН-метрӣ ва потенциометрӣ, тартиб додани моделҳои комплексҳосилшавӣ муайян кардани таркиб, устуворӣ, параметрҳои моделӣ ва ҳосиятҳои комплексҳо мебошад.

Вазифаҳои таҳқиқот:

– омӯзиши равандҳои диссоциатсияи электролитии аминокислотаҳои серин ва систеин дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва

қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ ва истифодаи барномаҳои компютери «Excel», «Sigma-Plot 10» ва «DeltaX». Дар шароитҳои овардашуда муайян кардани қиматҳои константаҳои диссоциатсияи лигандҳои таҳқиқшуда. Таъини муодилаҳои рӯзии вобастагии ин қиматҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, муайян кардани зарбҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳо;

– таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии комплексҳои гомо- ва гетеровалентиву гетроядрой дар системаҳои Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH ва Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 К ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули потенциали оксидонӣ, муайян кардани таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин гардидани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат, қувваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, зарбҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– омӯзиши равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O дар ҳароратҳои гуногун (308,15; 318,15; 328,15; 338,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули корӣ, зарбҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули корӣ, зарбҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ, бо ёрии барномаҳои дақиқ ва усулҳои навтарин гузаронидани коркарди оморӣ маълумотҳои бадастомада, исботи дурустии таҷрибаҳо ва натиҷаҳои ҳисобӣ;

– омӯзиши равандҳои ҳосилшавии комплексо дар системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексо аз ҳарорат, функсияҳои термодинамикӣ, қувваҳои ионии маҳлули корӣ, зарифҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳои гузаронидашуда бо модели мувозинатҳои химиявӣ;

– ба даст овардани комплекси $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ва бо усулҳои физикӣ-химиявӣ таҳқиқ намудани он ва дар тухмии гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ гузаронидани санҷиш оид ба омӯзиши таъсири комплекс ба қобилияти сабзиши тухмӣ.

Объекти таҳқиқот: катион-свитер-ион-аниони кислотаҳои органикӣ, $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$, $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$, $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$, $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$, инчунин донаи гандум ва комплекси $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Мавзу (предмет)-и тадқиқот: таҳқиқи равандҳои диссоциатсияи кислотаи атсетат, аминокислотаҳои глитсин, систеин, серин ва метионин, ҳосилшавии комплексоҳои Mn(II) , Mn(IV) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Zn(II) , Ag(I) бо лигандҳои номбаршуда, дар ҳудуди ҳароратҳои гуногун 278,15÷338,15 К ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун 0,10÷1,00 мол/л муайян намудани қонуниятҳо, таркиб, устуворӣ, параметрҳои базисӣ, моделӣ, механизми ҳосилшудани пайвастиҳои координатсионӣ, хосиятҳои физикию химиявӣ ва биологии онҳо ба ҳисоб меравад.

Навгони илмӣ таҳқиқот:

– аввалин бор равандҳои диссоциатсияи электролитии аминокислотаҳои серин ва систеин дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва вобаста аз қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ ва истифодаи барномаҳои компютери «Excel», «Sigma-Plot 10» ва «DeltaX» таҳқиқ карда шуд. Дар шароитҳои овардашуда қиматҳои константаҳои диссоциатсияи лигандҳои таҳқиқшуда муайян карда шуд.

Муодилаҳои риёзии вобастагии ин қиматҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, зарибҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳо муайян карда шуд;

– бори аввал равандҳои ҳосилшавии комплексҳои гомо- ва гетеровалентиву гетроядрой дар системаҳои $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ ва $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 К ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кории гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули потенциали оксидонӣ, таҳқиқ гардида, таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин гардидани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат, қувваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ таъин карда шуд;

– аввалин маротиба равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Cu(II)-Cys-H_2O$ дар ҳарорат ва қувваҳои ионии гуногуни маҳлул бо усули рН-метрӣ, таҳқиқ гардида, таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин карда шуд ва муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ пешниҳод карда шуд;

– аввалин маротиба равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Zn(II)-Ser-H_2O$ дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кории гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, таҳқиқ шуда, таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ муайян карда шуд;

– равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кории гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, бори аввал омӯхта шуда, муодилаҳои изотерма ва изобараи реаксияҳои химиявӣ ва ҳамаи функсияҳои термодинамикӣ (Энталпия, Энтропия ва Энергияи озоди Гиббс) дар ҳамаи равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо метионин дар

маҳлулҳои обӣ ҳисоб карда шуд. Табиати экзотермикии равандҳо асоснок карда шуд.

– Бори аввал бо усули рН-метрӣ дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 К) комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ дар шакли саҳт ҷудо карда шуда, бо усулҳои физикӣ-химиявӣ таркиби он таҳқиқ карда шуда, дар гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ санҷиш гузаронида шуда, таъсири он ба қобилияти сабзиши тухмӣ омӯхта шуд.

Нуктаҳои ба химия пешниҳодшаванда:

– равандҳои диссоциатсияи электролити аминокислотаҳои серин ва систеин дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ ва бо истифодаи барномаҳои компютери «Excel», «Sigma-Plot 10» ва «DeltaX». Дар шароитҳои овардашуда муайян кардани қиматҳои константаҳои диссоциатсияи лигандҳои таҳқиқшуда. Таъини муодилаҳои риёзии вобастагии ин қиматҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ, муайян кардани зарбҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳо;

– равандҳои ҳосилшавии комплексҳои гомо- ва гетеровалентиву гетроядрӣ дар системаҳои Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH ва Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 К ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули потенциали оксидонӣ муайян кардани таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин гардидани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат, қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ, зарбҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O дар ҳароратҳои гуногун (308,15; 318,15; 328,15; 338,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ муайян кардани таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои

ионии маҳдули корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Zn(II)-Ser-H_2O$ дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳдули корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ, бо ёрии барномаҳои дақиқ ва усулҳои навтарин гузаронидани коркарди оморӣ маълумотҳои бадастомада, исботи дурустии таҷрибаҳо ва натиҷаҳои ҳисобӣ;

– равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10÷1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ, муайян кардани таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳдули корӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳои гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– ба даст овардани комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ва бо усулҳои физикӣ-химиявӣ таҳқиқ намудани он ва дар тухмии гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ гузаронидани санҷиш оид ба омӯзиши таъсири комплекс ба қобилияти сабзиши тухмӣ.

Аҳамияти назариявӣ ва илмӣ-амалии таҳқиқот: муқаррар кардани тартиб ва таъсири рН-и муҳит, қувваи ионии маҳлул ва ҳарорат ба ҳосилшавии шаклҳои ионизатсияшудаи аминокислотаҳо, тартиб додани диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии онҳо, таҳқиқ гардидани механизмҳои эҳтимолии ҳосилшавии комплексҳо дар системаҳои $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$; $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$; $Cu(II)-Cys-H_2O$, $Zn(II)-Ser-H_2O$; $Ag(I)-Met-H_2O$; қонуниятҳои тағйирёбии параметрҳои базисӣ ва моделии комплексҳо вобаста аз рН, ҳарорат ва

қувваҳои ионӣ, тартиб додани диаграммаҳои тақсимшавии ҳосилшавии комплексҳо, принципҳои моделсозии реаксияҳои комплексҳо, механизми ҳосил шудани пайвастиҳои координатсионӣ, инчунин муайян кардани хосиятҳои физикию химиявӣ ва биологии комплексҳои бадастомада, асосҳои назариявии таҳқиқоти мазкурро ташкилдода дар рушди химияи физикӣ ва химияи ғайриорганикию координатсионӣ ҳисса гузорем.

Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag ҳамчун металлҳои ҳаёт бо лигандҳои атсетат, глитсин, систеин, серин, метионин биостимулятор мебошанд. Пайвастиҳои комплекси онҳо хосиятҳои биологӣ ва физиологии фаъолтарро нишон медиҳанд. Аз ин рӯ, ҳамаи пайвастиҳои координатсионии омӯхташуда бо лигандҳои атсетат, глитсин, систеин, серин, метионин метавонанд ҳамчун маводи доруворӣ дар фармакология, косметология, тиб ва инчунин дар соҳаи саноати аграрӣ истифода шаванд. Як қатор пайвастиҳои комплекси гетеровалентӣ ва гетероядрой метавонанд ҳамчун катализатори равандҳои экстремалӣ (ҳарорат ва фишори муҳити хеле баланд) истифода шаванд.

Асосҳои моделсозии равандҳои комплексҳосилшавӣ, ки дар кор дар якҷоягӣ бо алгоритмҳои пешниҳодшуда ва таъминоти муосири компютерӣ баррасӣ шудаанд, метавонанд дар системаҳои дорой металлҳо ва лигандҳои таркибашон гуногун мавриди истифода қарор гиранд. Баъзе параметрҳои моделии комплексҳо барои муайян кардани шароити оптималии синтез кардани комплексҳо истифода мешаванд. Ҳамаи константаҳои ҳисобшударо ҳамчун маълумотнома барои ҳисобҳои термодинамикӣ истифода бурдан мумкин аст.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо. Ба даст овардани маълумотҳои саҳех, дақиқ, таҷрибавӣ, таҳлили онҳо бо назардошти коркард дар асоси усулҳои муосири физикиву химиявӣ, барномаҳои муосири махсуси компютерӣ ва омори риёзӣ, мувофиқати онҳо бо сарчашмаҳои бозътимодтарин ва маъмул, мувофиқати қонуниятҳои нишондодашуда, хулосаҳои кор аз ҷиҳати натиҷаҳои назариявӣ ва таҷрибавӣ ба даст омада ба нуқтаи назари асосҳои химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ мувофиқат мекунад. Ҳамзамон баррасиву муҳокимаи ин

натичаҳо дар форум, симпозиум, конференсияҳои сатҳҳои ҷумҳуриявӣ бо байналмилалӣ ва нашри мавод дар маҷаллаҳои илмӣ таҳассусӣ тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионӣ назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дигар маҷалаҳои илмӣ самти мазкур тасдиқ ва асоснок менамоянд.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ. Соҳаи таҳқиқ ба шиносномаҳои ихтисосҳои илмӣ химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ аз рӯи бандҳои зерин мувофиқат мекунад.

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ. Банди 1. Муайянкунии характери боҳамалоқамандии байни таркиб, сохт ва хосияти пайвастиҳои ғайриорганикӣ (боби II). Банди 2. Коркарди усулҳои омӯзиши пайвастиҳои ғайриорганикӣ (боби III). Банди 3. Тарзи ҳосилкунӣ ва омӯзиши структура ва хосияти мавод дар асоси пайвастиҳои ғайриорганикӣ (боби V).

1.4.5. Химияи физикӣ. Банди 3. Назарияи маҳлулҳо, таъсири мутақобилаи байнимолекулавӣ ва байнизарравӣ (бобҳои II-V). Банди 5. Тадқиқи қонуниятҳои равандҳои тағйирёбии структура ва таркиби системаҳои химиявӣ дар шароити майдони беруна, ҳароратҳо ва фишорҳо, таъсири яқҷояи физикӣ ва физико-химиявӣ (боби III).

Саҳми шахсии доктарабӣ дарёфти дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот: муаллифи диссертатсия ҳадаф ва вазифаҳои таҳқиқотро мурағаб сохта, маълумоти пурраи адабиётро оид ба мавзӯ, ки давоми 50 соли охир нашр шудаанд, таҳлил кардааст. Илова бар ин, ӯ шахсан тамоми таҷрибаҳо, шарҳ ва коркарди маълумотро анҷом дода, хулосаҳои умумиро аниқ кардааст. Натичаҳои таҷрибавии бадастомада дар шакли мақолаҳо (15 – то) дар маҷаллаҳои бонуфуз (танҳо дар Скопус 8 - то), фишурдаҳои маърузаҳои конференсияҳои сатҳҳои гуногун пешниҳод намудааст.

Тасвир ва амалисозии натичаҳои диссертатсия: натичаҳои кори диссертатсия маъруза ва муҳокима гардиданд дар: конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯёни ДМТ (Душанбе, 2008-2025); VI хонишҳои Нумоновӣ (Душанбе, 2009);

Конференсияи байналмилалӣ илмӣ «Пайвастиҳои координатсионӣ ва ҷабҳаҳои истифодаи онҳо» (Душанбе, 2009); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ «Химия: тадқиқот, таълим, технология» (Душанбе, 2010); XXV ҷумҳуриявӣ конференцияи ҷумҳуриявӣ по координационӣ химия (Суздаль, Иваново, 2011); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии «Самтҳои рушди тадқиқот дар соҳаи химияи пайвастиҳои координатсионӣ» (Душанбе, 2011); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ «Химияи координатсионӣ ва аҳамияти он дар рушди хоҷагии халқ» (Душанбе, 2011); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ «Инкишофи дурнамои таҳқиқотҳо дар соҳаи химия ва технологияи гетеропайвастаҳо» (Душанбе, 2013); VIII Ҷумҳуриявӣ шӯли-конференцияи молаҳиди олимони «Теоретикӣ ва таҷрибунаӣ химияи ҳидроқабатӣ системаҳо» (Крестовские чтения) (Иваново, 2013); XXVI ҷумҳуриявӣ конференцияи ҷумҳуриявӣ по координационӣ химия (Суздаль, 2014); конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Дурнамои таҳқиқот дар соҳаи химияи глитсерин: синтези ҳосилаҳои нави аз ҷиҳати биологӣ ҷабҳаҳо дар асоси аминокислотаҳо» (Душанбе, 2015); Конференсияи II ҷумҳуриявӣ илмӣ-назаривӣ олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани муҳаққиқони соҳибунвон» (Душанбе, 2016); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назаривӣ олимони ҷавони ДМТ «Мақтаби сулҳпарваронаи Пешвои миллат-роҳнамои ҷавонон барои имрӯзу ояндаи дурахшон» (Душанбе, 2017); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии «Мушкилоти истифодаи усулҳои муносири физикӣ химиявӣ барои таҳлили тадқиқи моддаҳо ва мавод» (Душанбе, 2017); XIII ҷумҳуриявӣ таҷрибунаӣ конференцияи «Проблеми сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздаль, 2018); International conference on chemical biology and drug discovery (Singapore, 2019); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ амалии дар мавзӯи «Истифодаи технологияҳои навин дар таълими фанҳои табиӣ дар муассисаҳои таҳсилоти миёнаи умумӣ ва муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ» (Душанбе, 2019); Конференсияи I-VI-и илмӣ байналмилалӣ: «Масъалаҳои химияи физикӣ ва

координатсионӣ» (Душанбе, 2019-2024); конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ «Мушкилоти химияи муосир аз нигоҳи табиат ва татбиқи навгониҳои илмию истеҳсолӣ» (Данғара, 2019); Конференсияи илмӣ-назариявӣ ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон», (Душанбе, 2020); XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков, (Нижний Новгород, 2021); II Конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи «Мушкилоти муосири химия, истифода ва самтҳои рушди он» (Душанбе, 2021), Республиканской научно-практической конференции с международным участием ученых на тему «Актуальные проблемы химических и технологических наук» (Ташкент, 2021); Международный конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021) (Сочи, 2021); Конференсияи I байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи “Дурнамои рушди таҳқиқи химияи пайвастиҳои координатсионӣ ва истифодаи амалии онҳо” (Душанбе, 2022), XXV Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (Нижний Новгород, 2022), Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (Иваново, 2022); Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавӣ таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” (Душанбе, 2022), VI Международной научной конференции (Москва, 2022), XIII Мактаби байналмилалӣ теплофизикии «Теплофизика ва технологияҳои иттилоотӣ» (Душанбе, 2022), X международная научно-практическая конференция на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины» (Андижан, 2023), Международный научно-практической конференции на тему «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медицины» (ОшГУ, 2023), XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2023), Конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: «Рушди самтҳои нави химия ва технологияи химиявӣ» (Душанбе, 2023); Конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ (Душанбе, 2023),

Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзуи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ-химиявӣ» (Душанбе, 2025).

Интишорот аз рӯи мавзуи диссертатсия: Дар асоси кори диссертатсионӣ 39 маводди илмӣ нашр шудааст, аз ин теъдод: 2 монография, 2 нахустпатент, 15 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи тақризшавандаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, Федератсияи Россия ва дигар маҷаллаҳои пойгоҳи байналмилалӣ, 19 фишурдаи мақолаҳо дар маводди конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия: Диссертатсия аз муқаддима, 5 боб, 278 саҳифаи чопи компютерӣ, 66 расм, 66 ҷадвал, хулосаҳо ва замима иборат аст.

БОБИ 1. ШАРҲИ АДАБИЁТ

1.1. Протонизатсия ва хосиятҳои кислотаҳои органикӣ

Кислотаи атсетат (CH_3COOH), кислотаи заифи сершудаи карбонӣ мебошад. Ин модда дар ҳама биосистемаҳои зинда дар мубодилаи карбогидратҳо ва шумораи хеле зиёди реаксияҳои биохимиявӣ иштирок мекунад. Масалан, дар давраи Кребс ва деструксияи спирт кислотаи атсетат яке аз моддаҳои асосӣ ба шумор меравад. Он таъми тунди хос ва бӯйи махсус дорад ва маҳсули туршшавии як қатор карбогидратҳо, спиртҳо ва шаробҳо мебошад [1, 2].

Кислотаи атсетат ҳангоми синтези кислотаҳои чарб, липидҳо ва стероидҳо аҳамияти калон дорад. Дар бисёр реаксияҳои синтези организми инсон ҳам иштироки кислотаи атсетат ҳатмист. Барои табобати ҳарорати баланди бадан ҳам онро истифода мекунанд, барои табобати нешзании ҳашарот, занбӯруғи по ва сӯхтани офтоб муассир аст.

Кислотаи атсетат дезинфексиякунандаи машҳур ва самаранок мебошад. Он барои нест кардани штаммҳои микробактерияҳо истифода мешавад, дар мубориза бо фишори баланди хун самаранок аст. Он сатҳи ферменти ренинро паст мекунад. Ин барои пешгирии бемориҳои дилу раг низ муҳим аст. Истеъмоли кислотаи атсетат иштиҳоро паст мекунад ва ҳисси сериро нигоҳ медорад, бадан бошад хароб мегардад.

Қобилияти диссоциатсияшавии кислота хусусияти муҳимтарини он аст, чараёни барқро хуб мегузаронад. Ҳарорати ҷӯшишаш баланд мебошад ($118\text{ }^\circ\text{C}$). Дар маҳлул кислотаи атсетат метавонад дар шакли димерҳо мавҷуд бошад. Дар ҳарорати $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ба кристаллҳо табдил меёбад. Маҳсулоти иловагии туршшавии ширро метавонанд аз атсетатҳо ҳосил намоянд. Ҳангоми туршшавӣ (аз ҷониби бифидобактерияҳо) аз глюкоза лактат ва атсетат ҳосил мешаванд:

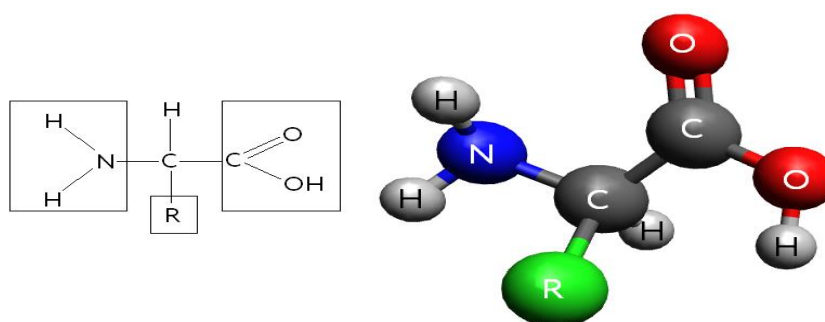


Истифодаи «қанди сурб» - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ аз замонҳои қадим маълум аст. Онро сурби атсетатии захрнок меноманд. Дар истехсоли сафедаи

сурбӣ (белила) истифода мебаранд. «Атсетати сурбӣ» - ин сурби асосии атсетатии $Pb(OH)_2 \cdot Pb(CH_3COO)$ мебошад. Он қаблан дар тиб васеъ истифода мешуд. Миси асосии атсетатии дигар («ярь-медянка») ҳамчун ранги сабз истифода мегашт. «Сабзи парижӣ» ё миси атсетатӣ бо миси арсенитӣ - $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ ҳамчун инсектисид хизмат мекунад [3, 4].

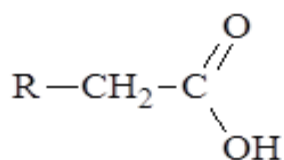
“Намакҳои бештар истифодашавандаи кислотаи атсетат - атсетатҳои оҳан, алюминий ва хром мебошанд. Онҳо ҳамчун захра (протрава) барои ранг кардани матоъҳо истифода мешаванд. Дар тиб атсетати калий ҳамчун воситаи пешоброн (мочегонное) ба қор меравад. Атсетати натрий барои синтези органикии нозук аҳамияти қалон дорад. Метилатсетат ҳалқунандаи саноатӣ мебошад. Дар истеҳсоли нахҳои атсетатӣ атсетилселлюлоза ва барои спирти поливинилӣ винилатсетат ҳамчун ашёи хоми таркиби рангҳо истифода мешаванд” [5].

Аминокислотаҳо ва хосиятҳои онҳо. Аминокислотаҳо, пайвастиҳои химиявие мебошанд, ки дар таркибашон гурӯҳҳои аминӣ - ($-NH_2$) ва карбоксилӣ ($-COOH$) мавҷуд аст. Онҳоро ҳамчун ҳосилаҳои кислотаҳои карбонӣ мешуморанд, ки яке аз атомҳои гидрогени занҷири карбогидроген ба гурӯҳи $-NH_2$ [6-8] иваз шудааст. Атомҳои карбонро дар занҷир бо ҳарфҳои алифбои юнонӣ α -, β -, γ - ва ғайра ишора мекунанд (рас. 1.1).

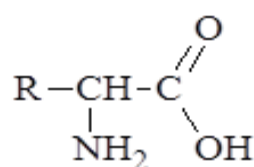


Расми 1.1. – Сохти умумии аминокислотаҳо

Дар ҳамаи аминокислотаҳои ба сафедаҳо дохилшуда ва дар бештари аминокислотаҳои табиӣ гурӯҳи ($-NH_2$) нисбат ба гурӯҳи карбоксилӣ ($COOH$) дар ҳолати α қарор дорад, масалан,



кислотаи карбонӣ



α -аминокислота

“Аслан 3 навъи аминокислотаҳоро вобаста ба сохторашон фарк мекунамд: алифатӣ, ароматӣ ва гетеросиклӣ. Ҳар як аминокислота вобаста ба сохтори худ хосияти хоси худро доро мебошад. Ба туфайли радикалҳои аминокислотаҳо, сафедаҳо як қатор функсияҳои нодирро доранд” [9].

“20 алфааминокислотаҳо мавҷуданд, ки онҳо қариб дар таркиби ҳама сафедаҳо ба назар мерасанд. Аминокислотаҳои ғайристандартӣ ва ё бетау гаммагӣ танҳо ҷузъҳои баъзе намудҳои сафедаҳо мебошанд, ки онҳоро аминокислотаҳои тағйирёфта меноманд. Онҳо пас аз ба итмом расидани тавлифи сафеда дар рибосомаи ҳуҷайра бо роҳи тағйирёбии химиявии посттранслясионӣ ба вуҷуд меоянд” [7, 9].

Функсияҳои аминокислотаҳо сершумор ва гуногун мебошанд:

1. Функсияи сохтории аминокислотаҳо. Онҳо ячeyка "блокҳои сохтмонӣ" - и моддаҳои мураккабтар ба шумор рафта, мономерҳои сафедаҳо ва пептидҳо мебошанд.
2. Функсияи пешгузашта ё пайванди фосила дар синтези ягон пайваستاи дигар, ки барои фаъолияти ҳаётии организм зарур аст. Аминокислотаи ибтидоӣ аз ҷиҳати химиявӣ аз нав сохта шуда, ба моддаи дигар табдил меёбад. Масалан, тирозин пешгузаштаи (предшественником) ҳормони адреналин, систеин моддаи муҳофизатии растаниҳои токсини β – сианоаланин мебошанд. Бе аминокислотаҳо ҳамчун маводҳои аввалия синтези нуклеотидҳо ё хлорофилл ғайриимкон аст.
3. Функсияи сигналӣ, аминокислота ҳамчун молекулаҳои сигналӣ амал мекунад. Дар раванди интиқоли импулси асаб кислотаҳои глитсин, глутамин, аспарагин, кислотаи гаммааминӣ (функсияи нейротрансмиттерҳо) иштирок мекунамд [10].

Ҳангоми номгузории аминокислотаҳо аслан аз номҳои тривиалии онҳо, ки таърихан ташаккул ёфтаанд, истифода мешавад. Масалан, дар глитсин таъми ширини он инъикос ёфтааст: *glycys* (юнони қадим греч. *γλυκύς*) – ширин. Кислотаи аспарагинатро дар морчуба пайдо кардаанд ва онро *Asparagus* номиданд. Барои аминокислотаҳо аломатҳои кӯтоҳшудаи сеҳарфа ё якҳарфа истифода мешаванд. Масалан, глитсин *Gly* ва ё *G* ишора мешавад [11].

“Аминокислотаҳо ҳамчун кислотаҳои органикӣ метавонанд як ё якчанд гурӯҳи аминӣ дошта бошанд. Вобаста ба табиати функсияи кислота аминокислотаҳо ба аминокарбонҳо, масалан, H_2NCH_2COOH , аминосулфонҳо, масалан, $H_2N(CH_2)_2SO_2OH$, аминофосфонҳо ва ғайра тақсим карда мешаванд. Дар организмҳои зинда асосан кислотаҳои аминокарбонӣ дида мешаванд” [12].

“Дар табиат зиёда аз 300 намуд аминокислотаҳо маълум аст, аммо сафедаҳо танҳо 20 α -аминокислотаро доро мебошанд ва ин алфааминокислотаҳоро аминокислотаҳои сафедагӣ низ ном мебаранд” [7].

“Ҳамаи аминокислотаҳои дигар дар ҳолати озод, дар таркиби пептидҳои кӯтоҳ ё ин ки ҳамчун комплексҳо бо дигар моддаҳои органикӣ мавҷуданд” [9, 11].

Якчанд намуди таснифоти аминокислотаҳои сафеда вучуд доранд.

Таснифоти аввал ба сохтори химиявии радикалҳои кислота асос ёфтааст:

- алифатӣ (глитсин, аланин, валин, лейтсин, изолейтсин, лизин);
- гидроксилдор (серин, треонин);
- сулфурдор (систеин, метионин);
- ароматӣ (фенилаланин, тирозин, триптофан);
- гетеросиклӣ (пролин, гистидин).

Таснифоти дуюм ба қутбияти гурӯҳҳои радикалии (R-) аминокислотаҳо асос ёфтааст:

- аминокислотаҳои ғайрикутбӣ (гидрофобӣ), ки дар радикалшон байни атомҳои C–C, C–H (глитсин, аланин, валин, лейтсин, изолейтсин, фенилаланин, триптофан, пролин – ҳамагӣ 8 то) банди ғайрикутбӣ дида мешаванд;

- аминокислотаҳои кутбии безаряд (гидрофилӣ), ки дар радикалшон байни атомҳои C–O, C–N, O–H, S–H бандҳои кутбӣ доранд. Таркиби онҳо аз гурӯҳҳои функционалии кутбӣ ба монанди гидроксилӣ, сулфгидрилӣ ва амидогурӯҳ (серин, треонин, метионин, аспарагин, глутамин, ҳамагӣ – 5 то) доранд;

- аминокислотаҳои кутбии заряди манфидошта (турш), дар радикали онҳо гурӯҳҳои дида мешаванд, ки дар муҳити обӣ ҳангоми pH = 7 заряди манфӣ доранд (тирозин, систеин, аспарагинат, глутаминат, ҳамагӣ – 4 то);

- аминокислотаҳои кутбии заряди мусбатдошта, ки дар радикалшон гурӯҳҳои дида мешаванд, ки дар муҳити обӣ ҳангоми pH = 7 заряди мусбат доранд (лизин, аргинин, гистидин – ҳамагӣ 3 то).

Қобилияти реаксионии аминокислотаҳо аз шумораи гурӯҳҳои кутбӣ дар молекулашон мавҷуд буда, вобаста аст. Ҳар қадаре ки дар сафеда гурӯҳҳои кутбӣ зиёд бошанд, ҳамон қадар қобилияти реаксионии он бештар аст, ки функцияҳои сафеда аз он вобастагии зиёд доранд. Хусусан гурӯҳҳои кутбӣ дар ферментҳо зиёданд, аммо дар сафеда ба монанди кератин (мӯй, нохунҳо) кам ба назар мерасад.

Аминокислотаҳои асосӣ (аминокислотаҳои заряди мусбатдошта) дар pH-и 7,0 заряди мусбат доранд (аргинин, гистидин, лизин). Радикалҳои аминокислотаҳои гурӯҳҳои 3 ва 4 дар ҳосилшавии бандҳои ионӣ иштирок мекунанд. Ҳангоми дар об ҳал шудан, гурӯҳи α -аминӣ ва гурӯҳи α -карбоксилӣ ба ионҳои $-\text{NH}_3^+$ ва $-\text{COO}^-$ диссоциатсия мешаванд. Ғайр аз он, гурӯҳҳои функционалии радикалҳои турш ва асосии аминокислотаҳо ба диссоциатсия дучор мешаванд.

Таснифоти сеюм ба шумораи гурӯҳҳои аминӣ ва карбоксилии аминокислотаҳо асос ёфта, ба моноаминомонокарбонӣ, моноаминодикарбонӣ, диаминомонокарбонӣ ҷудо мешаванд.

Таснифоти чорум ба қобилияти аминокислотаҳо асос ёфтааст, ки дар организми инсон ва ҳайвонот (аз рӯйи арзиши биологӣ, ғизоӣ) синтез мешаванд. Инҳо аминокислотаҳои ивазшаванда, ивазнашаванда ва қисман ивазнашаванда мебошанд. Ивазнашаванда (эссенциалӣ) дар организми инсон ва ҳайвонот синтез намешавад, онҳо бояд ҳатман бо ғизо ба организм ворид шаванд. Онҳо барои таъмин ва нигоҳ доштани афзоиш заруранд (аланин, аспарагин, аспарагинат, систеин, глутаминат, глутамин, глитсин, пролин, серин, тирозин, ҳамагӣ – 10 то). Қисман аминокислотаҳои ивазнашаванда дар организми инсон синтез мешаванд, аммо ба миқдори нокифоя, аз ин рӯ, қисман бояд бо ғизо ворид карда шаванд. Чунин аминокислотаҳо арганин, гистидин – ҳамагӣ 2 то мебошанд.

Хусусиятҳои оптикӣи аминокислотаҳо. Дар молекулаҳои ҳамаи аминокислотаҳои табиӣ (ба истиснои глитсин) дар атоми α -карбон ҳамаи чор бандҳои валентӣ бо қонишинҳои гуногун ишғол карда шудаанд, чунин атоми карбон ассиметрӣ (хиралӣ) ба ҳисоб меравад. Аз ин рӯ, маҳлулҳои аминокислотаҳо фаъолияти оптикӣ доранд, онҳо сатҳи нури поляризаторшудаи ҳамворро мегардонанд. Аммо, ҳангоми аз онҳо гузаштани нури поляризаторшуда, гардиши ҳамвории поляризатор ё ба рост (+), ё ба чап (-) майл мекунад. L - шаклҳо ба воситаи наботот ва ҳайвонот хуб ҷаббида шуда, ба осонӣ ба равандҳои мубодила дохил карда мешаванд. D - шаклҳои ба воситаи организмҳо ассимилятсия намешаванд ва ҳатто баъзан вақт равандҳои мубодиларо боз медоранд. Ин аз он сабаб аст, ки системаҳои ферментативии организмҳо ба L - шаклҳои аминокислотаҳо мутобиқ карда шудаанд. L ва D шаклҳои аминокислотаҳо дар организми инсон таъсири гуногуни физиологӣ мерасонанд, онҳо аз рӯйи таъм фарқ мекунад: D – изомерҳо ширин, L – шаклҳо талх ё бемазза мебошанд. Ҷойгиршавӣ дар формулаи проексионии Фишер NH_2 – гурӯҳҳо дар тарафи

чап ба L – конфигурация, аммо дар тарафи рост ба D – конфигурация мувофиқат мекунад.

20 аминокислотаҳои стандартӣ аз сабаби доштани рамзи генетикии универсалии метавонанд ба таркиби сафедаҳо дохил карда шаванд. Баъзеи онҳо, пас аз биосинтези сафеда ба тағйироти мушаххас дучор мешаванд. Ин ҳосилаҳои аминокислотаҳо барои сохтор ва функцияҳои сафеда муҳим мебошанд. Масалан, коллаген дорои гидроксипролин ва гидроксизин; гистонҳо - аминокислотаҳои метилшуда, фосфорилшуда ва ацетилшуда мебошад. Аминокислотаҳои непротеиногенӣ дар таркиби сафедаҳо мавҷуд нестанд, аммо дар организм вазифаҳои муҳимро иҷро мекунад. Масалан, орнитин, ситруллин метаболитҳои миёна дар биосинтези мочевина ба ҳисоб мераванд.

Глитсин. “Ягона аминокислотаи оптикии ғайрифазол ба ҳисоб рафта, васеъ паҳн шудааст, махсусан дар таркиби желатин. Ин аминокислота маводи аввалаи пуринҳо, сохторҳои ба гем монанд ва коллаген мебошад. Барои сохтани деворҳои ҳуҷайраҳои бактерияҳо истифода мешавад ва медиатри боздории системаи марказии асаб ба ҳисоб меравад” [10, 13-15]. Формулаи химиявии глитсин (кислотаи аминокислота) чунин аст: $C_2H_5NO_2$: $pK_1 = 2,34$; $pK_2 = 9,58$. Нуқтаи изоэлектрикӣ 5,97. Дар об ва этанол хуб ҳал мешавад. Дар эфир ҳал намешавад, дар пиридин бошад миёна ҳал мешавад.

Аланин. Ин α -аминокислота дар биосинтези сафедаҳо истифода мешавад, аз гурӯҳи аминӣ ва гурӯҳи карбоксилӣ таркиб ёфтааст. Ҳар ду гурӯҳҳо ба атоми марказии карбон пайваст буда, занҷири паҳлӯии гурӯҳи метилро низ дорад. Дар системаҳои биологӣ он дар шакли свиттер-ионии худ бо аминогурӯҳи протонидашуда (дар шакли $-NH_3^+$) ва гурӯҳи карбоксилӣ депротонидашуда (дар шакли $-COO^-$) вучуд дорад.

“Занҷири паҳлӯи метили аланин ба реаксия намеравад ва аз ин рӯ дар фаъолияти сафеда иштирок намекунад. Аланин метавонад дар организми инсон ҳосил шавад ва бо ғизо ворид шудани он зарур нест. Он дар маҳсулотҳои ғизоии гуногун мавҷуд аст, махсусан дар гӯшт бештар ба назар

мерасад. Ин аминокислота маҳсулоти ибтидоӣ барои синтези каротиноидҳо, каучу, чарбҳо ва карбогидратҳо мебошад” [11, 16]. Ҳалшавандагии аланин дар об 167,2 г/л дар 25 °С, $pK_1 = 2,34$; $pK_2 = 9,87$ мебошад.

Валин. “Қобилияти таъсири гидрофобӣ дорад, дар синтези алкалоидҳо, баъзе пептидҳои сиклӣ, кислотаи пантотенат, пенициллин иштирок мекунад. Ҳамчун анаболики табиӣ, валин таъсири танзимкунандагӣ дорад, ки барои нигоҳ доштани мубодилаи муқаррарӣ дар мушакҳо, мағзи сар ва ҳароммағз, чараёни муқаррарии барқароршавӣ ва нигоҳ доштани мувозинати нитроген дар организм зарур мебошад. Онро мушакҳо ҳамчун манбаи энергия истифода мебаранд. Мутобиқати мушакҳоро беҳтар мекунад ва ҳассосияти баданро ба дард, таъсири гармӣ ва хунукӣ коҳиш медиҳад, сатҳи серотонинро дар бадан нигоҳ медорад” [7-9, 17]. Формулаи химиявии он чунин аст: $C_5H_{11}NO_2$ $pK_1 = 2,27$, $pK_2 = 9,52$ ва нуқтаи изоэлектрикии валин ба 5,96 баробар аст.

Лейтсин. “Лейтсин ба организм дар тавлиди сафеда ва гормонҳои расиш, афзоиш ва таъмини бофтаи мушакҳо, сиҳат шудани захмҳо ва сатҳи қанд дар хун кӯмак мекунад. Тафовути асосии лейтсин аз изолейтсин дар он аст, ки синтези лейтсин пайвастаи мобайниро бо номи кислотаи алфа-кетозивалерианат дар бар мегирад, дар ҳоле ки синтези изолейтсин пайвастаи мобайниро бо номи кислотаи алфа-кетоглутаринат дар бар мегирад. Ғайр аз ин, ҳардуи онҳо аз рӯйи вазифаҳои худ фарқ мекунанд” [8, 9, 11, 16].

Серин. Ин аминокислота ба таркиби фосфолипидҳо, полипептидҳои брадикинин ва каллидин дохил шуда, дар бунёди маркази фаъоли протеиназҳои серинӣ, синтези аминоспирти сфингозин иштирок мекунад. Дар шакли кислотаи серинфосфорӣ дар казеини шир (моддаи сафеди қисми таркибии шир) ё ин ки вителлини зардии тухм мавҷуд аст. Серин – α -амино– β -окси кислотаи пропионат ва ё 2-амино–3-гидрокси кислотаи пропанат, яъне гидроксиаминокислота мебошад, ки дар шакли ду изомери оптикии L ва D мавҷуд аст. L – серин дар бунёди қариб ҳамаи сафедаҳои табиӣ иштирок

мекунад. Серин бори аввал аз абрешим чудо карда шудааст, ки дар сафедаҳо миқдори зиёди он пайдо гардид. Серин ($C_3H_7NO_3$) ба гурӯҳи аминокислотаҳои ивазшаванда тааллуқ дошта, он метавонад дар организми инсон аз маҳсулоти миёнаи гликолиз–3–фосфоглитсерат синтез карда шавад. Серин дар ҳосилшавии марказҳои фаъоли як қатор ферментҳо (эстераз, пептидгидролаз) иштирок карда, вазифаи онҳоро таъмин мекунад. Ферментҳои протеолитӣ, марказҳои фаъоле, ки аз серин таркиб ёфтаанд, дар иҷрои вазифаи каталитикӣ нақши муҳим мебозанд ва ба синфи алоҳидаи пептидазаҳои серинӣ дохил карда мешаванд. $pK_1=2,13$, $pK_2=9,05$ ва нуқтаи изоэлектрикии серин 5,86 аст [13, 14].

Систеин. Ин аминокислота манбаи сулфур ба ҳисоб рафта, ба таркиби глутатион дар шакли амин дар коферменти А дохил мешавад. Дар маркази фаъоли ферментҳои систеин иштирок намуда, бандҳои дисулфидиро ташкил медиҳад, ки барои бавучудоии сохтори аслии сафедаҳо муҳим мебошанд. Ҳангоми оксидшавии ду молекула систеин ҳосил мешавад, ки дар сафедаҳои мӯй, шохҳо, суми пой мавҷуд аст. Системаи систеин-систин муҳимтарин системаи оксиду барқароршавии организмҳои зинда ба шумор меравад. Ин шакли мубодилаи моддаи гидрогенсулфид тавассути микроорганизмҳо ва растаниҳо мебошад. Систеин ба ҳосилшавии коллаген мусоидат намуда, чандирӣ ва сохтори пӯстро беҳтар мекунад. Ба таркиби сафедаҳои дигари организм, аз ҷумла баъзе ферментҳои ҳозима дохил мешавад. Систеин аминокислотаи ивазшаванда аст. Он метавонад дар организми ширхӯрон аз серин бо иштироки метионин ҳамчун манбаи сулфур, инчунин аз АТФ (аденозинтрифосфат) ва витамини B_6 синтез карда шавад. Дар баъзе микроорганизмҳо манбаи сулфур барои синтези систеин метавонад сулфиди гидроген бошад. Систеин ба системаи ҳозима ҳангоми иштирок дар равандҳои гузариши гурӯҳи аминӣ, безаргардонии баъзе моддаҳои захролуд мусоидат карда, баданро аз таъсири зараровари радиатсия муҳофизат мекунад. Форумалаи химиявии он чунин аст: $C_3H_7NO_2S$

“Яке аз пурқувваттарин антиоксидантҳо ба ҳисоб меравад, ки таъсири антиоксидантии он ҳангоми истеъмоли якҷояи витамини С ва селен зиёд мешавад. Систеин моддаи аввалаи глутатион буда, моддае, ки ба ҳуҷайраҳои чигар ва мағзи сар аз зарари маводи спиртӣ, баъзе доруҳо ва моддаҳои захролуд дар дуди сигор таъсири муҳофизатӣ мерасонад, мебошад” [10, 12, 15]. $pK_1 = 1,91$, $pK_2 = 8,14$, $pK_3 = 10,28$ ва нуқтаи изоэлектрикии ин аминокислота ба 5,02 баробар мебошад.

Метионин. Донори асосии гурӯҳҳои метилӣ дар биосинтезҳо (дар шакли S-аденозилметионин) мебошад, ки аз он дигар аминокислотаҳои сулфурдор ҳосил карда мешаванд. Миқдори зиёди метионин дар шир нишон дода шудааст. Он омили липотропӣ мебошад, ки барои нигоҳ доштани функцияи чигар ва мубодилаи липидҳо зарур аст. Метионин - α -аминокислотаи алифатии сулфурдор, кристаллҳои беранг бо бӯи нохуши ба худ хос, дар об ҳалшаванда буда, ба шумораи аминокислотаҳои ивазнашаванда дохил мешавад. Дар бисёре аз сафедаҳо ва пептидҳо (метионин-энкефалин, метионин-окситотсин) мавҷуд аст. Миқдори бештари метионин дар казеин дида мешавад.

Метионин инчунин дар организм ҳамчун донори гурӯҳҳои метилӣ (дар таркиби S-аденозилметионин) ҳангоми биосинтези холин, адреналин ва ғайра хизмат мекунад. Ғайр аз ин дар биосинтези систеин манбаи сулфур ба ҳисоб меравад. Формулаи химиявии он чунин аст: $C_5H_{11}NO_2S$

“Метионин аз рӯйи хосиятҳои худ аминокислотаи хоси алифатӣ буда, фрагменти метилсулфидии он ҳангоми барқароршавии фосфори сурх дар кислотаи йодид бо ҳосилшавии гомосистеин деметилизатсия мешавад. Дар шароити мулоим то метионинсулфоксид оксид мешавад, бо таъсири пероксиди гидроген, кислотаи хлорид ва дигар оксидкунандаҳои қавӣ бошад то сулфони мувофиқ” [8, 9, 15, 18]. Қимматҳои $pK_1 = 2,28$ ва $pK_2 = 9,21$ мебошанд.

1.2. Пайвастиҳои комплекси d – металлҳои интиқоли ба аминокислотаҳо ва соҳаҳои истифодаи онҳо

“Пайвастиҳои комплекси d-металлҳои интиқоли ба аминокислотаҳо ҳамчун моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол асоси бисёр маводҳои доруворӣ ва микронуриҳоро ташкил медиҳанд” [19]. Масалан, маводҳои доругии аланин (β -аланин) ба хоричшавии зуди гистамин монё мегардад, дар ҳоле ки фаъолияти антигистаминӣ надорад (H1- ретсепторҳои гистаминро манъ намекунад) [20, 21]. “Он ба васеъшавии рағҳои гунгузари пӯст таъсири мустақим мерасонад, ки боиси реаксияҳои вегетативӣ, ба монанди эҳсоси гармӣ, дарди сар, зидди нишондод-хассосияти баланд (аллергия) мегардад” [22]. Маводи дигар аланин-аминотрансфераз (АЛТ) ферментест, ки трансминизатсияро катализатсия мекунад. Ин фермент дар бисёр бофтаҳои организм, аз ҷумла дар ҷигар мавҷуд аст. Дар гепатоситҳо он асосан дар фраксияи ситозолӣ ҷойгир аст. АЛТ дар хун ҳангоми вайроншавии сохтори дохилии гепатоситҳо ва баланд шудани гузариши мембранаҳои ҳуҷайра, ки ҳам ба гепатити шадиди вирусӣ ва ҳам ба такрори гепатити музмин хос аст, озод мешавад. Аз ин рӯ, АЛТ ферменти индикаторӣ ба шумор рафта, дар муайян кардани ташхиси навъҳои гепатит истифода мешавад. Таркиби миқдори АЛТ дар хуноба одатан аз рӯйи фаъолияти фермент чен карда мешавад, на аз рӯйи консентратсияи мутлақи он дар одами калонсол, ки дар ҳолати муқаррарӣ ба 637 мг/л баробар аст. Инчунин он дар иловаҳо ба аминокислотаҳои гуногун мавҷуд аст. Маълумотҳои қаблӣ мавҷуданд, ки миқдори зиёди аланин (аз 20 то 40 г) дар маҳлули 10 г глюкоза метавонад гипогликемияи шабонаро дар беморони диабети қанди навъи I пешгирӣ ё табобат кунад. Барои омӯзиши минбаъдаи таъсири аланин ба гипогликемия таҳқиқоти васеътари илмӣ лозим аст. Пеш аз гирифтани маълумоти муфассал, мустақилона истифода бурдани иловаҳои аланин ба ин гурӯҳи беморон бидуни машварати духтур тавсия дода намешавад. Натиҷаҳои қаблӣ таҳқиқотҳои дар ҳайвонот гузаронидашуда мавҷуданд, ки аз таъсири гепатопротекторӣ ба функцияҳо ва регенератсияи гепатоситҳо шаҳодат

медиханд. Аммо, ҳеҷ кас барои санчиши таъсири аланин ба одамони гирифтори бемориҳои чигар таҳқиқот накардааст. Аз ин сабаб, ба ин гурӯҳи беморон умуман истеъмоли иловаҳои аланин тавсия дода намешавад. Гарчанде ки аланин аминокислотаи глюкогенӣ ба ҳисоб меравад ва сатҳи глюкозаи плазма ҳангоми иҷрои машқҳои ҷисмонӣ баланд мешавад, аммо ҳеҷ маълумоте дар бораи он, ки аланини иловагӣ ба мушакҳо таъсири мусбат мерасонад, вучуд надорад.

Истифодаи кислотаи глутаминат дар тиб. “Кислотаи глутаминат дар табобати бемориҳои асаб ва бемориҳои чигар, инчунин барои коҳиш додани захрнокии маводи доругӣ, ки миқдори аммиаки озодро дар бофтаҳо зиёд мекунад, истифода мегардад. Дар солҳои охир кислотаи глутаминат барои мубориза бо норасоии оксиген дар бемориҳои дилу рағҳо, пневмосклероз ва пневмония, норасоии гардиши хуни мағзи сар ва ҳамчун воситаи пешгирии асфиксияи ҷанин ҳангоми таваллуди патологӣ бомуваффақият истифода мешавад. Илова бар ин, нишон дода шудааст” [11, 23], ки глутамати воридшуда қобилияти кориро баланд намуда, нишондиҳандаҳои биохимиявиро ҳангоми кори шиддатнокӣ мушакҳо ва ҳастагӣ беҳтар мекунад. Кислотаи глутаминатро дар тиб ҳамчун маводи доруйъ васеъ истифода мекунанд. Дар амалия истифодаи ин кислота боиси беҳтар шудани ҳолати беморон ҳангоми гипокликемияи инсулинӣ, ихтилоҷ, бемории дауна, полиомиелит, ҳолатҳои бемадорӣ мегардад. Ҳангоми бемориҳои гуногун кислотаи глутаминат ба кам шудани миқдори аммиак дар хун ва бофтаҳо мусоидат мекунад. Он равандҳои оксидшавиро дар ҳолатҳои гипоксикӣ ба танзим дароварда, ҳангоми бемории дилу мушакҳо ва заъфи шушҳо хуб истифода мешавад. Хусусияти муҳими кислотаи глутаминат ин таъсири муҳофизатии он дар захролудшавии гуногуни чигару гурда, тақвияти таъсири фармакологии яке ва суст кардани захролудшавии дигаре аз доруҳо, нигоҳ доштани рН-и мунтазами муҳити атроф дар баробари дигар аминокислотаҳо мебошад. Аминокислота ба миқдори зиёд дар шакли гидролизатҳои гуногуни сафеда (аминокровин, гидролизати казеин, аминокептид) парентералӣ ворид

карда мешавад, инчунин ба намуди доруҳои тозаи аминокислотагӣ низ истифода мегарданд. Дар тиб кислотаи глутаминат дар шакли ҳабҳо, хока, пастаҳо, инчунин ба намуди маҳлулҳо барои воридкунии дохилирагӣ ҳангоми табобати баъзе бемориҳои рӯҳӣ ва асаб истифода мешавад. Ғайр аз ин намакҳои калтсий ва магнийи кислотаи глутаминат низ тавсия дода мешаванд. Дар шакли гранулаҳо кислотаи глутаминат ҳангоми тайёр кардани суспензияҳо барои истеъмоли дарунӣ (барои кӯдакон), ҳабҳо, ки бо ғилофаки ҳалшавандаи рӯда ё танҳо ғилофак пӯшонида шудаанд, таъсири фармакологии зеринро дорад: равандҳои мубодилаи моддаҳо дар системаи марказии асаб ба танзим мебарорад; таъсири ноотропикӣ, дезинтоксикатсионӣ дорад. Ҳамчун нейромедиатор кислотаи глутаминат дар мағзи сар бо фаъолияти баланди мубодилаи модда нақши муҳим мебозад; равандҳои оксиду барқароршавиро дар мағзи сар ба танзим мебарорад, мубодилаи сафедаҳо беҳтар мекунад; мубодилаи моддаҳо бо тағйир додани ҳолати функционалии системаҳои асаб ва эндокринӣ ба эътидол меорад; интиқоли ҳаяҷонро дар синапсҳои системаи марказии асаб танзим мекунад; аммиакро пайваст ва хориҷ мекунад; дар тавлифи дигар аминокислотаҳо, атсетилхолин, АТФ, карбамид иштирок мекунад; ба интиқол ва нигоҳ доштани концентратсияи зарурии K^+ дар мағзи сар мусоидат мекунад; ба коҳиши потенциали оксиду-барқароршавӣ монеъ мешавад; устувории организмро ба гипоксия баланд мекунад; ҳамчун пайвандгари байни мубодилаи карбогидратҳо ва кислотаҳои нуклеинӣ хизмат мекунад; миқдори нишондиҳандаҳои гликолизаро дар хун ва бофтаҳо ба эътидол меорад; таъсири гепатомуҳофизатӣ дорад; функцияи секретории меъдара паст мекунад. Нишондиҳандаҳо барои истифодаи ин маводи доругӣ: дар таркиби терапияи комплексӣ – саръ (эпилепсия), маҷзубият, бемории рӯҳӣ (соматогенӣ, интоксикатсионӣ, инволютсионӣ), ҳолати афсурдаҳолӣ, ҳастагии равонӣ, беҳобӣ, оқибатҳои менингит ва омози майна, миопатияи шиддатёфта; таъхири рушди равонии этиологияи гуногун, фалачи мағзи сари кӯдакон, оқибатҳои захми дохилии майнаи сар ҳангоми таваллуд,

полиомиелит (давраи шадид ва барқарорсозӣ), бемории Дауна; невропатияи захролудӣ дар заминаи истифодаи гидразидҳои кислотаи изоникотинӣ (изониазид ва ғайра).

Кислотаи глютаминатро бо эҳтиёт ҳангоми бемориҳои ҷигар истифода мебаранд. Таъсири иловагӣ: аллергия, исҳол, дарунравӣ, дарди шикам, дилбехузурӣ, зиёд шудани ҳаяҷон. Ҳангоми истифодаи дарозмуддат камхунӣ, лейкопения, ангиезиши луобпардаи ковокии даҳон, завол дар лабҳо ба назар мерасанд. Дар якҷоягӣ бо тиамин ва пиридоксин барои пешгирӣ ва табобати ҳодисаҳои нейротоксикӣ, ки бо доруҳои гурӯҳи ГИНК (изониазид, фтивазид) вобастаанд, истифода мешаванд.

“Маълумотҳои [24, 25] дар бораи нақши маводҳои растангӣ, ба мисли навдаҳои *P. Fruticosa* (панҷбарги буттамева) дастрас аст, ки он дорои маҷмӯи аминокислотаҳо, аз ҷумла глютамин ва кислотаи глютаминат буда, ҷун танзимкунандаи реаксияҳои адаптивии организм фаъолият мекунад. Ин ашёи хом ба таркиби маводҳои экстракционии «Гантон», «Арура Тан», «Иммунофит» дохил мешавад, ки фаъолияти адаптогенӣ доранд”.

Серин ва треонин ҷузъи зарурии маҳлулҳои инфузурӣ барои ғизои парентералӣ мебошад. Махсусан треонин аминокислотаи ивазнашаванда барои инсон ба ҳисоб меравад, ки ба нигоҳ доштани мубодилаи муқаррарӣ дар организм мусоидат мекунад. Норасоии треонин дар ғизо ба тағйироти ҷиддии ҳам фазаҳои анаболитикӣ ва ҳам катаболитикии мубодилаи кислотаҳои нуклеинӣ ва сафедаҳо, инчунин ба ангиезиши эҳсосӣ, ошuftагии шуур, мушкилоти ҳозима, фарбеҳии ҷигар оварда мерасонад. Тағйирот дар мубодилаи моддаҳои баландмолекулярӣ КРН ва вайроншавӣ дар синтези сафеда, ғайр аз ин тағйироти назарраси нейрогуморалии сохтор ва фаъолияти функционалии мембранаҳои ҳуҷайраҳо мушоҳида карда мешаванд.

“Дар таҷрибаҳо доир ба истифодаи серин дар ҳайвоноти озмоишӣ ҳангоми захролудшавии онҳо бо трикрезолфосфат маълумотҳо мавҷуд аст, ки барои эстеразии холинэстераза, ки бо таъсири пайвастагиҳои фосфорорганикӣ мушоҳида мешавад, шарҳ дода мешавад” [12, 26].

Биотредин ҳангоми коҳиши қобилияти кории ақлӣ ва майзадагии музмин истифода мешавад. Серебролизат ҳангоми вайрон шудани функцияҳои кишри нимкураҳои мағзи сар дар системаи марказии асаб истифода мешавад. Кетостерил таъминоти пурраи аминокислотаҳои ивазнашавандаро бо ворид кардани ҳадди ақали нитроген таъмин мекунад. Мубодилаи нитрогенро беҳтар мекунад. Концентратсияи ионҳои K^+ , дар хун ионҳои Mg^{2+} ва фосфатҳоро коҳиш медиҳад. Таркиб (мг): валин алфа-кето аналог-86, гистидин – 38, изолейтсин алфакето – аналог-67, лейтсин алфа – кето-аналог-101, атсетати лизин – 105, метионин алфа – гидроксид-аналог-59, тирозин – 30, треонин – 53, триптофан – 23, фенилаланин аналоги алфа – кето-68, моддаҳои ёрирасон (диметиламинометакрилат, хинолини зардранг, крахмали чугорӣ, чормағз, силитсии диоксидколлоидӣ, стеарати магний, поливидон, полиэтиленгликол, талк, диоксиди титан, триатсетин). Дар тибби амалӣ маводҳои аминокислотаҳои алоҳида истифода мешаванд [13-15]. Дар клиника кислотаи аспарагинат дар шакли намакҳои калий ва магний - маводҳои "панангин" ва "аспаркам" васеъ истифода мешаванд. Маводи омехтаи "Панангин" аз 0,158 г аспаргинати калий ва 0,14 г аспаргинати магний таркиб ёфтааст. Монанди ин дору бо номи "Аспаркам" дорои 0,175 г аспарагинати калий ва магний аст (гумон меравад, ки аспарагинат интиқолдиҳандаи ионҳои калию магний аст ва дар воридшавии онҳо ба фазои дохилиҳучайра мусоидат мекунад). Кислотаи аспарагинат дар мубодилаи аминокислотаҳо фаъолона иштирок намуда, маводи ибтидоӣ барои тавлифи аминокислотаҳои ивазнашаванда дар организм мебошад. Аспарагинат қобилияти гузариши мембранаҳои ҳучайраро барои ионҳои калий ва магний тақвият медиҳад, ки фаъолияти равандҳои синтетикиро дар ҳучайраҳо баланд мебардорад ва раванди кашишхӯрии мушакҳоро осон мекунад. Дар таҷрибаҳои ҳайвонот омехтаи намакҳои калий ва магнийи кислотаи аспарагинат тобоварии умумиро баланд мебардорад ва равандҳои анаболитикиро дар мушакҳо фаъол мекунад. Механизми амалии эргогении аспарагинатҳо (панангин) бо тақвияти даври Кребс дар натиҷаи ҳосилшавии

(дар реаксияи трансамминизатсия) кислотаи шулхаатсетатӣ шарҳ дода мешавад. Норасоии он метавонад ҳангоми фаъолияти вазнини ҷисмонӣ ба вучуд ояд ва фаъолияти давраро дар маҷмӯъ маҳдуд кунад.

1.3. Хосиятҳои физикию химиявӣ ва қобилияти комплексҳосилкунии d – металлҳои интиқолӣ

“Нукра нисбат бо дигар металлҳои вазнин захрнокии паст дорад. Сабабаш, дар организми инсон он зуд ба пайвастиҳои ҳалнашаванда ё комплексҳо бо металлотионеин ҳосил намуда, хориҷ мешавад. Дар соҳаи нанотехнология заррачаҳои андозаашон 10-100 нм дар истеҳсоли рангҳои ноқил ва воситаҳои зидди замбӯруғӣ истифода мешаванд” [27-33].

“Ададҳои координатсионии 2, 3 ва 4 ба ин металл хос мебошанд ва он бо анионҳои органикӣ ва ғайриорганикӣ комплексҳои таркибашон гуногунро ҳосил мекунад, орбиталҳои электронии холии худро ба ҷуфтҳои электронии тақсимнашудаи молекулаҳои донор медиҳад ва тағйироти кулӣ ба амал меояд. Сохтори комплекс бошад аз намуди гибридизатсияи орбиталҳои холии атоми марказӣ вобаста аст” [27, 28, 34].

“Бо лигандҳои органикӣ дар муҳити обию органикӣ равандҳои комплекснокшавии нукра(I) ба таври кофӣ омӯхта шудаанд. Тадқиқоти сершумор оид ба ҳосилаҳои тиосемикарбазид, тиомочевина ва баъзе аминҳо мавҷуданд. Устувории заррачаҳои комплекси Ag(I) бо афзоиши шумораи молекулаҳои лиганди пайвастишуда, коҳиш меёбад. Концентратсияи ҳалкунандаи органикӣ зиёд гардад устувории комплексҳо нукра низ меафзояд” [29 - 35].

“Бо усули титронии потенсиометрӣ дар ҳарорати $30 \pm 0,02$ °C ва қувваи доимии ионии маҳлул 0,1 мол/л (KNO_3) муайян шудааст, ки комплексҳои $[AgA]$ ва $[AgA_2]$ дар концентратсияи метионин $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ ва ионҳои нукра(I) $(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ мол/л ҳосил мешаванд” [36].

“Барои ҳисоби устувории комплексҳо функсияи Леден ва усули квадратҳои кучактаринро истифода намудаанд” [37]. Қиматҳои устувории

комплексҳо $lg\beta_1$ (свитер-ион) ва $lg\beta_2$ (анион) дар қувваи ионии маҳлул 0,1 мол/л таносубан ба $3,29 \pm 0,04$ ва $5,38 \pm 0,01$ баробар мебошанд. Ададҳои константаҳои устуворӣ тафовутдоранд. Дар асоси он фарзияе пешниҳод шудааст, ки иони $Ag(I)$ бо метионин бо нитроген ва оксиген координатсия шуда хелатҳо ҳосил мекунад. Бо анионҳои метионин нуқра комплекс ҳосил мекунад, ки устувориаш нисбат ба молекулаҳои свитер-ион (бидуни заряд) тақрибан 100 маротиба зиёдтар аст. Барои ҳамин ҳам, пайваستшавии нуқра бо метионин тавассути атомҳои сулфур, нитроген ва эҳтимолан оксиген тахмин карда мешавад.

Комплексҳосилшавии нуқраи(I) бо глитсин дар муҳитҳои обию органикӣ: об-этанол, об-атсетон, об-изопропанол, об-диметилсулфоксид омӯхта шудаанд. “Дар адабиёти илмӣ сохтори комплексҳои нуқраи(I) бо иони глитсинат мавҷуд нест. Муқоисаи константаҳои ҳосилшавии комплексҳои нуқраи(I) бо ионҳои глитсинат, атсетат, аминҳо ва энталпияи раванди ҳосилшавии комплексҳои нуқра бо аммиак, иони глитсинат чунин натиҷаҳо ро нишон додааст. Координатсияи катиони Ag^+ ҳангоми ҳосилшавии моно- ва бис-глитсинатҳо, тавассути атоми нитрогени гурӯҳи амин сурат мегирад. Гурӯҳи карбоксилии лиганд дар комплексҳосилшавӣ иштирок намекунад” [38].

“Бо усули потентсиометрӣ комплексҳосилкунии $Ag(I)$ бо 18 К 6 (краун-эфир) дар ҳудуди ҳароратҳои $15,16 \div 35,16$ °C, омӯхта шудаанд. Тавсифи термодинамикии реаксияҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси $Ag(I)$ муайян карда шудааст. Дар системаи омехташуда ҳамагӣ ду пайвасти координатсионӣ бо як- ва дуто лиганд ҳосил шудааст. Ҳангоми бадастовардани натиҷаҳои таҷрибавӣ муаллифон таҳлили регрессиониро истифода намудаанд” [39].

“Ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо ампинсиллин, оксасиллин, сефазаллин ва сефотоксин бо усулҳои рН-метрӣ ва спектрофотометрӣ тадқиқ шудаанд. Зиёдгаштани рН-и муҳит бавучуд омадани пайвастҳои комплекси таркибашон $[AgL_2]$ -ро метезонад. Натиҷаҳои титронии рН-метрӣ нишон

додаанд, ки дар системаи омӯхташудаи «Ag–beta-лактамай антибиотик» дар муҳити муайяни маҳлули корӣ заррачаҳои таркибашон гуногун ҳосил мешаванд. Дар рН 4,23-5,81 (муҳити турш) комплекси $[AgL]^0$ ва рН-и 8,12-9,52 (дар муҳити ишқорӣ) пайвасти $[AgL_2]^-$ ҳосил мешаванд. Константаҳои устувории комплексҳо ҳисоб шудаанд” [40].

“Комплексҳосилшавии зинагӣ дар системаи нуқра(I) - N,N-этилентиомочевина дар ҳудуди ҳароратҳои 15,16-55,16 °C бо тариқи титронии рН-метрӣ таҳқиқ шудааст. Муайян гаштааст, ки нуқра бо лиганди дар боло зикршуда ба таври зинагӣ таъсири мутақобила менамояд. Ба устувории заррачаҳои комплексӣ ҳарорати муҳит қариб таъсир намерасонад. Аз таносуби параметрҳои концентратсионии заррачаҳои базисии асосӣ таркиби комплексҳои ҳосилшуда вобаста мебошад” [41].

“Комплексҳосилшавии Ag(I) бо лигандҳои: тиомочевина (L-1), фенилтиомочевина (L-2), о-толилтиомочевина (L-3), N-атсетилтиомочевина (L-4) ва 1-фенил-4,5-диоксиимидазолидинтион-2 (L-5) бо тариқи титронии потенсиометри таҳқиқ гаштааст. Дар муҳити об-формаид ва об-диметилсулфоксид, ҳарорати 298 K ва қувваи ионии маҳлулҳои корӣ 0,2 мол/л константаҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда ёфта шудаанд. Муайян гардидааст, ки устувории пайвастаҳои координатсионии нуқра (I) бо ҳосилаҳои тиомочевина дар ҳамаи ҳалқунандаҳои мураккаби омӯхташуда дар қатори $L1 \setminus L2 \setminus L3 > L4 > L5$ кам мешавад” [42].

“Комплексҳосилкунии Ag(I) бо 4-метилпиридин, 2- ва 4-аминопиридинҳо дар муҳитҳои обӣ, обӣ-атсетонӣ, обӣ-этанолӣ ва обӣ-пропанолӣ бо усули потенсиометрӣ омӯхта шудааст. Бузургҳои рKa-и лигандҳои номбаршуда таъин гаштаанд. Ҳангоми илова кардани ҳалқунандаи дорои табиати органикӣ ба об устувории пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо лигандҳои дар боло зикр шуда гуногун тағйир меёбанд. Муайян гашт, ки барои пайвастҳои нуқра бо аминапиридинҳо, дар ҳамаи ҳолатҳо устуворӣ баланд мешавад. Камшавии устуворӣ барои пайвастҳо бо лиганди 4-метилпиридин мушоҳида шудааст” [43].

“Ҳосилшавии комплексҳои Ag(I) бо роданидион ва тиомочевина (L) дар маҳлулҳои диметилсулфоксид (DMCO)-об таҳқиқ шудааст. Мушоҳида гаштааст, ки зиёд шудани концентратсияи DMCO боиси якбора афзудани миқдори молекулаҳои ҳалкунанда дар сфераи дохилии атоми марказии комплексҳосилкунанда мегардад. Функцияи Леден бошад дар ин ҳолат якбора зиёд мегардад. Ба таври миқдорӣ муайян намудани таркиби пайвастиҳои комплекси Ag(I) ва устувории онҳо ғайриимкон мебошад. Ҳангоми то 60 % дар маҳлул мавҷуд будани DMCO пайвастиҳои комплекси таркибашон $[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{1-n}$ ва $[\text{AgL}_n]^+$ ҳосил мешаванд” [44].

“Боҳамтаъсиркунии нитрати нуқра бо аминҳои гетеросиклӣ таҳқиқ гаштааст. Вобастагии устувории комплексҳои нуқра(I) аз миқдори этанол дар маҳлул бо иштироки имидазол, никотинамид ва 3-аминопиридин таъин шудааст. Алоқамандии байни хинолин ва 3-бром-3-аминопиридин дар маҳлулҳои обӣ-этанол тадқиқ гаштааст. Муайян шудааст, ки бо афзоиши миқдори спирти этил дар маҳлул устувории комплексҳои Ag(I) бо имидазол ва 3-аминопиридин баланд мешавад. Дар пайвастиҳои комплекси Ag(I) бо аминҳои боқимонда устуворӣ аз қиматҳои минималӣ мегузарад” [45].

“Дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-спиртӣ ҳосилшавии комплексҳои нуқра (I) бо тиомочевина таҳқиқ шудааст. Муайян гардидааст, ки бо зиёд гаштани миқдори (концентратсияи) спирти метил, этанол ва пропанол устувории пайвастиҳои комплекси Ag(I) бо тиомочевина баланд мешавад. Дар маҳлули ҳамаи ҳалкунандаҳои омӯхташуда нуқра(I) ҳангоми зиёд будани лиганди дар боло зикршуда комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{Thio})_3]^+$ ҳосил мекунад” [46].

“Бо усули калориметрӣ дар фосилаи васеи таркибҳои метанол ва диметилформаид (DMFA) равандҳои ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо этилендиамин омӯхта шудаанд. Ҳосилшавии моно- ва бикомплексҳо дар система дар ҳарорати 25 °C муайян шудааст. Функцияҳои термодинамикӣ бошанд барои реаксияҳои комплексҳосилшавӣ таъин гаштаанд. Таркиби ҳалкунандаи омехта ба равандҳои солватсияи параметрҳои базисии система, инчунин ба хусусиятҳои термодинамикии реаксияҳо таъсири зиёд

мерасонанд. Муайян гардидааст, ки баланд шудани концентратсияи ДМФА дар маҳлул, экзотермикии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Ag(I)$ бо этилендиаминро дар ҳар ду марҳила коҳиш диҳад” [47].

“Аз ҷониби муаллифони кори мазкур дар маҳлулҳои обӣ-спирти изопропил, обӣ-диметилформаид, обӣ-атсетон ва обӣ-диметилсулфоксид константаҳои термодинамикии устувории $Ag(I)$ бо 18К6 (18-краун-6-эфирҳо) таъин гаштаанд. Дар системаи $Ag(I)$ –18К6–ҳалқунандаҳои омехта устувории комплексҳои ҳосилшуда ҳамчун комбинатсияи мувозинатҳои ионӣ пешниҳод шудааст. Ивазшавии молекулаҳои обро дар аквакомплексҳои иони металл бо молекулаҳои ҳалқунанда ва лиганд ба назар гирифта шудаанд” [48].

“Вобастагии таркиб ва устувории комплексҳои $Ag(I)$ бо никотинаид аз таркиби ҳалқунандаи мураккаби об-диметилсулфоксид ва об-этанол тадқиқ гаштааст. Таҷрибаҳо бо усули титркунии потенциометрӣ дар қувваи ионии маҳлул 0,25 мол/л ва ҳарорати 298 К гузаронида шудаанд. Ҳангоми зиёд шудани концентратсияи этанол дар ҳалқунандаи мураккаб устувории комплекси нукра(1) бо никотинаид афзоиш ёфта, бо баланд шудани концентратсияи диметилсулфоксид коҳиш ёфтааст” [49].

“Равандҳои ҳосилшудани комплексҳои $Ag(I)$ бо тиокарбогидразид бо усули потенциометрӣ омӯхта шудааст. Шароитҳои таҷрибавӣ чунинанд: қувваи ионии маҳлули корӣ 0,1 мол/л ($NaNO_3$) ва фосилаи ҳароратӣ 288-328 К мебошад. Дар система ҳосилшавии се комплекси нукра(I) бо тиокарбогидразид мушоҳида гаштааст. Константаҳои умумии ҳосилшудани комплексҳо ҳисоб шудаанд. Устувории зарраҳо бошад бо зиёд шудани ҳарорат коҳиш меёбад. Ворид намудани гурӯҳи NH_2 ба молекулаи тиосемикарбазид боиси афзоиши константаҳои устувории комплексҳои $Ag(I)$ мегардад. Муайян карда шуд, ки лиганд бо атоми нукра(I) тавассути атоми сулфур координатсия мешавад” [50].

“Дар кори мазкур ҳосилшудани комплексҳои $Ag(I)$ бо 2,2'-дипиридил, пиридин ва этилендиамин дар ҳалқунандаи мураккаби метанол-диметилформаид (ДМФА) таъин шудааст. Ҳангоми иваз кардани метанол

бо ДМФА экзотермикии реаксияҳои ҳосилшавӣ барои комплексҳо кам мешавад” [51].

“Барои тадқиқи равандҳои комплексҳосилшавии перхлорати нуқра(I) ва сурб(II) бо стиролбензодитиа-18-краун-6-эфири (L) тариқаҳои спектрофотометрӣ, титронии потенциометрӣ ва РМЯ (дар ядроҳои изотопҳои ^{13}C ва ^1H – миқдори токи электронҳо дошта) дорои битиофен дар муҳити атсетонитрил истифода шудаанд” [52]. Муайян шудааст, ки нуқра(I) вобаста аз параметрҳои концентратсионӣ бо лиганд дар таносуби 1:1 ва 1:2 координатсия мешавад. Барои зарраи комплекси AgL^+ константаи умумии устуворӣ ба $5,11 \pm 0,06$ ва барои AgL_2^+ $9,07 \pm 0,11$ воҳиди логарифмӣ баробаранд.

“Дар адабиёт корҳо оиди таъсири таркиби ҳалқунандаи мураккаб (метанол-диметилформаид ва атсетонитрил-диметилсулфоксид) яъне солвататсияи компонентҳои асосии система ба равандҳои комплексҳосилшавии нуқра(I) бо 18К6 зиёданд. Муаллифон муайян намудаанд, ки қонуниятҳои дар омехтаҳои бинарии ҳалқунандаҳои ғайриобӣ мавҷуда (хусусан аз рӯи устувории комплексҳо ва функцияҳои термодинамикии реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои нуқра(I)) аз вобастагиҳои қаблан муайяншуда зиёд фарқ мекунанд” [53]. Маводи зиёди доруворӣ бо иони нуқра(I) дар адабиёт маълум аст [54-59].

Муайян намудани ҳосияти зиддимикробии комплексҳои ин металл бо лигандҳои органикӣ, хусусан аминокислотаҳо, аз самтҳои афзалиятнок ба шумор рафта, барои омода намудани дорувориҳои васеътаъсири баландсамара, истифода шаванд.

Дар комплексҳои $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ба басомадҳои хоси бандҳои $\text{C}=\text{N}$ баҳодихии гузаронида шудааст, онҳо нисбат ба лиганди $\text{QHS}-\text{N}$ муқоиса кардаанд. Мувофиқи спектрҳои электронӣ бояд басомадҳои дар ҳудуди ~ 300 - 450 нм мушоҳидашавандаро ҷудо кард. Ин натиҷаи таъсири мутақобилаи 3-пентил-3'-тсианобифенил бо атоми комплексҳосилқунандаи $\text{Ag}(I)$ мебошад.

Ин рахҳои фурӯбарӣ вақте пайдо мешаванд, ки дар система интиқол ва гузариши заряди навъи «металл - лиганд» мавҷуд бошад.

Муаллифони кори дигар пайвастаҳои комплекси нукра(I) ва мис(I)-ро бо ҳосилаҳои тиомочевина ҳосил кардаанд. Хусусияти онҳо - мавҷудияти фрагменти пулӣ (мостиковый)-и Z дар молекула мебошад. Маълумотҳои таҳлили рентгеносохторӣ), РМЯ ва спектроскопияи ИС- дар пайвастиҳои координатсионии синтезшудаи Ag(I) бо лиганди трифенилфосфин нишон медиҳанд, ки 1,5-S,S'-хелатҳосилшавии бидентатӣ амалӣ мегардад. Катионҳои Ag(I) дар ихотаи MP_2S_2 , ки сохти тетраэдриро дорад, қарор мегиранд.

Комплексиҳои Ag(I) ва Cu(II) бо кислотаҳои 3-метил-2-(3-метилфенил)-1,2,3-триазол-карбон бо таркиби $[CuL_2(MeOH)]$ ва $[Ag_2L(HL)_2(MeOH)]$ синтез шудаанд. Комплекси дуядроии Ag(I) бо лиганди L-6,7-дигидро-5-оксо-2,3,4-триазоло [3,3-A] пиримидин синтез шудааст. Таркиби он чунин $[Ag_2L_2(NO_3)_2]$ мебошад. Лиганд бо катиони Ag(I) тавассути атомҳои нитрогени ҳалқаи триазолӣ пайваст мешавад.

Комплексиҳои нави Ag(I) ва Cu(II) бо лигандҳои 1,2,3-дитиодиазол ҳосил шудаанд. Бо усулҳои спектроскопияи ИС-, таҳлили рентгенофазавӣ (ТРФ) ва таҳлили элементӣ (ТЭ) хусусиятҳои физико-химиявии онҳо омӯхта шудаанд. Бо усули таҳлили рентгеноструктурӣ (ТРС) муайян гашт, ки металлҳои тадқиқгашта комплексиҳои дорои сохти димерӣ ҳосил мекунанд. Таркиби онҳо чунин: $[Ag_2(H_2L)_2(HL)(PF_6)]$ ва $[Cu_2(L)_2(BF_4)(OH)]$ мебошанд.

“Комплекси Ag(I) бо чунин таркиб $[Ag(1,2-bipy)(C_{14}H_8O_3)] \cdot (C_{14}H_{11}O_3)$ синтез шудааст. Маълумоти кристаллографии он: гурӯҳи фазоии Cc моноклинӣ, $a=27,4088(13)$, $b=10,2898(5)$, $c=12,0025(6)$, $\beta=111,865(4)^\circ$ аст. Дигар нишондиҳандаҳо: $M_r=715,48$, $V=3141,6(3) \text{ \AA}^3$, $D_c=1,514 \text{ г/см}^3$, $Z=4$, $\mu(MoK\alpha)=0,695 \text{ мм}^{-1}$, $F(000)=1457$, қиматҳои ниҳони $R=0,0473$ ва $wR=0,1146$ мебошанд. Дар сфераи дохилии комплекс атоми марказии комплексҳосилкунанда Ag(I) дар координатсияи секунҷавӣ қарор дорад” [59].

Дар химияи координатсионӣ полимерхоро ҳамчун лиганд истифода намудан мумкин аст. Барои нукра комплексҳои $[AgPF_6(Me_4Pyz)_2]$ (I) ва $[AgPF_6(2,3-Pyz)_2]$ (II) ҳосил шудаанд. Сохтори пайвастаи (I) аз занҷирҳои полимерии $Ag(I)$ бо диэтилпиразини таркибаш $[Ag(C_8H_{12}N_2)]^+$ иборат мебошад. Бо усули таҳлили рентгеноструктурӣ (TRC) муайян шудааст, ки шакли сохти занҷирҳо зигзагмонанд, инчунин аз анионҳои октаэдри таркибашон $[PF_6]^-$ иборат аст. Барои катиони нукра(I) полиэдри координатсионии ҳамвор ва секунҷавӣ хос мебошад.

Манзараи комплекси (II), сиклҳои чоркунча аз қабатҳои катионии 2-D дорои чор атоми $Ag(I)$ мебошанд. Атомҳои нукра бо 4 молекулаи диэтилпиразин, муттаҳид мешаванд. Муайян гаштааст, ки полиэдри координатсионии комплексҳосилкунанда дар шакли чоркунҷаи номунтазам гурӯҳбандӣ гаштааст.

Комплекси полимерии нукра бо 2,2-Et₂Pyz-диэтилпиразин бо таркиби $[Ag(CH_3SO_3)(2,2-Et_2Pyz)] \cdot H_2O$ ҳосил шудааст. Анионҳои метансулфонат - $CH_3SO_3^-$ дар полимер бо атомҳои нукра тавассути бандҳои пайваст мешаванд. Масофаи байни атомҳои нукра (Ag-Ag) дар димер ба 5,15 Å баробар аст. Катиони $Ag(I)$ ҳам бо атомҳои O дар $CH_3SO_3^-$ ва ҳам бо нитрогени лиганди 2,2-диэтилпиразин бандҳои донору аксепторӣ ҳосил мекунанду занҷирҳои $[Ag(Et_2Pyz)]^+$ ба вучуд меоянд. Онҳо сутунҳои беохирро ташкил дода, чуфт-чуфт бо ионҳои $CH_3SO_3^-$ муттаҳид мегарданд. Дар полимер молекулаҳои об ва атомҳои оксиген бандҳои гидрогениро ҳосил мекунанд ва тавассути аниони метансулфонат пайваст мешаванд.

Кори мазкур ба ҳосил намудани полимерҳои комплекси рений ва нукра, тадқиқи сохтори онҳо бахшида шудааст. Таркиби комплексҳо зерин мебошад: $[Ag(C_4H_{10}N_2)]ReO_4$ (I) ва $[Ag(C_4H_{10}N_2)]PF_6$ (II) ($C_4H_{10}N_2$ - пиперазин). Комплекси (I) аз занҷирҳои полимерии катионӣ иборат аст. Ду нитрогени пиперазинҳои ҳамсоя (лигандҳо) бо нукра пайваст шуда, кунҷи N-Ag-N=169,3(2)° ҳосил мекунанд. Масофаи $Ag \dots (ReO_4) = 2,172(7) \text{Å}$ ва бандҳои гидрогени N-H...O мавҷуданд. Пайвастаи (II) занҷирҳои

полимерии катионии $[AgL]^+$ ҳосил мекунад, дар маркази инверсия катиони Ag^+ ҷойгир аст. Банди байни нуқра ва нитроген хаттӣ мебошад ($Ag-N=2,172(8)A^\circ$).

“Таркиб ва сохти комплекси нуқра(I) бо триметилендипиперидин омӯхта, ҳосилшавии пайвасти $[AgNO_3(C_{13}H_{26}N_2)]$ нишон дода шудааст. Ду катиони Ag^+ дар комплекс бо ду молекулаи лиганд сиклҳои марказсимметрии ташкил медиҳанд. Катиони $Ag(I)$ бо нитрогени лиганд хаттӣ пайваست мешавад: $Ag(1)-N(1) 2,193(5)$; $Ag(1)-N(2) 2,213(5)A^\circ$, $N(1)Ag(1)N(2) 162,8(2)A^\circ$. Сиклҳо тавассути бандҳои бавучудомада ба тасмаҳо (лентаҳо) муттаҳид мешаванд” [60-63].

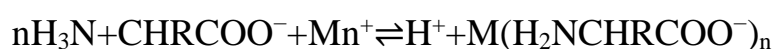
“Шароити оптималии ҳосилнамудани 11 комплекси нави $Ag(I)$ бо 1,2,3-триазолҳо муайян шудааст. Барои ҷудо намудани комплексҳо таъсири мутақобилаи галогенидҳои камҳалшавандаи нуқра бо 1,2,4-триазолтиол-5 зарур аст. Таркиб ва сохти пайвасти комплекси синтезшуда бо усулҳои муносири физикию химиявӣ омӯхта шудаанд. Равандҳои ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо усули титронии потенциометрӣ дар маҳлулҳои обӣ ва ҳалқунандаҳои мураккаби обию органикӣ таҳқиқ шудаанд. Зина ба зина чор комплекс: $[Ag(TT)]^+$; $[Ag(TT)_2]^+$; $[Ag(TT)_3]^+$ ва $[Ag(TT)_4]^+$ ҳосил мешаванд. Устувории комплексҳо бо зиёд шудани консентратсияи ДМФА ва ДМСО дар ҳалқунандаи мураккаб коҳиш меёбад. Дар маҳлулҳои обию спиртӣ, қиматҳои константаи устувории комплексҳо бо афзоиши консентратсияи спирт аз нуқтаи минимум мегузаранд” [64-66].

“Ҳосил шудани комплексҳои нуқра(I) бо 1-формил- ва 1-атсетил-2-тиосемикарбазид, N,N-этилентиомочевина дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул, ҳудуди ҳароратҳои 288,16-328,16 К, дар муҳити об-этанол бо усули потенциометрӣ омӯхта шудааст. Ба атоми комплексҳосилқунанда новобаста аз қувваи ионӣ ва таркиби ҳалқунандаҳои мураккаб, зина ба зина се молекулаи лиганд пайваст гардида, чунин комплексҳо $[AgL(H_2O)_2]NO_3$, $[AgL_2(H_2O)]NO_3$ ва $[AgL_3]NO_3$ бавучуд омадааст. Дар шароитҳои гуногуни таҷрибавӣ константаҳои устувории комплексҳо муайян шудаанд.

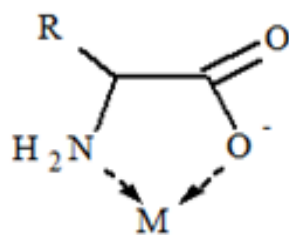
Потенциалҳои термодинамикии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ (ΔH , ΔG ва ΔS) $Ag(I)$ бо усули коэффисиенти ҳароратӣ таъин шудааст. Ҳангоми ворид шудани гурӯҳҳои атсетилӣ ва формилӣ ба молекулаи тиосемикарбазид бузургии константаи устувории комплексҳои $Ag(I)$ мутаносибан константаи умумиро кам мекунад. Натиҷаҳои таҳқиқҳои спектроскопияи ИС ва РМП (резонанси магнитии протонӣ) шаҳодат медиҳанд, ки молекулаҳои лигандҳо бо нукра(I) тавассути атоми сулфур пайваست мешаванд” [67-69].

Комплексҳои металлҳои биогенӣ (мис, никел, кобалт, рух) бо метионин синтез шудаанд. Ҳамаи d - металлҳо бо аминокислотаҳо аз ҷиҳати биологӣ фаъол мебошанд, дар равандҳои гидролиз, катализи оксиду барқароршавӣ, дар ҳосилшавии ферментҳои фаъол (аз ҷама муҳимаш) иштирок мекунад. Шакли катионии аминокислотаҳо бо металлҳо пайваст шуда, бо ҷуфтҳои тақсимнашудаи электронҳои атоми оксигени гурӯҳи карбоксил маҳсулот ҳосил мекунад. Комплексҳои ноустувор ($\lg K < 1$) (солватокомплексҳо) ҳосил мешаванд. Дар муҳитҳои турш ва нейтрал шаклҳои депротондоршуда ва свиттер-ионҳо пайваستاҳои дохиликомплексӣ ҳосил мекунад.

Одатан дар муҳити $pH > 6$ гидролизи катионҳои d-элементҳо сурат мегирад. Аз ин хотир шакли депротондоршудаи аминокислотаҳо дастрас намешавад. Вақте, ки дар координатсия атомҳои N-и гурӯҳи аминӣ иштирокдоранд мувозинат ба тарафи шакли депротондоршуда майл мекунад. Дар ин ҳолат катионҳои металлҳои интиқолий қодиранд гидрогенро берун кунанд:



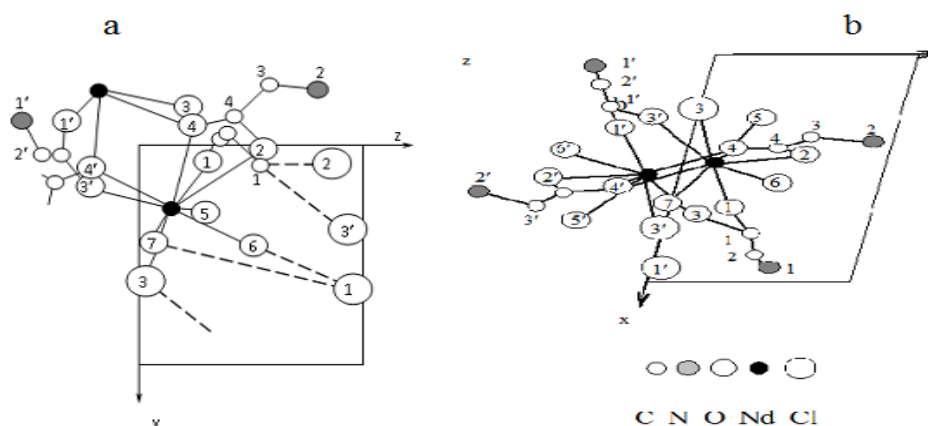
Вақте, ки d - металлҳои интиқолий тавассути атоми оксигени карбоксилӣ ва нитрогени аминогурӯҳи аминокислотаҳо (валин, аланин, глитсин) пайваст мешаванд, комплексҳои сахт ҳосил мекунад. Дар ин маврид хелатҳои панҷаъзо ҳосил мешаванд (рас. 1.2).



Расми 1.2. – Гиреҳи хелатии панҷаъзогӣ

“Тавассути атоми нитроген гурӯҳҳои функционалии аминокислотаҳо метавонанд банди координатсионии бидентатиро ҳосил кунанд ва пайвастиҳои димерӣ, тримерӣ, тетрамерӣ ва дар баъзе ҳолатҳо ҳатто полимерӣ бавучуд оянд” [20, 70-72].

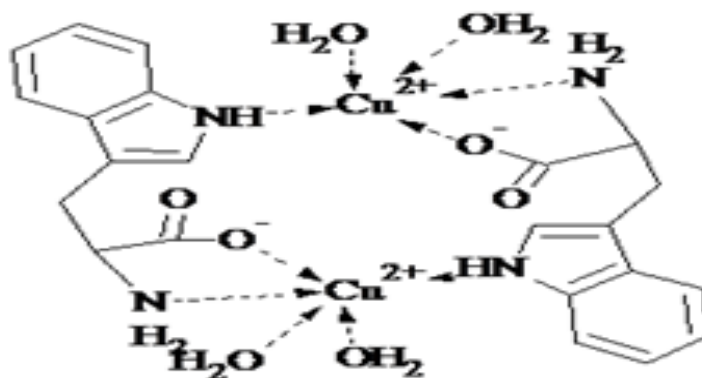
“Усулҳои мавҷуданд, ки ба воситаи онҳо ҳосил намудани пайвастиҳои координатсионии дохиликомплексӣ мумкин аст. Дар муҳити ғайриобӣ-кислотаи аттсетат ва спирти этил, пайвасти дохиликомплексии неодим ҳосил шудааст. Таркибаш чунин мебошад: $\text{LnGly}_3 \times n\text{Sol}$. Дар ин ҷо: $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ва Sol-муҳити органикӣ (кислотаи аттсетат ва спирти этил). Комплекси неодим бо глитсин синтез ва ҷудо шудааст бо таносуби 1:2. Сохтори ин комплекс бо усули таҳлили рентгеноструктурӣ (рас. 1.3) таъин гаштааст” [73, 74].



Расми 1.3. – Сохтори пайвасти комплексии Nd (неодим) бо кислотаи аминокислотаи аттсетат (глитсин) дар таносуби 1:2

Барои ҳамаи биосистемаҳои зинда аминокислотаи ҳаётан зарур, метаболити муҳим - триптофан мебошад. Атоми нитрогени гурӯҳи индолии триптофан бо катионҳои металлҳо умуман бевосита пайвасти намешавад. Қимати константаи диссоциатсияи протон паст ($\text{pK} > 13$) аст. Ҳангоми ҳосил намудани комплексҳои металлҳо, масалан, мис(II), pK -и диссоциатсияи

протони атоми нитрогени индолӣ коҳиш меёбад. Ҳамин тавр, минбаъд он метавонад дар ҳосил намудани комплексо иштирок кунад (рас. 1.4).



Расми 1.4. – Сохтори комплекси электронейтралии мис(II) бо триптофан

Ҳангоми $\text{pH}=2,88$, триптофан бо Cu^{2+} комплекси электронейтрал ҳосил мекунад, таъсири мутақобила бо атоми N-и гурӯҳи индолӣ сурат мегирад. Чунин пайвасти ҳосил мегардад: $[\text{Cu}(\text{Trp})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (рас. 1.4). Дар он гиреҳи координатсионӣ шакли пирамидаи чоркунҷаро мегирад. Табиати банди металл-лиганд дар комплекс «комилан ковалентӣ» мебошад (спектрҳои резонанси парамагнитии электронӣ аз ин шаҳодат медиҳад. Яъне, дар координатсия бо металл атоми нитрогени индолӣ иштирок мекунад.

“Агар таркиби комплекси триптофан бо неодим чунин бошад $\text{Nd}(\text{Trp})_3\text{H}_2\text{O}$ спектрҳои ИС-и он лиганд бидентатӣ буда, координатсияи он ба глитсин монанд мебошад. Дар реаксияҳои комплексошавӣ бо ионҳои металлҳои аминокислотаҳо худро ҳамчун лигандҳои полидентатӣ ва амфотерӣ, вале хеле гуногунранг нишон медиҳанд. Таркиби онҳо аз муҳит ва ҳарорат, тағйирёбандаҳои консентратсионӣ комилан вобаста мебошанд. Лиганд тридентатӣ бошад, банди сиклии координатсионӣ (мостиқовӣ) ҳосил мешавад. Ионҳои «наром»-и аминокислотаҳо бо металлҳои саҳт комплексоҳои панҷаъзогии сикли (глитсинатӣ) ҳосил мекунанд” [20, 75-77].

Комплексоҳои элементҳои нодирӣ заминӣ (ЭНЗ) бо кислотаи аспаригин ва валин асосан омехталигандӣ мебошанд, металлҳои интиқоли бо аминокислотаҳо ва витаминҳо фаъолнокии баланди биологиро зоҳир мекунанд. Ҳамаи онҳо сохти хелатӣ доранд ва ин хос аст. Комплексо дар

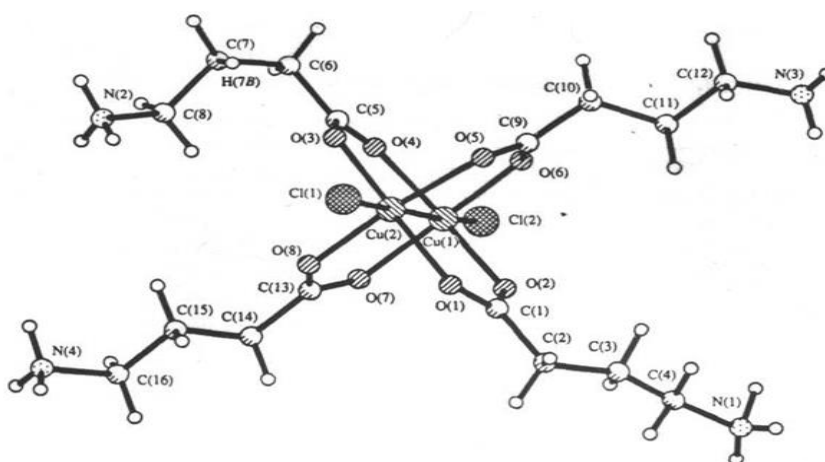
таркиби худ ҳамзамон микроэлементҳо, аминокислота ва витаминҳо дорад. Аз ин ҳисоб фаъолнокии баланди биологиро зоҳир мекунад. Дар ҳолати озод ба онҳо ин хосият хос нест.

“Пайвастаҳои комплекси омехталигандии Co, Mn, Cu, Zn, Fe бо α -аминокислотаҳо, витаминҳои B₂ ва B₃, ҳосил шудаанд. Онҳо чунин таркиб доранд: MBL_nH₂O. Дар формула: M - биометалл; L - лиганди аминокислота; B-лиганди рибофлавин; бузургии n вобаста аз таркиби аминокислота аз ду то се тағйир меёбад. Дар қори мазкур аминокислотаҳои зерин истифода шудаанд: глитсин, метионин, гистидин, фенилаланин, лизин. Ҳамаи комплексҳои синтезшуда дар об бад ҳал шуда чунин ранг доранд: пайвастиҳои оҳан ва манган - сабзтоб-чигарӣ, мис - сиеҳтоб-чигарӣ, рух - норанҷӣ, кобалт – чигарӣ” [78-84]. “Ҳоло намудҳои зиёди маводҳои биофаъл дар асоси комплексҳои металлҳои интиқолий бо аминокислотаҳо ва витаминҳо истеҳсол мешаванд, ки самаранокиашон хело баланд мебошад. Дар асоси комплексҳои дар боло зикр гашта боз биокатализаторҳои дар шароитҳои экстремалӣ (фишор ва ҳароратҳои хело баланд) ҳосил карда мешаванд. Маводҳои дорувории гуногуни бидуни таъсири ҷонибӣ, иловаҳои фаъоли кучак (микродобавки) барои косметология, фармакология, парандапарварӣ ва чорводорӣ низ дар асоси пайвастиҳои комплекси омода мешаванд” [26, 85-87]. “Таҳқиқотҳои илмӣ нишон доданд, ки пайвастиҳои комплекси металлҳои интиқолий бо аминокислотаҳо метавонанд хосиятҳои зиддигипоксикӣ, зиддибактериалӣ, зиддиварам ва нейротропӣ дошта бошанд. Натиҷаҳои қорҳои илмӣ солҳои охир нишон дода истодаанд, ки комплексҳои соилшавии омехталигандӣ ба фаъолнокии биологӣ ва устувори комплексҳо зиёд таъсир мерасонад. Онҳо ба таркиби биохимиявӣ ва морфологияи ҳуни ҳайвонҳо ва парандаҳо ба фаъолнокии функционалӣ, мағзи устухон, омилҳои муқовимати табиӣ (резистентӣ), инчунин ба равандҳои мубодилаи аминокислотагӣ, минералӣ ва сафеда дар организми ҷӯҷаҳои бройлер таъсир мерасонанд” [88-93].

“Бо усули потенциали оксидонии Кларк-Николский равандҳои комплексҳосилшавии оҳани(II) ва оҳани(III) бо глитсин дар маҳлулҳои обӣ бо қувваҳои ионии гуногун тадқиқ шудаанд. Таркиб ва параметрҳои модели барои пайвастиҳои координатсионии ҳосилшуда муайян гашта, бо усули итератсия (наздиқшавии пай дар пай), константаҳои устувории ҳамаи комплексҳо таъин шудаанд” [94-96].

“Рӯҳ дар маҳлули обӣ ва физиологии аминокислотаи (изолейтсин) бо усули титронии рН-метрӣ таҳқиқ шудааст. Муайян гаштааст, ки дар ҳарорати 298 К дар система шаш комплекс ҳосил мешаванд: $[Zn(HL)_2]^{2+}$; $[Zn(HL)]^{2+}$; $[ZnL]^+$; $[Zn(HL)(OH)]^+$; $[Zn(L)(OH)]^0$; $[Zn(L)^2]^0$. Бо усули итератсионии функцияи бавуҷуд омадани комплекс (Беррум) константаҳои ҳосилшавии онҳо ҳисоб карда шудаанд. Иббот шудааст, ки зиёд шудани миқдори лиганд дар сфераи дохилии комплекс ё пайвасти шудани гурӯҳи гидроксил устувории комплексро баланд мекунад” [97, 98].

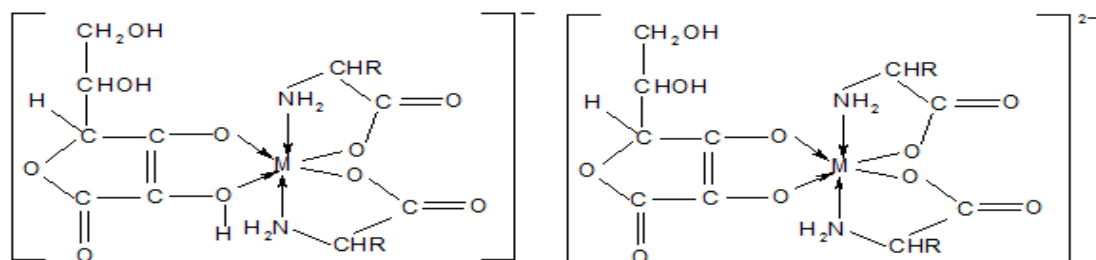
“Комплексҳои мис(II)-ро муаллифони қори мазкур бо кислотаи аминокислотаи глитсин синтез кардаанд. Бо истифодаи таҳлили рентгеноструктурӣ иббот шудааст, ки катионҳои метали мис(II) бо глитсин (рас. 1.5) дар шакли свиттер-ионӣ тавассути гурӯҳи карбоксилӣ пайвасти мешаванд” [99].



Расми 1.5. – Сохтори пайвасти комплекси дуядроги Cu(II) бо кислотаи аминокислотаи глитсин)

Бо аминокислотаҳо: лейтсин, глитсин, аланин ва кислотаи аскорбин ду намуди сохтори пайвастиҳои координатсионии омехталигандии металлҳо

муайян карда шудаанд. Сохтори онҳо бо тариќаи таҳлили рентгеноструктурӣ таъин гашта, дар расми 1.6 оварда шудааст:



Расми 1.6. – Сохтори пайвастиҳои комплекси металлҳо бо лигандҳои аминокислотаҳо ва кислотаи аскарбин

“Аз расм маълум мешавад, ки комплексо гетеросиклӣ буда, сохти мураккаб доранд. Дар кори мазкур хосиятҳои биологии комплексои: оҳан, кобалт, никел, мис ва манган («металлҳои ҳаёт») бо аминокислотаҳо ва витаминҳо таҳқиқ шудаанд. Маълум гардидааст, ки табиати физикию-химиявии атоми марказии комплексоилкунанда ва аминокислотаҳо ба ҷаълонокии зарраҳои комплекси яклигандӣ ва омехталигандӣ таъсири зиёд мерасонанд” [88, 100]. Комплексои Cu^{2+} хеле захинок буда, рушди системаҳои зиндаро бозмедоранд, яъне ингибитор мебошанд. Аммо ҷаълонокии витаминиашон баланд аст.

“Пайвастиҳои координатсионии металлҳои интиқолии аминокислотагӣ, омехталигандӣ бо витаминҳо ба равандҳои мубодила ва маҳсулнокии ҳайвонот таъсири мусбат мерасонанд. Инчунин афзоиши вазни зинда ва ҳифзи саршумори чорворо беҳтар мекунанд” [76-79]. Ба ғайр аз ин, комплексои металлҳои интиқолий сифати гӯшти чӯҷаҳоро беҳтар менамоянд. Чарб кам шуда, миқдори сафедаро зиёд мегардонанд.

“Шароитҳои оптималии ҳосилнамудани комплексои Ge бо кислотаҳои карбон ва аминокислотаҳо $\text{Ge}[\text{OH}]_a [\text{AA}]_b [\text{CA}]_c$ муайян шудаанд. Дар ин ҷо: AA – аланин, валин, глутинин, гистидин, норвалин, лейтсин, норлейтсин, изолейтсин, триптофан, треонин; CA – кислотаҳои дихлоратсетат, атсетат, чавҳар, малон, янтар, фтал, лимӯ, шароб, себ ва шир” [101, 102]. Пайвастиҳои координатсионии синтезшуда дар тиб васеъ истифода мешаванд.

Комплексҳои нуқра(I) дар маҳлулҳои обии аминокислота (об-глутсин) омӯхта шуда, муайян гардидааст, ки ҳангоми истифодаи ҳалқунандаҳои омехта, раванди аз нав солвататсияи лиганд нақши махсус мебозад. Устувории комплексҳо ва параметрҳои термодинамикии равандҳо ба таври куллӣ тағйир меёбанд.

“Ҳамаи гуфтаҳои боло ба тавсифи миқдории реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Ag(I) дар маҳлулҳои лигандҳои органикӣ дахл доранд. Дар айни замон, маълумот дар бораи параметрҳои асосии пайвастиҳои комплексӣ, ки дар шакли саҳт ба даст оварда шудаанд, аҳамияти зиёд надоранд” [63, 64, 103].

1.4. Устувории пайвастиҳои комплекси d – металлҳои интиқоли бо лигандҳои органикӣ дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ

“Таҳлили адабиёти гузаронидаи мо нишон дод, ки маълумот дар бораи тавсифи миқдории комплексҳосилшавии Ag(I) бо лигандҳои органикӣ дар аксари ҳолатҳо бо усули потенциометрӣ ба даст оварда шудааст. Чунончи, дар кори [65, 104] дар фосилаи ҳарорати 15-35 °C бо усули потенциометрӣ хусусиятҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо краун-эфирҳои 18К6 муайян карда шудаанд. Имконияти истифодаи таҳлили регрессионӣ барои коркарди маълумоти таҷрибавӣ бо назардошти таъсири мутақобилаи ҳарорат ба ҳиссаҳои энталпиявӣ ва энтропиявӣ дар энергияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавӣ нишон дода шудааст”.

“Муаллифони кори [68] таъсири мутақобилаи Ag(I)-ро бо N,N'-этилентиомочевина дар ҳарорати 15-55 °C тадқиқ намудаанд. Дар асоси тадқиқотҳои гузаронидашуда нишон дода шудааст, ки Ag(I) бо N,N'-этилентиомочевина ба комплексҳосилшавии зинагӣ дохил мешавад. Муқаррар гардид, ки тағйирёбии ҳарорат ба устувории комплексҳои дар маҳлул ҳосилшаванда кам таъсир мерасонад”. “Дар кори [67, 105] тадқиқоти спектрофотометрӣ ва рН-метрии комплексҳосилшавии нуқра(I) бо ампитсиллин, оксатсиллин, тсефазаллин, тсефотоксин ва пиридин гузаронида

шудааст. Соҳаҳои рН-и ҳосилшавӣ ва мавҷудияти комплексҳо дар концентратсияҳои додашудаи нукра(I) ва лиганд, инчунин таркиби молии онҳо муайян карда шудаанд. Бартарии ҳосилшавии комплексҳои $[AgL_2]^-$ ҳангоми тағйирёбии рН-и муҳит нишон дода шудааст. Константаҳои устувории комплексҳо ҳисоб карда шуданд. Бинобар маълумоти усули рН-метрӣ муайян карда шуд, ки дар системаи нукра(I)–антибиотики β -лактамӣ вобаста аз рН-и маҳлул комплексҳои таркибашон зерин ҳосил мешаванд: AgL дар рН 4,2–5,8 ва $[AgL_2]^-$ дар рН 8,1–9,5”.

“Муаллифони кори [106, 107] бо усули потенциометрӣ комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо пиридин, 4-метилпиридин, 2-амино, 4-аминопиридинҳо ва этаноламин дар маҳлулҳои обӣ, обӣ-этанолӣ, обӣ-пропанолӣ ва обӣ-атсетонӣ омӯхтаанд. Дар ҳамин маҳлулҳо қиматҳои рКа-и лигандҳо муайян карда шудаанд. Нишон дода шудааст, ки ҳангоми ба обилова кардани ҳалқунандаи органикӣ устувории комплексҳои $Ag(I)$ бо ин лигандҳо ба таври гуногун тағйир меёбад. Барои пайвастҳо бо 4-метилпиридин коҳиши устуворӣ ва барои пайвастҳо бо аминапиридинҳо дар ҳамаи ҳолатҳо афзоиши устуворӣ мушоҳида мешавад”.

“Муаллифони кори [108-111] комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо тиомочевина (L_1), фенилтиомочевина (L_2), о-толилтиомочевина (L_3), N-атсетилтиомочевина (L_4) ва 1-фенил-4,5-диоксиимидазолидинтион-2 (L_5) бо усули потенциометрӣ тадқиқ намуда, константаҳои устувории ин пайвастагиҳои комплексиرو дар маҳлулҳои обӣ-диметилсулфоксидӣ ва обӣ-формамидӣ дар ҳарорати 298 К ва қувваи ионии 0,2 мол/л муайян кардаанд. Муқаррар гардид, ки барои ҳамаи омехтаҳои ҳалқунандаҳо устувории комплексҳои $Ag(I)$ бо ҳосилаҳои тиомочевина дар қатори зерин коҳиш меёбад: $L_1 \sim L_2 \sim L_3 > L_4 > L_5$ ”.

“Муаллифони кори [112-114] комплексҳосилшавии нитрати нукраро бо аминҳои гетеросиклӣ омӯхтаанд. Вобастагии байни миқдори этанол дар маҳлул ва устувории комплексҳои нукра(I) бо имидазол, 3-аминопиридин, никотинамид, 5-бром-2-аминопиридин ва хинолин дар маҳлулҳои обӣ-

этанолӣ нишон дода шудааст. Муайян карда шуд, ки устувории комплексҳои нукра(I) бо имидазол ва 3-аминопиридин бо зиёд шудани концентратсияи этанол дар маҳлул афзоиш меёбад, вале устувории комплексҳои нукра(I) бо аминҳои дигар аз нуктаи минимум мегузарад”.

“Дар кори [44, 115] комплексҳосилшавии нукра(I) бо тиомочевина (L) ва иони роданид дар маҳлулҳои обӣ-диметилсулфоксидӣ тадқиқ шудааст. Нишон дода шудааст, ки дар концентратсияҳои баланди диметилсулфоксид миқдори молекулаҳои ҳалқунанда дар соҳаи координатсионии иони нукра якбора зиёд шуда, функсияи Леден якбора меафзояд, ки бинобар ин муайян кардани миқдории таркиб ва устувории комплексҳои баландкоординатсионии нукра ғайриимкон мегардад”. Муайян карда шуд, ки дар маҳлулҳои обию диметилсулфоксидӣ, ки то 60% диметилсулфоксид доранд, мисли маҳлули обӣ, комплексҳои таркибашон $[Ag(SCN)_n]^{1-n}$ ва $[AgL_n]^+$ ҳосил мешаванд, ки дар ин ҷо $n=2,3,4$ аст. Дар соҳаи аз нав солватсияшавии шадид (>60% диметилсулфоксид) комплекси $[AgL_4]^+$ нест мешавад. Таъсири диметилсулфоксид ба устувории комплексҳои роданидӣ бо хусусияти ионии лиганд шарҳ дода мешавад. Концентратсияҳои ками диметилсулфоксид ба таркиб ва устувории комплексҳои тиомочевинии нукра суғат таъсир мерасонанд. Дар соҳаи аз нав солватсияшавии (>60%) диметилсулфоксид, каме коҳиш ёфтани устувории комплексҳои тиомочевинии нукра(I) мушоҳида мешавад.

Комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо тиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-спиртӣ муаллифони кори [111] тадқиқ кардаанд. Нишон дода шудааст, ки бо афзоиши концентратсияи метанол, этанол ва пропанол дар маҳлул, константаи устувории пайвастҳои комплекси нукра(I) бо тиомочевина афзоиш меёбад. Муқаррар гардид, ки нукра(I) бо тиомочевина ҳангоми зиёд будани он дар маҳлул дар ҳамаи ҳалқунандаҳои омӯхташуда комплекси $Ag(Thio)_3^+$ ҳосил мекунад. “Дар кори [116] бо усули потенциометрӣ комплексҳосилшавии нукра(I) бо моноэтаноламин (МЭА) дар об, метанол ва этанол омӯхта шуд. Таркиби комплексҳо муайян ва константаҳои устувории

онҳо ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шуд, ки дар маҳлули обӣ комплексҳои таркибашон $[Ag(MЭA)]^+$ ва $[Ag(MЭA)_2]^+$ ҳосил мешаванд, вале комплекси таркибаш $[Ag(MЭA)_3]^+$ ташаккул намеёбад”. “Аммо, муаллифони кори [107] дар ҳалқунандаи ғайриобӣ пайвасти комплекси таркибаш $[Ag(MЭA)_3]^+$ -ро ошкор намуданд. Нишон дода шудааст, ки таъсири ҳалқунандаи органикӣ дар афзоиши константаи устуворӣ ва дар ҳосилшавии комплексҳо бо координатсияи баланди лиганд зоҳир мегардад. Дар комплексҳои дорой як ва ду молекулаи координатсияшудаи моноэтанолламин, константаи устуворӣ дар метанол ва этанол якхела аст, вале онҳо нисбат ба об ба андозаи як тартиб (даҳ маротиба) зиёдтаранд”.

“Муаллифони кори [70, 117] бо усули потенциометрӣ комплексҳосилшавии $Cu(I)$ ва $Ag(I)$ -ро бо диизопропил-, диизоамил-, гептилизопропил-, октилбутил-, десилэтилсулфидҳо ва 2-сиклогексилтиометил-1-фенил-1-пропанон дар атсетон ва атсетонитрил тадқиқ намудаанд. Нишон дода шуд, ки нукра(I) бо лигандҳои зикршуда нисбат ба мис(I) комплексҳои устувортар ҳосил мекунад”. “Муаллифони кори [72, 118-120] комплексҳосилшавии мис(II), рух(II) ва нукра(I)-ро бо баъзе аминокислотаҳо тадқиқ намуданд. Бо усули потенциометрӣ дар маҳлулҳои обӣ константаҳои ионизатсияи кислотаи аспаригин, метионин, глитсин ва константаҳои устувории комплексҳои ин аминокислотаҳо бо нукра(I) муайян карда шуданд. Муқаррар гардид, ки дар фосилаи консентратсияи аминокислотаҳо ($1 \cdot 10^{-2}$ мол/л) ва нукра(I) ($5 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ мол/л) комплексҳои AgL ва AgL_2 ҳосил мешаванд. Муаллифони кори [121] раванди комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо моноэтанолламин бо усулҳои рН-потенциометрӣ ва потенциометрӣ омӯхтаанд. Константаҳои устувории комплексҳои моноэтанолламинии нукра(I) ба $lgK_1=3,15$ ва $lgK_2=3,50$ баробар шуданд”.

“Муаллифони кори [59] бо истифода аз усулҳои титркунии потенциометрӣ ва калориметрия, константаҳои устуворӣ ва эффектҳои гармидиҳии (тепловые эффекты) реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои

нукра(I)-ро бо 2,2'-дипиридил дар маҳлулҳои обӣ-атсетонӣ дар ҳарорати 298,15 К муайян карданд. Муқаррар гардид, ки бо зиёд шудани концентратсияи атсетон дар маҳлул устувории моно- ва бикомплексиҳои нукра(I) бо 2,2'-дипиридил каме афзоиш меёбад. Нишон дода шудааст, ки таркиби ҳалқунандаи обӣ-атсетонӣ ба тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии реаксияи комплексошавии зинагии нукра(I) бо 2,2'-дипиридил таъсир мерасонад”. “Дар кори [116] нишон дода шудааст, ки моноэтанолламин бо нукра(I) дар маҳлулҳои обӣ-спиртӣ се зарраи комплексӣ ҳосил мекунад, вале триэтанолламин танҳо дар фосилаи аз оби тоза то концентратсияи 40%-и спирт се комплекс ҳосил карда, дар концентратсияи спирт аз 40% то 95% ду комплекс ҳосил мекунад”.

“Дар кори [122] комплексошавии AgNO_3 ва $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ бо гексаметилентетрамин дар маҳлулҳои обӣ, обӣ-этанолӣ ва обӣ-атсетонӣ, ки 25, 50 ва 75 фоизи ҳаҷми ҳалқунандаи органикӣ доранд, тадқиқ шудааст”. “Барои муайян кардани таркиб ва устувории пайвастиҳои комплексиҳои ҳосилшаванда усули Леден истифода шудааст. Бо усули калориметрӣ функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии моно- ва бикомплексиҳои нукра(I) бо этилендиамин дар фосилаи васеи таркибҳои ҳалқунандаҳои метанол-диметилформаидӣ дар ҳарорати 25 °C ҳисоб карда шудаанд” [47]. Таъсири таркиби ҳалқунандаи омехта ба хусусиятҳои термодинамикии реаксияҳои комплексошавӣ ва солвататсияи реагентҳо баррасӣ шудааст. Нишон дода шудааст, ки бо зиёд шудани концентратсияи ДМФА дар маҳлул, экзотермикии реаксияи комплексошавии нукра(I) бо этилендиамин дар ҳар ду марҳила коҳиш меёбад.

“Муаллифони кори [52, 53] константаҳои термодинамикии устувории нукра(I)-ро бо 18-краун-6-эфир (18К6) дар маҳлулҳои омехтаи оби спирти изопропил, атсетон, диметилсулфоксид ва диметилформаид муайян кардаанд. Устувории комплексиҳои нукра(I) бо 18К6 дар маҳлулҳои омехтаи дорои таркибҳои гуногунро метавон ҳамчун комбинатсияи чанд мувозинат пешниҳод кард, ки ивазшавии молекулаҳои обро дар қабати гидратии иони

металл бо лиганд ва молекулаҳои ҳалқунанда ба назар мегиранд. Дар кори [43] константаҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра(I) бо пиридин (Py) дар пропиленкарбонат бо усули потенциометрӣ муайян карда шудаанд”.

“Муаллифони кори [123] каме мустақам шудани робитаҳои Ag^+-SCN^- ва Ag^+-Thio -ро дар комплексҳои омехта нисбат ба комплексҳои инфиродӣ мушоҳида карданд. Масъалаи вобаста ба ивазшавии мутақобилаи SCN^- ва тиомочевина дар комплексҳои омехта дар асоси бузургии константаҳои устуворӣ баррасӣ мешавад”. “Дар кори [124] мувозинати ҳосилшавии комплексҳои тиомочевинии нукра(I) омӯхта шудааст. Шумораи ниҳои молекулаҳои тиомочевина, ки бо иони $Ag(I)$ пайваст шудааст, аз вобастагии $lgC_{Ag/[Ag^+]}$ нисбат ба $-lg[Thio]$ дарёфт карда шуд. Нишон дода шудааст, ки дар ин система комплексҳои $[Ag(Thio)]^+$ ва $[Ag(Thio)_2]^+$ ҳосил мешаванд. Муайян гардид, ки тағйирёбии қувваи ионии маҳлул ба устувории комплексҳои тиомочевинии $Ag(I)$ кам таъсир мерасонад”. “Дар кори [125] дар бораи таъсири таркиби маҳлули обию атсетонитрилӣ ба устувории комплексҳои нукра(I) бо 2,2'-дипиридил хабар дода мешавад”.

“Бо усули потенциометрӣ таъсири таркиби маҳлули обӣ-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ ба таркиб ва устувории комплексҳои нукра(I) бо никотинамид дар қувваи ионии 0,25 мол/л ва ҳарорати 298 К омӯхта шудааст” [49, 126]. Муайян гардидаст, ки ҳангоми баланд шудани консентратсияи этанол дар ҳалқунандаи омехта, афзоиши устувории комплекси нукра(I) бо никотинамид мушоҳида мешавад. Бо зиёд шудани консентратсияи диметилсулфоксид устувории комплекси тадқиқшаванда коҳиш меёбад. Ҳамин тариқ, маълумот дар бораи тағйирёбии ҳолати солватии иони марказӣ дар маҳлулҳои обӣ, этанол ва диметилсулфоксид бо тағйирёбии устувории комплексҳои нукра бо никотинамидҳо дар ин муҳитҳо мувофиқат мекунанд (коррелятсия доранд). “Муаллифони кори [127, 128] комплексҳои ҳосилшавии $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ -ро бо асосҳои Шифф (навъи $R-CH=N-CH_2-CH_2-N=CH-R$) омӯхта, ҳосилшавии комплексҳои $[MeL]^+$ ва $[MeL_2]^+$ -ро нишон додаанд”.

“Муаллифони кори [128, 129] бо усули кинетикӣ мувозинатро дар системаи Ag(I) -атсетонитрил тадқиқ намудаанд. Муқаррар гардидааст, ки дар ин система пайвасти комплекси AgCH_3CN^+ ҳосил мешавад ва устувории он муайян карда шудааст. Қимати константаи устувории β_1 -и ин комплекс дар ҳарорати $40\text{ }^\circ\text{C}$ ба $7,7\pm 0,6$ воҳиди логарифмӣ баробар аст. Бо усули ҳалшавандагӣ низ ҳосилшавии комплекси нукра(I) бо атсетонитрил, ки ба таркиби AgCH_3CN^+ мувофиқат мекунад, тасдиқ карда шудааст”.

“Муаллифони кори [51, 129] комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо 2,2'-дипиридил, пиридин ва этилендиамин дар ҳалқунандаи омехтаи метанол-ДМФА тадқиқ намудаанд. Муайян гардид, ки ҳангоми гузариш аз метанол ба ДМФА экзотермикии реаксияи ҳосилшавии ҳамаи комплексҳо кам мешавад”.

“Дар асоси усули потенциометрӣ ва экстраксия муаллифони кори [119, 130] системаҳои $[\text{Ag}(\text{Thio})_2\text{SO}_4]\text{-Thio-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ва $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Thio-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -ро тадқиқ намуданд. Шумораи ниҳонии молекулаҳои тиомочевина, ки аз ҷониби нукра(I) ҳамроҳ карда мешаванд, аз вобастагии $\lg\Phi=f(\lg[\text{Thio}])$ ёфт шуданд”. Нишон дода шудааст, ки дар ин система коэффисиенти кунҷии хати рост ба 0,177 баробар аст. Аз ин маълумотҳо метавон интизор шуд, ки нукра(I) дар маҳлул асосан дар шакли пайвасти комплекси $[\text{Ag}(\text{L})_3]^+$ мавҷуд аст. Константаи ҳосилшавии ин комплекс дар ҳарорати $25\text{ }^\circ\text{C}$ ва қувваи ионии 0,1 мол/л тақрибан ба 13 воҳиди логарифмӣ баробар аст.

“Муаллифони кори [50, 131] бо усули титронидани потенциометрӣ раванди комплексҳосилшавии нукра(I)-ро бо тиокарбогидразид дар маҳлули обӣ бо қувваи ионии 0,1 мол/л NaNO_3 дар ҳарорати 288-328 К тадқиқ намудаанд”. Муайян гардидааст, ки нукра(I) бо тиокарбогидразид се зарраи комплексӣ ҳосил мекунад. Константаҳои умумии ҳосилшавии комплексҳо муайян карда шуда, дар Ҷ гардидааст, устувории онҳо бо баланд шудани ҳарорат коҳиш меёбад. Нишон дода шудааст, ки ворид намудани гурӯҳи NH_2 ба молекулаи тиосемикарбазид боиси афзоиши константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) мегардад. Муқоисаи хусусияти комплексҳосилшавии нукра(I) бо тиосемикарбазид ва тиокарбогидразид нишон медиҳад, ки

нукра(I) бо ҳар ду лиганд дар маҳлул се зарраи комплексӣ ҳосил мекунад, ки устувории онҳо ҳангоми гузариш аз тиосемикарбазид (TCS) ба тиокарбогидразид (TCZ) зиёд мешавад. Масалан, агар константаи умумии устувории $Ig\beta_3$ барои комплекси $Ag(TCS)_3^+$ ба 12,76 воҳиди логарифмӣ баробар бошад, пас барои $Ag(TCZ)_3^+$ он ба 13,87 воҳиди логарифмӣ баробар аст. Ин далели таҷрибавӣ метавонад бо афзоиши зичии электронӣ дар атоми сулфур ҳангоми ворид намудани гурӯҳи NH_2 ба молекулаи тиосемикарбазид вобаста бошад. Наздикии қиматҳои адабии константаҳои устувории комплексҳои зикршуда аз пайвасти координатсияи ҳар ду лиганд бо нукра(I) тавассути атоми сулфур шаҳодат медиҳад.

“Дар кори [107, 120] комплексҳосилшавии нукра(I) бо иони глитсинат дар ҳалқунандаҳои омехтаи обию органикӣ тадқиқ шудааст. Муқаррар гардидааст, ки барои реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо иони глитсинат дар ҳалқунандаҳои омехта, аз нав солватсияшавии лиганд дар тағйирёбии устувории пайвастагиҳои комплексӣ ва хусусиятҳои термодинамикии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ нақши ҳалқунанда калон аст”.

“Раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо моноэтанолламин, 2-этил- ва 2-диэтиламиноэтанол бо усулҳои ҳалшавандагӣ ва потенциометрия аз ҷониби муаллифони кори [132] омӯхта шудааст”. Қиматҳои константаҳои ноустувории комплексҳо ёфт шуданд, ки мувофиқи онҳо устувории комплексҳо дар қатори зерин коҳиш меёбад: моноэтанолламин, 2-этил- ва 2-диэтиламиноэтанол. “Муаллифони кори [38] бо усули титронидани потенциометрӣ ва калориметрӣ комплексҳосилшавии $AgNO_3$ -ро бо 1,10-дифтало-4,7,13,16-тетраоксосиклооктадекан (ДТТО18К6) дар маҳлули обӣ омӯхтанд. Нишон дода шудааст, ки $AgNO_3$ бо (ДТТО18К6) дар маҳлули обӣ дар ҳарорати 25 °C комплексҳои таркибашон 1:1 ва 1:2 ҳосил мекунад. Параметрҳои термодинамикии ҳосилшавии ин комплексҳо дар маҳлулҳо ҳисоб карда шудаанд”.

“Муаллифони кори [133] бо усули потенциометрӣ комплексҳосилшавии Ag(I) -ро бо тиомочевина, фенилтиомочевина ва N -атсетилтиомочевина дар маҳлулҳои обию диметилформамидӣ (ДМФА) дар ҳарорати $15\text{ }^\circ\text{C}$ ва қувваи ионии $0,2\text{ мол/л}$ тадқиқ намудаанд. Константаҳои устувории комплексҳои мувофиқи нукра(I) дар омехтаҳои омӯхташудаи ҳалқунандаҳо ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шудааст, ки константаҳои умумии устувории комплексҳои нукра(I) бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он бо афзоиши консентратсияи ДМФА зиёд мешаванд”.

“Муаллифони кори [52, 134] комплексҳосилшавии перхлорати нукра(I) ва сурб(II)-ро бо стирилбензодитиа-18-краун-6-эфири (L) дорои битиофен дар атсетонитрил бо истифода аз усулҳои титркунии спектрофотометрӣ, потенциометрия ва спектроскопияи РМЯ дар ядроҳои ^{13}C ва ^1H омӯхтаанд. Нишон дода шудааст, ки сурб бо L комплекси таркибаш 1:1 ҳосил мекунад, вале нукра(I) бо лиганд дар таносуби 1:1 ва 1:2 пайваст мешавад. Қиматҳои константаҳои устувории ин комплексҳо ёфт шудандааст. Муқаррар гардид, ки константаи умумии устувории комплекси AgL^+ ба $5,10 \pm 0,08$ воҳиди логарифмӣ ва барои AgL_2^+ он ба $9,08 \pm 0,12$ воҳиди логарифмӣ баробар аст”.

“Дар кори [53, 135] дар бораи таъсири таркиби ҳалқунандаҳои метанол-диметилформамидӣ ва атсетонитрил-диметилсулфоксидӣ ба термодинамикаи реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 18К6 ва солватсияи реагентҳо хабар дода мешавад. Нишон дода шудааст, ки қонуниятҳои тағйирёбии термодинамика ва функцияҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра(I) дар омехтаҳои бинарии ҳалқунандаҳои ғайриобӣ аз системаҳои обию органикии қаблан муайяншуда ба таври назаррас фарқ мекунанд”.

1.5. Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ бо усулҳои гуногун

Бо усули калориметрӣ гармии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои L-аланин бо нитрати мис(II) дар ҳароратҳои $288,15$, $298,15$ ва $308,15\text{ K}$ ва қувваҳои ионии $0,25$, $0,50$ ва $0,75\text{ мол/л}$ дар заминаи KNO_3 муайян карда шуданд. Барои ворид намудани ислоҳҳои зарурӣ, гармии маҳлулшавии

нитрати мис дар маҳлулҳои электролити заминавӣ ҳисоб карда шуд. Тавсифоти стандартии термодинамикии равандҳои комплексиҳосилкунӣ муайян гардиданд. Таъсири қувваи ионӣ ба эффектҳои гармии реаксияҳо дар системаи L-аланин ва ионҳои мис(II) омӯхта шуд.

“Дар асоси гармии ҳалшавии L-аланин дар об ва маҳлулҳои оби ишқорӣ, энталпияҳои стандартии ҳосилшавии L-аланин ва маҳсулоти диссоциатсияи он, инчунин энталпияҳои стандартии ҳосилшавии зарраҳои комплекси $CuAla^+$ ва $CuAla_2$ ҳисоб карда шуданд” [79, 91].

Бисёр пайвастиҳои комплексӣ, аз қабилҳои гемоглобин, хлорофилл, ферментҳо ва витаминҳо дар биохимия нақши калидӣ мебаранд. Дар қори мазкур термодинамикаи реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси L-аланин бо «элементи ҳаёт» - иони мис(II) шудааст. Мис вазифаи муҳими ҳифзи организмро аз равандҳои оксидантӣ иҷро мекунад.

Ҳисобҳо нишон доданд, ки қиматҳои эҳтимолии константаҳои термодинамикии устуворӣ дар ҳарорати 298,15 К чунинанд:

$$\lg\beta_{10}=8,65\pm 0,08 \text{ ва } \lg\beta_{20}=15,72\pm 0,09$$

Ин қиматҳо ба қиматҳои муайяни қувваи ионӣ мувофиқи муодилаи зерин гузаронида шуданд:

$$\lg\beta_c=\lg\beta_0+1+1,6\cdot I\Delta z^2\cdot A\cdot I+b\cdot I \quad (1)$$

Дар ин ҷо:

β_c ва β_0 - константаҳои концентратсионӣ ва термодинамикии устуворӣ;

Δz^2 - фарқияти квадрати заряди маҳсулоти реаксия ва моддаҳои аввалия;

A - доимии қонуни Дебай (0,5107 дар 25 °C);

I - қувваи ионии маҳлул.

“Дар қор муайянкунии мустақими калориметрии эффектҳои гармии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ L-аланин бо иони мис(II) дар шароитҳои дар боло зикршуда, инчунин ҳисоби тавсифоти стандартии термодинамикии реаксияҳои омӯхташаванда гузаронида шудааст. Барои таҷриба L-аланини кристаллӣ ва КОН-и навъи «х.ч.» (аз ҷиҳати химиявӣ пок) истифода шуданд. Маҳлули $Cu(NO_3)_2$ бо концентратсияи 0,8574 мол/кг маҳлул аз нитрати миси

навъи «ч.д.а.» (пок барои таҳлил), ки қаблан аз нав кристаллизатсия шуда буд, омода гардид; концентратсияи маҳлул бо усули йодометрӣ муайян карда шуд» [71, 79, 99, 136].

Барои интихоби шароити оптималии таҷриба бо ёрии барномаи компютери «RRSU», диаграммаҳои мувозинатӣ барои таносубҳои металл лиганд 1:1, 1:2 ва 1:5 сохта шуданд.

№	Муодилаҳои ҳосилшавии комплексҳо
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{Ala}^- \leftrightarrow \text{CuAla}^+$
2	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ala}^- \leftrightarrow \text{CuAla}_2$
3	$\text{H}^+ + \text{Ala}^- \leftrightarrow \text{HAla}^\pm$
4	$2\text{H}^+ + \text{Ala}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{Ala}^+$
5	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
6	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$

Таносуби ҷузъҳои (компонентҳои) система барои интихоби шароитҳои оптимизатсия карда шудаанд, ки дар онҳо ҳосилнокии зарраҳои комплекси мувофиқ максималӣ ва ҳиссаи равандҳои иловагӣ (побочный) минималӣ бошад. Эффеќтҳои гармии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои таркибашон CuAla^+ ва CuAla_2 тавассути ҳалли системаи ду муодила бо ду номаълум ҳисоб карда шуданд:

$$\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1 = \alpha_1[\text{CuAla}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}^+) + \alpha_1[\text{CuAla}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}_2) + \alpha_1[\text{HL}]\Delta_{\text{ass}}H + \alpha_1[\text{OH}^-]\Delta_{\text{Hw}} + \alpha_1[\text{CuOH}^+]\Delta_{\text{H}}\text{CuOH}^+ \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2 = \alpha_2[\text{CuAla}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}^+) + \alpha_2[\text{CuAla}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}_2) + \alpha_2[\text{HL}]\Delta_{\text{ass}}H + \alpha_2[\text{OH}^-]\Delta_{\text{Hw}} + \alpha_2[\text{CuOH}^+]\Delta_{\text{H}}\text{CuOH}^+ \quad (3)$$

Дар ин ҷо:

- $\Delta_{\text{mix}}H$ - эффеќти гармии (кҶ/мол) омехтакунии маҳлули L-аланин бо маҳлули нитрати мис(II) ҳангоми таносубҳои металл лиганд 1:1, 1:2 ва 1:5;
- $\Delta_{\text{dil}}H$ - эффеќти гармии (кҶ/мол) маҳлулшавии (разбавление) маҳлули нитрати мис(II) дар маҳлули электролити заминавӣ;
- $\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}^+)$ ва $\Delta_{\text{comp}}H(\text{CuAla}_2)$ - эффеќтҳои гармии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои CuAla^+ ва CuAla_2 мувофиқан;

- Δ_{assH} - эффекти гармии пайвастандари протон ба аниони аминокислотаи L^- ;

- ΔH_w - эффекти гармии ҳосилшавии об аз ионҳои H^+ ва OH^- ;

- ΔH_{CuOH^+} - эффекти гармии ҳосилшавии зарраи CuOH^+ .

Тавре ки аз чадв. 1.1 бармеояд, бо зиёд шудани консентратсияи электролити заминавӣ, экзотермикии равандҳои ҳосилшавии комплексҳои L-аланин бо мис(II) меафзояд. Баръакси ин, бо баланд шудани ҳарорат, эффектҳои гармии реаксияҳои комплексӣ ҳосилкунӣ аз рӯйи қимати мутлақ кам мешаванд. Тағйирёбии энталпия дар раванди ҳосилшавии комплексҳои таркибашон CuAla^+ ва CuAla_2 дар ҳароратҳои 288,15; 298,15 ва 308,15 К дар маҳлули стандартӣ ва маҳлулҳои намакини мухталиф дар қори мазкур бори аввал ба даст оварда шудаанд.

Чадвали 1.1. – Тағйироти термодинамикии реаксияҳои (1) ва (2) бо L-аланин дар ҳарорати 298,15 К ва қиматҳои мухталифи қувваи ионӣ

№	I	$\lg\beta_n$	$-\Delta G\beta_n$, кҶ/мол	$-\Delta H\beta_n$, кҶ/мол	$-\Delta S\beta_n$, Ҷ/(мол·К)
Реаксия (1)					
1	0,00	8,65±0,08	49,30±0,46	20,70±0,32	103,73±1,6
2	0,25	8,07±0,08	48,24±0,46	22,10±0,25	89,61±1,6
3	0,50	8,03±0,08	46,00±0,46	23,77±0,27	83,78±1,6
4	0,75	8,00±0,08	45,60±0,46	25,04±0,27	78,98±1,6
Реаксия (2)					
1	0,00	15,72±0,09	89,60±0,51	50,30±0,38	144,9±1,7
2	0,25	14,85±0,09	84,64±0,51	52,86±0,36	121,6±1,8
3	0,50	14,79±0,09	84,30±0,51	55,49±0,33	112,8±1,7
4	0,75	14,74±0,09	84,02±0,51	58,02±0,34	106,4±1,7

Эффектҳои гармии реаксияҳои комплексӣ ҳосилкунии иони мис(II) бо аниони L-аланин ва энталпияи стандартӣ ҳосилшавии аланинат-ион яқоя бо бузургии энталпияи стандартӣ ҳосилшавии иони мис $\Delta_f H_0(\text{Cu}^{2+}$, маҳлул, H_2O , 298,15 К) = $-66,94 \pm 1,42$ кҶ/мол, имкон медиҳанд, ки энталпияҳои стандартӣ ҳосилшавии комплексҳои аланин бо ионҳои мис мувофиқи муодилаи зерин ҳисоб карда шаванд:

$$\Delta_r H^0(\text{CuAla}_n, \text{ махлул}, \text{H}_2\text{O}, \text{ гип. диссоциацияшуда}, 298,15 \text{ K}) = \Delta_f H^0(\text{Cu}^{2+}) + n \cdot \Delta_f H^0(\text{Ala}^-) + \Delta_r H \beta_n^0(298,15) \quad (4)$$

Дар ин ҷо: $\Delta_r H \beta_n^0(298,15 \text{ K})$ - эффектҳои стандартии гармии равандҳои комплекси ҳосилкунии ионҳои мис(II) бо L-аланин мебошанд.

Бо гузоштани қиматҳои ададӣ ба муодилаи (4), ҳосил мекунем:

$$- \Delta_r H^0(\text{CuAla}^+, \text{ махлул}, \text{H}_2\text{O}, \text{ гип. дисс.} 298,15 \text{ K}) = -66,94 - 550,9 - 20,70 = -50,466 \pm 2,67 \text{ кҶ/молл}$$

$$- \Delta_r H^0(\text{CuAla}_2, \text{ махлул}, \text{H}_2\text{O}, \text{ гип. дисс.} 298,15 \text{ K}) = -66,94 - 2 \cdot 550,9 - 50,30 = -1085,2 \pm 3,5 \text{ кҶ/молл}$$

Қиматҳои ҳисобшудаи энталпияҳои стандартии ҳосилшавии L-аланин, маҳсулоти диссоциацияи он ва комплекси он бо иони мис(II) дар маҳлули обӣ бузургҳои калидӣ дар термодинамикаи аминокислотаҳо мебошанд.

Барои таҳлили мукаммали натиҷаҳои бадастомада оид ба термодинамикаи реаксияҳои комплекси ҳосилкунӣ бо аминокислотаҳо, истифодаи қиматҳои ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати тавсифоти термодинамикӣ, ки аз рӯи нақшаи Герни ҳисоб карда шудаанд, мақсаднок аст.

Барои реаксияҳои ҳосилшавии комплекси аланинати иони мис(II) натиҷаҳои ҳисоби ин ҷузъҳо дар ҷадв. 1.2 оварда шудаанд.

Ҷадвали 1.2. – Тавсифоти стандартии термодинамикии равандҳои (1) ва (2), ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати онҳо

T, K	$\lg \beta_n$	$\Delta_{\text{comp}} S^0$	$-\Delta_{\text{comp}} G^0$	$-\Delta_{\text{comp}} H^0$	A	ΔS_3^0	ΔG_3^0	ΔH_3^0	ΔH^{03}
Реаксия (1)									
288,15	8,78	87,98	48,38	23,01	7202	149,1	26,69	8,27	31,28
298,15	8,65	95,92	49,30	20,7	7376	163,5	28,60	10,16	30,86
308,15	8,53	103,73	50,26	18,31	7445	149,8	30,21	12,11	30,41
Реаксия (2)									
288,15	16,03	127,50	88,32	54,1	10955	151,0	40,59	12,57	66,67
298,15	15,72	144,90	89,60	50,3	11429	167,9	44,32	15,74	66,04
308,15	15,46	162,00	91,10	46,21	11854	185,2	48,10	19,27	65,48

Аз таҳлили маълумоти бадастомада оид ба қонуниятҳои тағйирёбии баъзе параметрҳои термодинамикӣ чунин хулоса баровардан мумкин аст: ҳангоми пайвастшавии пайдарпайи лигандҳо дар тамоми фосилаи ҳароратҳои омӯхташуда, наздикии саҳми ΔG^0 ва ΔH^0 мушоҳида мешавад. Дар ҷадв. 1.3 бузургҳои ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорат барои комплекси мис(II) бо фенилаланин оварда шудаанд [80]. Ин имкон медиҳад, ки маълумотҳои ин ду аминокислота муқоиса карда шаванд, зеро L-аланин фрагменти сохтори L-фенилаланин мебошад.

Ҷадвали 1.3. – Таъсири стандартии термодинамикии комплекси ҳосилкунӣ ионҳои мис(II) бо L-фенилаланин (равандҳои аналоги ба (1) ва (2)), ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати онҳо дар ҳарорати 298,15 К

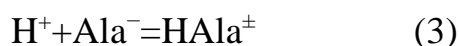
T, K	$\lg\beta_n$	$\Delta_{\text{comp}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{comp}}G^\circ$	$-\Delta_{\text{comp}}H^\circ$	A	ΔS_3°	ΔG_3°	ΔH_3°	$\Delta H^{\circ 3}$
Реаксияи (1)									
288,15	8,48	101,11	48,39	18,24	7634	168,1	29,62	10,52	28,76
Реаксияи (2)									
298,15	14,51	129,38	82,79	44,22	111,42	162,9	43,20	15,35	59,57

Таърири ки аз ҷадвалҳои 3 ва 4 бармеояд, хусусияти хос дар он аст, ки қиматҳои ҷузъҳо барои реаксияҳои ҳосилшавии комплекси моно- ва бискоординатсионии мис(II) ҳам бо фенилаланин ва ҳам бо L-аланин дар ҳарорати 298,15 К ба ҳам хеле наздиканд (фарқиат на бештар аз 3 кҶ/мол). Ҳамин тариқ, маҳз ҳамин ҷузъ саҳми асосиро дар бузургии эффекти гармии комплекси ҳосилкунӣ ҳам барои аминокислотаҳои алифатӣ ва ҳам барои аминокислотаҳои ароматӣ мегузорад.

“Омӯзиши аминокислотаҳо ва комплекси онҳо самти мубрам мебошад, зеро ин пайвастиҳо дорои хосиятҳои нодир буда, дар бисёр равандҳои ҳаёти фаъолона иштирок мекунанд. Термодинамика ҳамчун фасли илм ба тафсири равандҳои биохимиявӣ дар системаҳои зинда алоқамандии бевосита дорад. Дар айни замон параметрҳои термодинамикӣ, ба монанди ΔG , ΔH ва ΔS , барои таъсири қонуниятҳои ҷараёни равандҳои муҳталиф васеъ истифода мешаванд. Чунин таҳқиқот ба дарки механизми таъсири

моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол дар заминаи сафедаҳо ва микроэлементҳо кӯмак мерасонанд» [73, 79].

Комплексиҳосилкунии β-аланин бо ионҳои мис(II) [99], кобальт(II) [76] ва рух(II) [75] мувофиқи реаксияҳои зерин сурат мегирад:



Андозагириҳои калориметрии эффеҗтҳои гармии ҳосилшавии комплексҳо бояд оптимизатсия карда шаванд. Пешакӣ бояд соҳаҳои рН ва ҷунин таносубҳои [металл]:[лиганд] муайян карда шаванд, ки дар онҳо ҳосилнокии пайвастрҳои омӯхташаванда максималӣ ва ҳиссаи равандҳои дигар минималӣ бошад. Барои истисно кардани равандҳои «иловагии» комплексиҳосилкунӣ бо лиганди рақиб (ионҳои OH^{-}) ҳангоми муайян кардани эффеҗтҳои гармии равандҳои ҳосилшавии зарраҳои комплекси ML^{+} ва ML_2 , андозагириҳои калориметриро дар ҷанд таносуби [металл]:[лиганд] ва дар рН на камтар аз 10,0 гузаронидан мақсаднок аст.

Бузургии таносуби [металл]:[лиганд] барои мис(II) аз 1:1 то 1:5, барои кобальт(II) - 1:15; 1:17; 1:20 ва барои рух(II) - 1:6 ва 1:10 тағйир дода шуд. Инҷунин гармии маҳлулшавии маҳлули $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ дар маҳлулҳои электролити заминавӣ (KNO_3) муайян карда шуд. Таҷрибаҳо дар ҳароратҳои 288,15, 298,15 ва 308,15 К ва қиматҳои қувваи ионӣ аз 0,25 то 1,00 гузаронида шуданд. Эффеҗтҳои мустақили гармӣ ҳангоми ҳосилшавии пайвастрҳои координатсионии таркибашон 1:1 ва 1:2 дар маҳлул тавассути ҳалли системаи ду муодилаи хаттӣ бо ду номаълум ёфта шуданд:

$$\Delta \text{mixH}' - \Delta \text{dilH} = \alpha' [\text{MeL}^{+}] \Delta \text{compH}(\text{MeL}^{+}) + \alpha' [\text{MeL}_2] \Delta \text{compH}(\text{MeL}_2) + \alpha' [\text{HL}^{\pm}] \Delta \text{disH} + \alpha' [\text{OH}^{-}] \Delta \text{Hw} + \alpha' [\text{MeOH}^{+}] \Delta \text{H}(\text{MeOH}^{+}) \quad (10)$$

$$\Delta \text{mixH}'' - \Delta \text{dilH}'' = \alpha'' [\text{MeL}^{+}] \Delta \text{compH}(\text{MeL}^{+}) + \alpha'' [\text{MeL}_2] \Delta \text{compH}(\text{MeL}_2) + \alpha'' [\text{HL}^{\pm}] \Delta \text{disH} + \alpha'' [\text{OH}^{-}] \Delta \text{Hw} + \alpha'' [\text{MeOH}^{+}] \Delta \text{H}(\text{MeOH}^{+}) \quad (11)$$

Дар ин чо:

$\Delta_{mix}H$ - эффекти гармии (кҶ/мол) омехташавии маҳлули лиганд бо нитрати металл(II) ҳангоми таносуби мувофиқи [металл]:[лиганд] ва қимати ибтидоии pH;

$\Delta_{dil}H$ - эффекти гармии (кҶ/мол) маҳлулшавии маҳлули $Me(NO_3)_2$ дар маҳлули электролити заминавӣ;

$\Delta_{comp}H(MeL^+)$, $\Delta_{comp}H(MeL_2)$ - эффектҳои гармии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои MeL^+ ва MeL_2 мувофиқан;

$\Delta_{dis}H$ - эффекти гармии диссоциатсияи аминокислота;

ΔH_w - эффекти гармии ҳосилшавии об аз ионҳо;

$\Delta H(MeOH^+)$ - эффекти гармии ҳосилшавии гидрокомплекси металл;

$\alpha[MeL^+]$, $\alpha[MeL_2]$, $\alpha[HL^\pm]$, $\alpha[MeOH^+]$ ва $\alpha[OH^-]$ - дараҷаи пуррагии ҷараёни равандҳои ҳосилшавии зарраҳои мувофиқро тавсиф мекунад.

Ҳиссаи ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ ба таври зерин ҳисоб карда шуд:

$$\alpha_n = [MeL_n^{2-n}]_{ох} / c_{Me^0} \quad (12)$$

Дар ин чо: $[MeL_n^{2-n}]_{ох}$ - консентратсияи мувозинатии зарраҳо дар охири таҷрибаи калориметрӣ; c_{Me^0} - консентратсияи умумии иони Me^{2+} .

Эффектҳои стандартии гармии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои β -аланинати мис(II), кобалт(II) ва синк(II) тавассути экстраполятсияи графикии қиматҳои бадастомада ба қувваи ионии сифрии маҳлул мувофиқи муодилаи дорои як параметри инфиродӣ ёфта шуданд:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^0 + bI \quad (13)$$

Дар ин чо: ΔH - эффекти гармӣ дар қимати муқарраршудаи қувваи ионӣ; ΔH^0 - тағйирёбии стандартии энталпия; ΔZ^2 - фарқияти квадрати зарядҳои маҳсулоти реаксия ва моддаҳои аввалия; $\Psi(I)$ - функсияи қувваи ионӣ, ки аз ҷиҳати назариявӣ ҳисоб карда мешавад; b - коэффисиенти эмпирикӣ; I - қимати қувваи ионии маҳлул.

Қиматҳои тавсифоти термодинамикии реаксияҳои комплексиҳосилкунии кислотаи β -аминопропионӣ бо ионҳои мис(II), кобалт(II) ва руҳ(II) дар ҷадв. 5 оварда шудаанд.

Ҷадвали 1.4. – Тағсифоти стандартии термодинамикии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ ионҳои металлҳои интиқолий(II) бо β-аланин дар ҳарорати 298,15 К

Раванд	$\lg\beta^n$	$-\Delta_{\text{comp}}G^0$, кҶ/мол	$-\Delta_{\text{comp}}H^0$, кҶ/мол	$\Delta_{\text{comp}}S^0$, Ҷ/(мол К)
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ala}^- = \text{CuAla}^+$	7,50±0,08	42,85±0,46	23,72±0,11	57,9±1,6
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ala}^- = \text{CuAla}_2$	13,21±0,09	76,36±0,51	44,28±0,07	97,5±1,7
$\text{Co}^{2+} + \text{Ala}^- = \text{CoAla}^+$	4,12±0,08	23,52±0,46	14,61±0,11	30,2±1,6
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Ala}^- = \text{CoAla}_2$	7,14±0,19	40,76±0,51	23,72±0,17	57,2±1,7
$\text{Zn}^{2+} + \text{Ala}^- = \text{ZnAla}^+$	4,63±0,09	26,43±0,44	10,28±0,24	54,2±1,9
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ala}^- = \text{ZnAla}_2$	7,96±0,11	45,44±0,50	16,99±0,23	95,4±1,9

Аз ҷадвали 1.4 дида мешавад, ки эффеҶтҳои гармии равандҳои комплексиҳосилкунӣ ва мутаносибан устувории пайванди лиганд бо иони металл барои комплексиҳои таркибашон 1:1 ва 1:2 дар қатори Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} зиёд мешаванд.

“ЭффеҶтҳои гармии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ дар системаи серин – ионҳои никел(II) – об бо ду усул муайян карда шуданд. Мувофиқи усули дуом, ба ампула вази дақиқи маҳлули KSer аз 0,1 то 0,7 г гузошта шуд. Ампула дар ячейкаи калориметрӣ, ки дорои 50,10 мл маҳлули 0,0025 мол/л нитрати никел(II) буд, шикаста шуд; концентратсияи иони Ser⁻ аз $1,59 \cdot 10^{-3}$ то $5,63 \cdot 10^{-3}$ мол/л-ро ташкил дод.” [76].

Дар асоси маълумоти таҷрибавӣ гармии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ ҳисоб карда шуд, ки онҳо ба минимуми функсияи зерин мувофиқат мекунад:

$$F = i=1 \sum n\omega \cdot (\Delta H_{\text{таҷ.}} - \Delta H_{\text{ҳис.}}) \rightarrow \min(14)$$

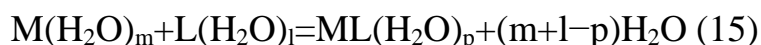
Қиматҳои $\Delta H^0\beta_1$, $\Delta H^0\beta_2$, $\Delta H^0\beta_3$ барои системаи Серин - иони Ni^{2+} дар ҳарорати 298,15 К, ки бо ду усули мустақил ёфта шудаанд, дар доираи хатогиҳо бо ҳам мувофиқат мекунад. Ин эътимоднокии маълумоти бадастомадаро тасдиқ мекунад (ҷадв. 1.5).

Ҷадвали 1.5. – Тағйироти стандартии термодинамикии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ иони металл (II) бо Серин

Раванд	$\lg\beta^n$	$-\Delta_{\text{comp}}G^0$, кҶ/мол	$-\Delta_{\text{comp}}H^0$, кҶ/мол	$\Delta_{\text{comp}}S^0$, Ҷ/(мол К)
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{NiSer}^+$	6,01±0,29	34,31±0,29	14,79±0,28	65,6±1,6
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ser}^- = \text{NiSer}_2$	10,78±0,59	61,54±0,50	31,37±0,13	101,2±1,8
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Ser}^- = \text{NiSer}_3^-$	13,99±0,75	79,86±0,75	44,29±0,36	119,3±1,8
$\text{Co}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{CoSer}^+$	4,88±0,27	27,86±0,31	6,37±0,25	72,1±1,7
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Ser}^- = \text{CoSer}_2$	8,51±0,56	48,58±0,52	13,96±0,13	116,1±1,8
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Ser}^- = \text{CoSer}_3^-$	11,12±0,75	63,48±0,74	22,01±0,36	139,1±1,8
$\text{Cd}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{CdSer}^+$	4,48±0,23	25,57±0,29	6,03±0,28	65,6±1,6
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Ser}^- = \text{CdSer}_2$	7,95±0,55	45,38±0,50	13,22±0,13	107,9±1,8
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Ser}^- = \text{CdSer}_3^-$	10,14±0,75	57,88±0,75	24,41±0,37	112,3±1,8
$\text{Zn}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{ZnSer}^+$	5,38±0,28	30,71±0,32	6,12±0,28	82,5±1,6
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ser}^- = \text{ZnSer}_2$	9,36±0,51	53,43±0,52	14,97±0,23	129,0±1,9

“Пайвастиҳои комплекси серин бо ионҳои рух(II) [38, 77-79] ва кобалт(II) нисбат ба комплексиҳои аналоги бо β-аланин устувортаранд, ки ин далели бавоситаи иштироки гурӯҳи спиртии серин дар координатсия мебошад. Фактори энтропии устувори комплексиҳои Серин бо ионҳои синк(II) ва кобалт(II) нисбат ба комплексиҳои β-аланин бо ин металлҳо ба қуллаи баландтар аст”.

Муодилаи реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ дар маҳлули обӣ чунин аст:



Дар ин раванд «обшавии» об дар атрофи ионҳои аввалия ва «яхкунии» он дар атрофи комплекси ҳосилшуда ба амал меояд. Хусусияти хоси ин нақша - пайдоиши (m+l-p) мол оби «обшуда» аз қабатҳои гидратии ионҳо дар маҳлул мебошад. Тағйирёбии функсияҳои термодинамикӣ ва гармигунҷоии $\Delta_r C_p$ -ро чунин ифода кардан мумкин аст:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r C_p(\text{асосӣ}) + (m+l-p)\Delta_r C_{p_i} \quad (16)$$

Дар ин ҷо: $\Delta_r C_p(\text{асосӣ})$ - тағйирёбии гармигунҷоии дар натиҷаи камшудани шумораи зарраҳо бинобар комплексиҳосилкунӣ; $\Delta_r C_{p_i}$ - тағйирёбии гармигунҷоии об, ки дар натиҷаи «обшавии» он ба вуҷуд омадааст.

Аналоги наздиктарини термодинамикии ин бузургҳо тағйирёбии гармигунҷоиш ҳангоми обшавии ях мебошад, вақте ки $\Delta rCp(\text{асосӣ})=0$; он гоҳ: $\Delta rCp_i=37,7 \cdot (m+1-p)$ (17)

1.6. Пайвастҳои комплекси нукра(I) бо лигандҳои органикӣ

Солҳои охир тадқиқотҳои зиёд барои муайяни ҷаҳолнокии зиддимикробии комплексҳои нукра(I) бо имидазолҳо, тетразолҳо, аминокислотаҳо, кислотаҳои салисилат, тиосалисилат, 2-меркаптотикотинат ва тиосеб, сулфониламидҳо гузаронида мешаванд [194-199]. Комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои 1,2,4-триазол метавонанд умедбахш бошанд, зеро ин синфи пайвастаҳои органикӣ дорои маҷмӯи хосиятҳои биологӣ мебошанд [112, 200].

“Дар қори мазкур [61, 194] сохти ҷазогии кристалли молекулаи омехталигандии комплекси иминодиатсетати турши Ag(I) таъин ҷаштааст. Пайваста полимер мебошад ва таркибаш ҷунин аст: $[Ag(C_2H_4NO_4)(NO_3)(H_2O)]_n$. Сохти ин полимери координатсионӣ дақиқ муайян шудааст. Лигандҳои NO_3^- ва H_2O ба таркиби сфераи дохилии комплекс ворид мешаванд, бо атомҳои нукра бандҳои нисбатан заифи координатсионӣ ҳосил мекунанд. Системаи бандҳои гидрогенӣ дар сохтор баррасӣ шудаанд. Пайдоиши занҷири бандҳои гидрогенӣ байни молекулаҳои бетартиби H_2O муқаррар шудааст”.

“Қори [100] ба синтези пайвастҳои координатсионии $Ag(\text{ДТК})NO_3$ ва $Pd(\text{ДТК})X_2$ бахшида шудааст, ки дар он ҷо: ДТК - 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиосиклооктадекан ва $X=Cl, Br, I, SCN$ мебошанд. Барои муайян кардани тарзи координатсияи ионҳои Ag ва Pd бо ДТК усули ИС-спектроскопия истифода шудааст. ИС-спектрҳои ДТК-и озод ва комплекси ҷудошуда сабт ҷардиданд. Муайян карда шуд, ки дар соҳаи $200-450 \text{ см}^{-1}$ рахҳои марбут ба лапиши $\nu(M-S)$ зоҳир мешаванд, ки аз координатсияи атоми сулфурӣ макросикл бо металл шаҳодат медиҳанд. Дар қори [105] синтез ва тавсифи комплекси нукра(I) ва баъзе металлҳои гузариш бо 4-амино-5-меркапто-3-

(о-толуоксометил)-1,2,4-триазол тасвир шудааст. Дар асоси натиҷаҳои аналитикӣ, спектроскопияи электронӣ ва ИС, ҷенкунии қабулкунии магнитӣ (магнитная восприимчивость) сохторҳои комплексҳо пешниҳод шудаанд”.

“Муаллифони кори [102, 196] бо усули дериватография таҷзияи ҳароратии (термическое разложение) комплексҳои ионии нукраҳо, ки дар системаҳои диметилсулфоксид-НХ ва диметилсулфоксид-НХ-кетон бо таркибҳои $[\text{Me}_3\text{S}^+]\text{Ag}_2\text{X}_3^-$, $[\text{Me}_3\text{S}^+]\text{AgBr}_3^-$, $[\text{Me}_3\text{S}^+\text{CH}_2\text{COR}]\text{AgX}_2^-$ ба даст омадаанд, омӯхтаанд. Дар ин ҷо: $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 ва $\text{X}=\text{Br}^-$, I^- . Маҳсулоти таҷзияи ҳароратии комплексҳо бо усули ИК-спектроскопия тадқиқ карда шуданд. Муқаррар гардидааст, ки маҳсули ниҳоии термолизи ҳамаи комплексҳои омӯхташудаи нукра галогениди нукра мебошад”.

“Муаллифони кори [201, 202] баҳодихии назариявии ҷойнишинии басомадҳои лапиши робитаҳои $\text{C}=\text{N}$ дар комплексҳои $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ -ро нисбат ба бузургии мувофиқ дар лиганди $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$ ба даст овардаанд. Дар спектрҳои электронии ҳисобшуда раҳҳоеро ҷудо кардан мумкин аст, ки бо раҳҳои таҷрибавӣ дар соҳаи $\sim 300\text{-}450$ нм мувофиқат мекунад ва ба маҳсули таъсири мутақобилаи 4-пентил-4'-сианобифенил бо нукра(I) нисбат дода мешаванд. Раҳҳои фурӯбарӣ дар соҳаи зикршуда ба гузаришҳо бо интиқоли заряд аз навъи «лиганд-металл» мувофиқат мекунад”. “Дар кори [195] ҳангоми таъсири мутақобилаи намакҳои имидазолӣ ва оксиди нукра Ag_2O дар атсетонитрил комплексҳои нукра ба даст оварда шудаанд. Пайвастиҳои ҳосилшуда бо усулҳои ИС ва РМЯ-спектроскопия тадқиқ шудаанд”.

“Муаллифони ин кор пайвастиҳои комплекси 1,5-диаминотетразолро бо нитрати нукра(I) (1, 2 ва 3 молекулаи лиганд дошта) ва комплексҳои перхлорати нукра(I)-ро бо се молекулаи 1,5-диаминотетразол ҳосил карданд. Нитрати 1,5-диаминотетразол суръати ниҳоии сӯзиш дорад. Дар фишори 10 МПа суръат ба 80 мм/с баробар аст. Суръати сӯзиши ҳамаи се пайвастиҳои комплекси 1,5-диаминотетразол бо нитрати нукра аз ҳамдигар кам фарқ мекунад” [203, 204].

“Комплексҳои мис(I) ва нуқра(I) бо (тиомочевинаҳои полифункционалӣ) синтез шудаанд. Комплексҳои синтезшудаи мис(I) ва нуқра(I) бо трифенилфосфин бо тарикаҳои спектроскопияи ИС, РМЯ ва таҳлили рентгеноструктурӣ (ТРС) таҳқиқ гардидаанд. Исбот шудааст, ки ҳамчун лиганди иловагӣ ҳамеша маълумоти хелати бидентатии 1,5-S,S' амалӣ мешавад ва катионҳои металлҳо дар ихотаи тетраэдри MP_2S_2 қарор доранд” [136, 205].

“Муаллифон полимерҳоро (полистиролҳо ва полиметилметакрилатҳо) ҳосил карданд. Дар макромолекулаи полимер фрагментҳои β -дикетонатҳои Ag(I), Cu(II) ва Co(II, III) доранд. Нисбат ба микроорганизмҳои грамманфии «P. Aeruginosa» ва «E. coli» ҳосиятҳои бактерисидии моддаҳои синтезшуда омӯхта шуданд. Полистиролҳо дорои хелатҳои нуқра мебошанд. Аз ин хотир ғаълонокии бактерисидии баланд нишон медиҳанд” [206-210].

“Пайвастиҳои комплекси мис(II) ва нуқра(I) бо кислотаи 5-метил-1-(4-метилфенил)-1,3,4-триазол-карбон ҳосил карда шудаанд. Исбот шудааст, ки таркиби онҳо чунин аст: $[CuL_2(MeOH)]$ ва $[Ag_2L(HL)_2(MeOH)]$. Дар давоми қор комплекси дуядроии нуқра(I)-ро бо 7,8-дигидро-7-оксо-1,2,4-триазоло [4,3-A] пиримидин (L) бо таркиби $[Ag_2L_2(NO_3)_2]$ ба даст оварданд” [211, 212].

“Бо лигандҳои 1,3,4-дитиотиадиазол дар асоси HL_1 ва H_2L_2 аввалин бор ду комплекси мис(II) ва нуқра(I) ҳосил шудаанд, ҳосиятҳои физикӣ-химиявии онҳо таҳқиқ шудаанд. Бо тарикаи таҳлили рентгеноструктурӣ (ТРС) сохтори ин комплексҳо таъин шудааст. Таркибашон чунин аст: $[Cu_2(L_1)_2(BF_4)(OH)]_\infty$ ва $[Ag_2(H_2L_2)_2(HL_2)(PF_6)]_\infty$, сохтори димерӣ доранд” [58, 213].

“Нуқра(I) дар муҳити метанол (бо таносуби молии 1:1) ва трифенилфосфин пайвасти комплексӣ ҳосил мекунад. Пайвасти ҳосилшуда нейтрал буда, таркибаш чунин мебошад: $[Ag(PPh_3)_2NO_3] \cdot C_7H_8$. Дар молекула атоми Ag(I) дар ихотаи тетраэдри ду лиганди трифенилфосфин қарор дорад. Ба ғайр аз ин, ионҳои нитрат сохторро пур мекунанд” [214, 215].

“Комплекси нукра(I) бо таркиби $[Ag(2,2\text{-bipy})(C_{14}H_9O_3)] \cdot (C_{14}H_{10}O_3)$ дар кори [216] синтез шудааст”. “Дар комплекси бадастомада атоми марказии Ag(I) дар координатсияи секунча қарор дорад. Пайвастиҳои комплекси гуногунлигандии Ag(I) бо таркиби $Ag(CC_{13}COO)(C_9H_6NSH)_m H_2O_{2-m}^-$ синтез шудаанд. Ин пайвастиҳои камҳалшаванда буда, дар маҳлулҳои кислотаи трихлорураттсетат ба даст оварда шудаанд” [217, 218].

“Полимерҳои координатсионии $[AgPF_6(Me_4Pyz)_2]$ (I) ва $[AgPF_6(2,3\text{-Pyz})_2]$ (II) дар кори [219, 220] синтез шудаанд”. Муайян кардани сохтори онҳо нишон дод, ки пайвасти (I) аз занҷирҳои полимерии зигзагмонанд ва анионҳои октаэдрӣ иборат аст. Дар пайвастиҳои (II) сиклҳои квадратӣ аз қабатҳои катионии 2-D мушоҳида мешаванд.

“Дар кори [221] таъсири мутақобила дар системаи $AgNO_3 \cdot Na_3X^- (NH_2)_2CS \cdot H_2O$ (ки дар он: $X=PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}$) омӯхта шудааст. Нишон дода шуд, ки ин таъсири мутақобила боиси таҳшиншавии пайвастиҳои $Ag_3PO_4 \cdot 6(NH_2)_2CS$ ва $Ag_3PO_4 \cdot 6(NH_2)_2CS \cdot 4H_2O$ мегардад”. “Дар кори [222] дар бораи синтези комплекси $Ag(Thio)_2CN$ хабар дода шудааст. Пайвастиҳои дар об ва ҳалқунандаҳои органикӣ ҳал намешавад. Дар асоси спектрҳои ИС фарзия дар бораи координатсияи тиомочевина бо нукра тавассути атоми сулфур пешниҳод шудааст”.

“Дар кори [223] синтези пайвасти $[Ag(CH_3SO_3)(2,3\text{-Et}_2Pyz)] \cdot H_2O$, ки сохтори полимерӣ дорад, хабар дода мешавад. Атомҳои нукра дар полимер бо анионҳои $CH_3SO_3^-$ пайваст шудаанд”. “Кори [224] ба синтез ва сохтори комплексҳои Pd(I) ва Ag(I) бо диазоаминобензол бахшида шудааст”.

“Муаллифони кори [225, 226] комплексҳои бисёрядроии никел(II), нукра(I) ва кадмий(II)-ро бо β -меркаптоэтиламин синтез кардаанд”. “Ба синтез ва тадқиқи сохтори полимерҳои координатсионии $[Ag(C_4H_{10}N_2)]ReO_4$ (I) ва $[Ag(C_4H_{10}N_2)]PF_6$ (II) кори [225] бахшида шудааст”. Занҷирҳои полимерии навъи катионӣ дар (I) мушоҳида мешаванд. Дар (II) низ занҷирҳои полимерии навъи катионии $[AgL]_{\infty}^+$ амалӣ мегарданд.

“Таркиб ва сохти пайвасти $[Ag(C_{13}H_{26}N_2)]NO_3$ дар кори [227] муайян карда шудааст. Дар комплекс ду иони Ag^+ сиклҳои марказсимметрии бо ду молекулаи триметилендипиперидин ҳосил мекунад”.

Дар асоси маълумоти нишондиҳандаи шикаст ва ҳалшавандагӣ ҳосилшавии комплекси камҳалшавандаи $2AgNO_3 \cdot C_6H_{12}N_4$ дар системаи $AgNO_3-C_6H_{12}N_4-H_2O$ муқаррар гардид [201, 228]. Константаҳои ноустувории комплексҳо мувофиқан $5,71 \cdot 10^{-4}$ ва $1,28 \cdot 10^{-3}$ мебошанд.

“Дар кори [229] комплексҳосилшавӣ дар системаҳои $AgNO_3-KX-CH_3COONa-C_9H_6NSH$ бо усулҳои ИС-спектроскопия ва электрохимия омӯхта шудааст. Маълум гардидааст, ки ҳангоми тадричан илова кардани лигандҳои комплексҳои $M[AgL(C_9H_6NSH)]$ ва $Mn[AgL(CH_3COO)(C_9H_6NSH)]$ ҳосил мешаванд”.

“Дар кори [230] таъсири мутақобилаи Ag^+ бо 8-азагуанин омӯхта шуд. Константаҳои диссоциатсияи 8-азагуанин муайян карда шуданд: $pK_1=6,44$, $pK_2=9,83$, $pK_3=10,5$ ва $pK_4=10,9$. Омӯзиши потенциометрии нишон дод, ки бо як молекулаи 8-азагуанин аз як то се атоми нуқра пайваст шуда метавонанд”.

“Пайвастиҳои комплекси $Ag(I)$ бо 5-фторуратсил дар кори [231] баррасӣ шудаанд. Таҳқиқи ин система нишон додааст, ки вобаста ба таносуби нитрати нуқра ва 5-фторуратсил, комплексиҳои дорои таркибҳои гуногун метавонанд ҳосил шаванд: $Ag_2(ФУ-Н)$, $[Ag(ФУ-Н)]$ ва $[AgФУ_2]$ (дар ин ҷо: $ФУ$ - молекулаи лиганд, ва $(ФУ-Н)$ ва $(ФУ-Н)_2$ - шаклҳои анионии диссоциатсияи маҳсули ҷудошавии як ва ду протони молекулаи 5-фторуратсил мебошанд). Қимати логарифми константаи ноустувории комплекси $[AgФУ_2]$ бо усули потенциометрии муайян карда шуда, ба $lg\beta=8,18 \pm 0,05$ баробар аст. Дар муқоиса бо 3-меркаптопурин, ки бо иони Ag^+ пайвастиҳои комплекси якҷоивазшуда ва димерӣ ҳосил мекунад, 5-фторуратсил комплекси дуҷоивазшударо ба вучуд меорад”.

“Ҳосилшавии комплексиҳои омехталигандии нуқра дар маҳлулҳои оби дар кори [232] бо усулҳои ҳалшавандагӣ ва потенциометрии омӯхта шудааст”. Муайян карда шудааст, ки дар маҳлули обӣ зарраҳои комплекси

$\text{AgI}(\text{SeCN})_2^{2-}$, $\text{AgI}(\text{SeCN})(\text{SCN})_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_3(\text{SCN})^{3-}$ ва $\text{AgI}_3(\text{SeCN})_3^-$ ба вучуд меоянд. Константаҳои ноустувории ин зарраҳо ҳисоб карда шудаанд. Устувории бештари комплексҳои омехта дар муқоиса бо комплексҳои якҷинса исбот карда шудааст. Муаллифони ин корҳо инчунин комплексҳои зеринро синтез ва таҳқиқ намудаанд: $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{RAg}(\text{SeCN})\text{J}_2$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN})$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN})\text{CH}_3\text{COCH}_3$.

“Дар кори [233] оид ба синтези пайвастиҳои координатсионии $\text{Ag}(\text{I})$ бо лигандҳои оксигендор: диметилкарбамид, тетраметилкарбамид, пиридин-N-амид ва гексаметилфосфорамид хабар дода шудааст. Пайвастиҳои ҳосилшуда бо усули ИС-спектроскопия таҳқиқ шудаанд. Исбот шудааст, ки лигандҳо бо атоми нуқра тавассути атоми оксиген координатсия шудаанд”.

Дар асоси баррасии мухтасари адабиёт, хулосаҳои зеринро баровардан мумкин аст: Тарзи координатсияи 1,2,4-триазол ва ҳосилаҳои он бо ионҳои металлҳои гузариш на танҳо аз табиати металлӣ комплексҳосилкунанда ва лиганди органикӣ, балки аз муҳити маҳлуле, ки дар он синтез гузаронида мешавад, вобаста аст. Пайдоиши ҷонишинҳо (радикалҳо) дар молекулаи 1,2,4-триазол, ки ҳосиятҳои донорӣ доранд, ба қобилияти координатсионии он таъсири хеле қавӣ мерасонад. Ба комплексҳосилкунии нуқра (I) бо лигандҳои органикӣ дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, ба истиснои ҳосилаҳои 1,2,4-триазол, шумораи кофӣ корҳо бахшида шудаанд. Таъсири табиати металл, лиганди органикӣ, ҳарорат ва таркиби маҳлулҳои обӣ-органикӣ ба устувории комплексҳо муайян карда шудааст. Дар айни замон, муайян кардани қонуниятҳо оид ба таъсири ҷонишин дар молекулаи лиганди органикӣ, инчунин таркиб ва табиати ҳалкунанда ба устуворӣ ва тавсифоти термодинамикии комплексҳо норавшан буда, дар баъзе ҳолатҳо зиддиятнок мебошанд.

“Бо назардошти гуфтаҳои боло, хулоса кардан мумкин аст, ки коркарди шароитҳои синтези пайвастиҳои нави координатсионии нуқра (I) бо 1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол), омӯзиши ҳосиятҳои физикию химиявии онҳо, муайян кардани омилҳое, ки ба устувории пайвастиҳои координатсионӣ дар

маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ таъсир мерасонанд, вазифаи муҳим буда, аҳамияти назариявӣ ва амалӣ дорад” [234-238].

1.7. Хусусиятҳои пайвастиҳои комплекси мангану оҳан

“Дигар элементе, ки дар қори мазкур хосиятҳои комплексҳосилшавиаш омӯхта шудааст, ин манган (Mn) мебошад. Он дар гурӯҳи VII, давраи 3, қатори 3-и системаи даврии элементҳои Д.И. Менделеев ҷойгир мебошад. Массая атомиаш 54,94 ва рақами тартибияш 25 мебошанд. Қашфи манган бо номи олимони машҳур К. Шееле ва И. Ган (соли 1774) вобастаанд” [252-254].

“Манган микроэлементи хеле муҳим мебошад. Он ба хунсозӣ, сабзиш ва инкишофи ҳуҷайраҳо, равандҳои репродуксиявӣ таъсири мусбат мерасонад, фаъолияти ферментҳоро танзим мекунад, мубодилаи минералӣ ва сохтори кислотаҳои нуклеиниро устувор мегардонад” [255]. Манган ферментҳои: аргиназа, дипептидаза, каталаза, карбоксилаза, фосфатаза ва оксидазаро фаъол менамояд, ғайр аз ин витамини В₁-ро пайваст мекунад.

Манган ҳамчун «металли ҳаёт» дар химияи пайвастиҳои координатсионӣ асосан самти омӯзиши боҳамтаъсиркунии мутақобилаи металл бо биолигандҳо ва муайян кардани табиат ва параметрҳои базисӣ ва моделӣ дар биоконкомплексҳо мебошад.

Лигандҳои полидентатӣ, мисли оксалат-ион, этилендиамин, ЭДТА-ион, бо катиони манган комплексиҳои нисбатан устувор ҳосил мекунанд. Агар ба маҳлули намакҳои Mn^{2+} бо NH_4OH таъсир кунем ишқорҳо таҳшини сафеди лахтаю луобшакли гидроксиди $Mn(OH)_2$ ҷудо мекунад:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2 \downarrow + 6H_2O$$

Ҷадвали 1.6. - Устувориҳои пайвастиҳои координатсионии Mn(II) ва Mn(IV)

№, р/т	Тавсиф	Mn(II)	Mn(IV)
1	Конфигуратсияи электронӣ	d^5	d^7
2	Радиуси ионӣ, пм	83,00	72,00

Хотимаи ҷадвали 1.6.			
3	$\lg K_{[M(OH)]^+}$ ва $\lg K_{[M(OH)]^{3+}}$	3,30	11,22
4	$\lg K_{[M(NH_3)]^{2+}}$ ва $\lg K_{[M(NH_3)]^{4+}}$	0,80	6,24
5	$\lg K_{[M(C_2O_4)]^0}$ (1 сикли хелатӣ)	3,82	9,40
6	$\lg K_{[M(ЭДТА)]^{2-}}$ (5 сикли хелатӣ)	13,50	23,23
7	$\lg K_{[M-глицин]}$ (1 сикли хелатӣ)	3,44	17,52
8	$\lg K_{[M-гиссидин]}$ (2 сикли хелатӣ)	3,20	-
9	$\lg K_{[M-систеин]}$ (1 сикли хелатӣ)	5,80	17,00
10	Дар аквакомплексҳои манган вақти миёнаи умри молекулаҳои оби координатсияшуда $8,7 \cdot 10^{-8}$ сония аст.		

Ҷадвали 1.7. - Тағсифи хосиятҳои манган (Mn)

№, р/г	Хосиятҳо	Mn
1	Потенциали ионизатсия, I_i , кҶ/мол	716
2	Электроманфигӣ	1,5
3	Радиуси металл, пм	137
4	Радиуси ионии катион, Mn^{2+} , пм	83,0
5	Радиуси ионии катион, Mn^{3+} , пм	64,5

Дар ҳамаи системаҳои зинда (наботот, ҳайвонот, одамизот) Манган ба таркиби бисёр металлоферментҳо дохил мешавад. Дегидрогеназаҳои кислотаҳои себ, лиму ва декарбоксилазаҳои кислотаҳои пирогликолат ферментҳои мебошанд, ки бидуни онҳо давраи Кребс - раванди тағлиқи энергия ва захираи он дар аденозинтрифосфат (АТФ) - имконнопазир аст.

“Оҳан метали нуқрагун-сафед, қобили қубиш ва мулоим мебошад. Он 4 модификасияи аллотропӣ: шаклҳои α , β , γ ва δ дорад. Шакли аввал - α - ферромагнетик аст. Дар доменҳои хурдтарини он моментҳои магнитии электронҳои ҷуфтнашудаи ҳамаи атомҳо якхела мавҷуданд. Моментҳои магнитии умумии α -оҳани магнитонида нашуда хаотикӣ ҷойгир мебошанд. Се шаклҳои дигар: α , β ва δ -и Fe панҷараҳои кристаллии мукаабии

ҳаҷммарказ доранд. Масофаҳои байниатомии ин шаклҳо андаке фарқ мекунад. Шакли α дар ҳароратҳои баланд ($769\text{ }^{\circ}\text{C}$) ба β табдил меёбад. Доменҳо вайрон шуда, ҳосиятҳои магнитӣ гум мешаванд” [256, 257].

Атоми оҳан дар аквакомплекси $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ конфигуратсияи d^6 дорад. Ин комплекс ба таркиби бисёр кристаллогидратҳо дохил мешавад: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$. Дар маҳлулҳои оби катиони Fe^{2+} устувор мебошад. Бо лигандҳои моно-, би- ва полидентатӣ комплексҳо ҳосил мекунад (ҷадв. 1.8) [256].

Ҷадвали 1.8. – Устувори комплекси Fe(II) ва Fe(III)

№, р/т	Тавсиф	Fe(II)	Fe(III)
1	Конфигуратсияи электронӣ	d^6	d^5
2	Радиуси ионӣ, пм	78,00	64,50
3	$\lg K[\text{M}(\text{OH})]^+$	3,90	11,87
4	$\lg K[\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+}$	1,40	5,64
5	$\lg K[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]^0$ (1 сикли хелатӣ)	3,05	9,40
6	$\lg K_{[\text{M}(\text{ЭДТА})]^{2-}}$ (5 сикли хелатӣ)	14,40	24,23
7	$\lg K_{[\text{M-глицин}]}$ (1 сикли хелатӣ)	4,30	-
8	$\lg K_{[\text{M-гистидин}]}$ (2 сикли хелатӣ)	9,46	22,24
9	$\lg K_{[\text{M-систеин}]}$ (1 сикли хелатӣ)	7,70	18,00
10	Дар аквакомплексҳои оҳан вақти миёнаи умри молекулаҳои оби координатсияшуда $2,5 \cdot 10^{-7}$ сония аст.		

Баъзе тавсифоти ҳосиятҳои оҳан ва манган дар ҷадвалҳои 1.8 ва 1.9 оварда шудаанд. Муҳлати миёнаи зисти молекулаҳои координатсияшудаи об дар аквакомплексҳои оҳан ва манган мувофиқан ба $2,5 \cdot 10^{-7}$ ва $8,7 \cdot 10^{-8}$ сония баробаранд. Агар молекулаҳои оби аквакомплекс бо дигар лигандҳо иваз шаванд, устувори оксидшавию барқароршавии катиони оҳан дар об зиёд мегардад.

Ҷадвали 1.9. – Тавсифи ҳосиятҳои оҳан

№, р/т	Ҳосиятҳо	Fe
1	Потенсиали ионизатсия, I_i , кҶ/мол	759
2	Электроманфиат	1,8

Хотимаи чадвали 1.9.		
3	Радиуси металл, нм	124
4	Радиуси ионии катион Fe^{2+} , пм	78,0
5	Радиуси ионии катион Fe^{3+} , пм	64, 5
6	E^0 ними реаксия: $Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow M, B$	-0,44
7	E^0 ними реаксия: $Fe^{3+} + 3 e^- \rightarrow M, B$	-0,037

Дар маҳлулҳои обӣ пайвастаҳои комплекси $Fe(II)$ ва аквакомплекс $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ барқароркунанда мебошанд. Барои $Fe(II)$ ва ҳам барои $Fe(III)$ сфераи координатсионии октаэдрӣ хос аст. Барои оксид кардани $Fe(II)$ то $Fe(III)$ оксидкунандаҳои гуногун лозиманд (ҷадв. 1.10).

Ҷадвали 1.10. – Ҷуфтҳои оксидшавию барқароршавии оҳан ва потенциали стандартии онҳо

№, р/т	Нишондиҳандаҳо	Системаҳо		
		$[Fe(H_2O)_6]^{3+}/$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}/$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(ЭДТА)]^0/$ $[Fe(ЭДТА)]^{2-}$
1	Ҷуфти оксиду-барқароршаванда			
2	Потенциали стандартӣ, E^0, B	+0,771	+0,364	-0,121

“Атоми оҳан дар аквакомплекси $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ конфигурацияи d^5 ва геометрияи октаэдриро дорад мебошад. Сабаби заряди калон доштани катион комплексҳои он дар маҳлулҳои обӣ хело устуворанд. Сохти сфераи координатсионии комплексҳо октаэдрӣ ва хеле ноустувор мебошад” [257, 258].

Дар равандҳои фотосинтез ва нафасгирии наботот нақши оҳан хеле бузург аст. Дар ферродоксинҳо кластерҳои мукаабии Fe_4S_4 мавҷуданд. Оҳан пули электрикӣ мебошад. Тавассути он электрон аз хлорофилли бо нур ба ҳаяҷон омада ба оксидкунандаҳо мегузарад, Fe^{2+} ба осонӣ ба Fe^{3+} табдил меёбад. Дар ситохромҳо оҳан электронро аз моддаҳои органикии оксидшаванда ба оксиген интиқол медиҳад. Ин ферментҳо барои синтези АТФ заруранд ва дорой гем мебошанд. Оҳан дар ҳалқаи порфиринии гем ба осонӣ аз ҳолати Fe^{2+} ба Fe^{3+} ва баръакс мегузарад. Ҳамин тавр интиқоли

электрон сурат мегирад. Барои интиқоли оксигени молекулавӣ гемоглобин хизмат мекунад.

Пайвастҳои комплекси гетероядрӣ. “Қорҳо оид ба комплекси ҳосилкунии гетероядроии оҳан ду ва се бо $Mn(II)$ бо усули потенциали оксидонӣ, чи хеле, ки таҳлили адабиёти 50 соли охир нишон медиҳад, мавҷуд нестанд. Усули оксредметрии Кларк-Николский ҳамчунин барои омӯзиши комплекси ҳосилкунии гетеровалентӣ, гетероядрӣ ва бисёрядрӣ (полиядрӣ) ба ҷашм намерасанд. Танҳо якчанд кори олимони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон мавҷуд аст, ки ба таҳқиқи ҳосилкунии комплексиҳои металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои органикӣ бо усули потенциали оксидонӣ бахшида шудаанд” [259-261].

“Бо усули релаксатсияи магнитии ядрӣ ҳосилшавии комплексиҳои манган(II) бо лигандҳои оксиэтилидендифосфонӣ ($OEDP$, H_4L) омӯхта шудааст. Сфераи якуми комплексиҳои ҳосилшудаи манган ҳолати гидратӣ дорад. Намаки динатрии кислотаи $OEDP$ дар тиб васеъ истифода мешавад. Он корректори хуби метаболизми бофтаҳои устухон ва пайвандҳо мебошад. Дар маҳлули системаи $Mn(II)$ - $OEDP$ дар вақти канда шудани ду молекулаи об аз сфераи якуми координатсионӣ манган ҳосил мешавад. Комплекс дар сфераи дохилӣ як молекулаи лиганд дошта, дар муҳити турш ба вучуд меояд. Бо иони марказӣ он ба таври бидентатӣ пайваст мебошад. Моделсозии риёзӣ нишон додааст, ки қимати константаи устувории комплекс ба $lg\beta=3,85$ то $pH=5$ баробар аст. Дар шароити мазқури обӣ танҳо комплекси моноядроии безаряди MnH_2L мавҷуд мебошад. $Mn(II)$ бо $OEDP$ пайвастҳои анионӣ ҳосил намекунад” [262].

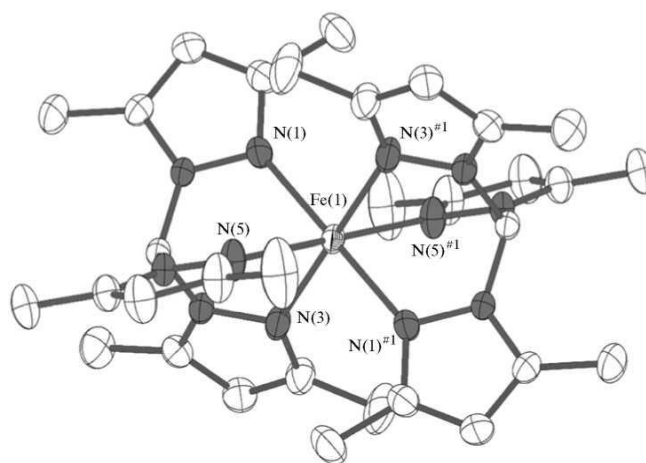
“Системаи $Mn(II)$ - $Gd(III)$ -1-гидроксиэтилидендифосфонӣ ($HEDP$, H_4L) бо тариқаи титронии pH -метрӣ ва коркарди моделсозии риёзӣ омӯхта шудааст” [239].

“Таъин гаштааст, ки дар системаи Mn^{2+} - $HEDP$ 11 шакли комплекси (сето - биядрӣ) ҳосил мешаванд. Агар металлро ба Gd^{3+} иваз кунанд дар система 16 комплекс (сето - биядрӣ) ҳосил мегарданд. Дар фосилаи ниҳоят

турши рН, ҳангоми мавҷудияти ҳарду катион, комплексҳои гетероядрой ҳам мешаванд. Афзоиши рН ба хориҷ шудани протон ва ҳосил шудани комплексҳои гетероядрой бо таносуби Gd:Mn:HEDP (1:1:1; 1:1:2 ва 1:1:3) меорад” [263].

“Пайвастиҳои комплекси гетероядрой чунин ҳосил мешаванд. Миқдори ҳисобшудаи оҳани металлӣ (барқароршуда) ва карбонатҳо ё гидрокарбонатҳои металлҳои мувофиқ (Mn, Co) кислотаи аспарагинро ба колбаи реакционӣ андохта, 50-80 мл оби дистиллирониди илова карда омехтаи реаксионро гарм мекунад. Дар муддати 2-3 соат реаксияро то қатъ шудани хориҷшавии газҳо (H_2 ё CO_2) давом медиҳанд. Моддаҳои ба реаксия вориднашударо филтр карда маҳлулро дар ҳаммоми обӣ бухор мекунад. Пайвастиҳои поликристаллии хокашакл ҳосил мешаванд. Онҳоро чудо намуда дар эксикатор дар болои кислотаи сулфат хушк мекунад” [264].

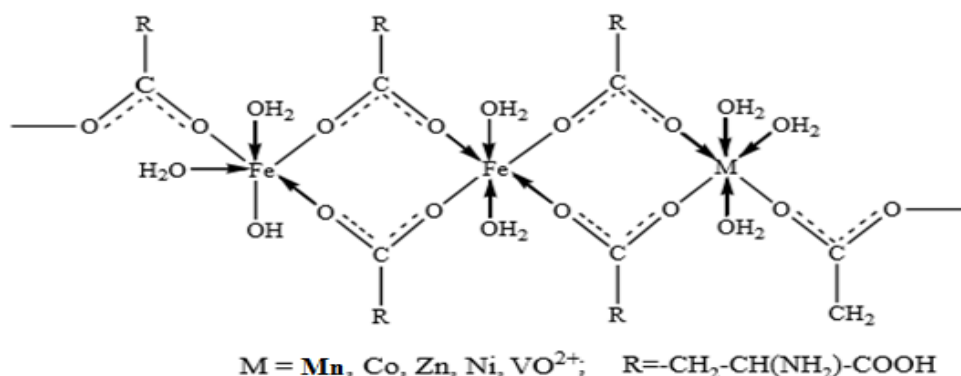
Дар фосилаи ҳарорати 60-240⁰C ва вақти таҷзияи термикӣ комплексҳои гетероядроии кислотаи аспарагин бо оҳан ва d-металлҳо (Me=Mn, Co, Ni, Zn, VO) хориҷ шудани молекулаҳои берунасферавӣ ва координатсияи об ба амал меоянд. Ҳарорат баланд шавад дар дериватограмма экзоэффектҳо мушоҳида мешаванд. Сабабаш - таҷзияи зина ба зинаи лиганди аспарагинатӣ мебошад. Он тавассути гурӯҳҳои -COOH ба атоми марказӣ пайваст мешавад.



Расми 1.7. – Комплекси гетероядроии оҳан ва манган бо кислотаи аспарагин (Fe-Asp-Mn)

“Пас аз хориҷ шудани об дар ҳарорати 230-480 °C зинаи дуҷоми деструксия ба амал меояд, зинаи охирин бошад дар ҳарорати 250-350 °C сурат мегарад. Оксидҳои металлҳои Fe_2MnO маҳсули ниҳои мебошад” [264]. “Як намуди лигандҳои махсуси макросиклии тетрапирролиро коррол меноманд. Аз рӯй сохтор онҳо аналогҳои порфиринаҳо (H_2P) мебошанд. Корролҳо дар амал ҳамчун металлокомплексҳо ($MCor$) истифода шуда хосиятҳои баланди каталитикӣ нишон медиҳанд. Онҳо дар соҳаи энергетика ва тиб аҳамияти калон доранд” [265]. Устувории химиявии комплексҳоро аз реаксияи диссоциатсияи металлокорролҳо дар муҳитҳои протондонорӣ муайян мекунанд: $(X-)MnCor^+ \dots \rightarrow [H_4CorH]^{2+}$ (1)

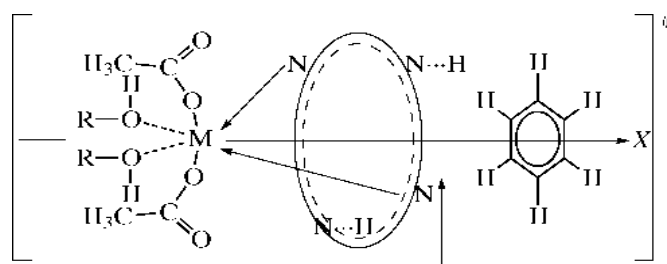
Дар қори мазкур комплексҳои корролҳои мезо- ва ундека-ивазшуда бо манган, мис ва руҳ ҳосил шудаанд. Устувории онҳо дар равандҳои диссоциатсияи протолитикӣ бо усули таҳлили спектралӣ таҳқиқ шудааст.



Расми 1.8. – Комплексҳои сохти полимерӣ доштаи пайвастаҳои омехталигандии оҳан бо кислотаи аспарагин (марказҳои асосӣ аз Fe^{3+} ва d-металлҳо иборатанд)

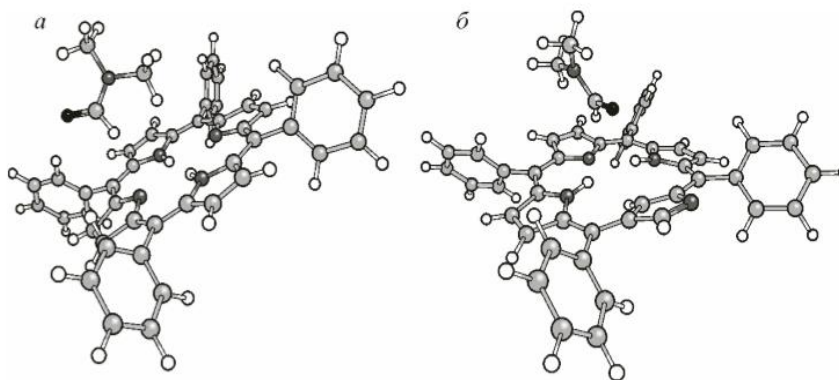
“Барои комплексҳои мезотрифенилкоррол(I) суръати ин раванд дар қатори чунин металлҳо $Zn < Mn < Cu$ меафзояд. Агар дар таркиби макросикл: $IVb < IIIb < Ia < IIa$ хосияти электронодонории ивазкунандаҳо зиёд гардад суръати диссоциатсияи манганкорролҳо меафзояд. Ҳангоми диссоциатсияи металлокорролҳо таъсири мутақобилаи донорию аксепторӣ, кислотагӣю асосӣ Ҷой доранд. Аммо равандҳои дохилимолекулавии редокс (оксидшавию барқароршавӣ) низ ба амал меоянд. Ин бошад боиси ҳосил шудани маҳсулоти иловагӣ мегардад” [5].

Синтези порфиринҳо бо хосиятҳои гуногуни физикию химиявӣ васеъ рушд меёбад. Ҳосилаи дастрастарини порфиринҳои синтетикӣ тетрафенилпорфин мебошад. Комплекси он ҳамчун ҷузъҳои фаъоли маводҳои нав истифода мешаванд. Таъсири ҷамъшавии гурӯҳҳои трет-бутилӣ дар ҳалқаҳои фенилии тетрафенилпорфин ба суръати реаксияи комплексиҳосилкунии тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфин (I) бо атсетатҳои рух(II), мис(II) ва кадмий(II) дар кислотаи атсетат бисёр муҳим аст. Системаи мазкур бо усули кинетикаи химиявӣ дар ҳалқунандаҳои омехтаи этанол-бензол таҳқиқ шудааст.



Расми 1.9. – Ҳудуди экраниронии банди N-H.

Ҳисоби тавсифоти активатсионии равандҳои ҳосилшавии комплексиҳо гузаронида шудааст [266, 267].



Расми 1.10. – Намудҳои таъсири мутақобилаи молекулаҳои диметилформамид

Таъин гаштааст, ки комплекси Cu(II) нисбат ба Zn(II) се маротиба тезтар ҳосил мешавад. Вақти илова намудани бензол ба ҳалқунандаи органикӣ суръати реаксия паст мешавад. Сабаб - молекулаҳои бензол солватҳои устувор ҳосил карда, монеаи стерикӣ мегарданд.

“Ҳусусияти муҳимтарини олигопирролҳои хаттӣ қобилияти хелатбандии онҳо нисбат ба катионҳои металлҳои дувалента мебошад” [268].

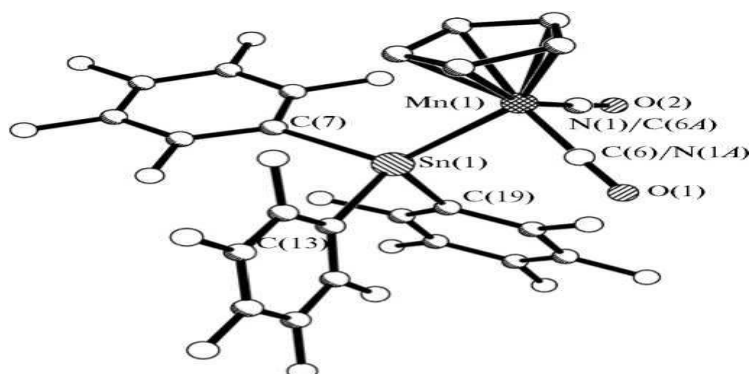
Ин хосият имкон дод, ки тест-системаҳои ҳассосияташон баланд сохта шаванд. Бо истифодаи ин тестҳо миқдори хеле ками металлҳои захрнок аз объектҳои физиологӣ: маҳлулҳои обию органикӣ, хок, партовҳо ошкор ва экстракт шаванд.

“Комплекси $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) (пиридоксин бо сулфати манган) дар маҳлули обӣ ҳосил шудааст. Сохти молекулаи комплекс бо усули таҳлили рентгеносохторӣ таъин шудааст. Атоми Mn бо ду молекулаи пиридоксин ва ду молекулаи об пайваस्त шуда, октаэдр ҳосил кардааст. Дар маркази симметрия аниони сулфат ҷойгир буда, ғайриориентиршуда мебошад” [269].

“Дар қорҳои мазкур комплексҳои нави таркибашон $[\text{M}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ синтез шудаанд. Дар омехтаи реакционӣ ϵ -капролактама (КПЛ) ва роданидҳои Mn(II), Co(II), Ni(II) истифода гаштаанд. Бо тариқаи таҳлили рентгеносохторӣ муайян шуд, ки ин пайваस्ताгиҳо ҳамсохтор мебошанд. Сохторҳои $[\text{Mn}(\text{II})(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ (1), $[\text{Co}(\text{II})(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ (2) ва $[\text{Ni}(\text{II})(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ (3) молекулавианд. Атоми металл чор молекулаи КПЛ-ро тавассути атомҳои оксиген ва ду гурӯҳи NCS-ро ба воситаи атомҳои нитроген пайваस्त мекунад. Ҳосилшавии кристаллҳо дар сингонияи моноклинӣ мушоҳида мешавад. Комплексонҳои этилендиаминтетраатсетат (ЭДТА) ва диэтилентетрааминпентаатсетат (ДТПА) ҳам бо манган(II) дар маҳлулҳои обӣ комплексҳо ҳосил мекунанд” [136, 270-272].

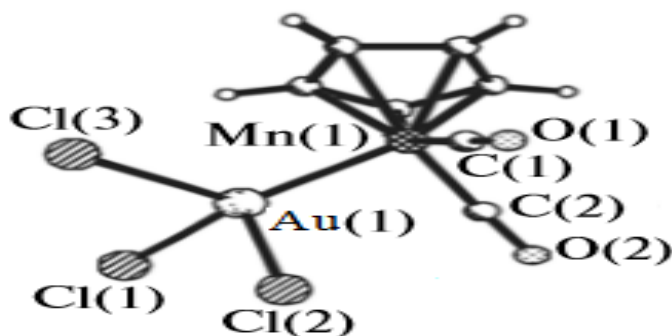
Як қатор пайваस्ताҳои комплекси манган ҳосил шуданд, ки дар онҳо табиати металл ва таносуби M:Sn фарқ мекунад. Аз таъсири $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ бо $(\text{Ph}_4\text{As})^+(\text{SnCl}_3)^-$ комплекси ионии $[\text{Ph}_4\text{As}]^+ + [\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]^-$ (I) ҳосил шуд. Агар ба комплекси $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ бо $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_3$ таъсир кунед, пайвасти дигар $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (II) ба даст меояд. Дар комплекси $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$ хлор бо гурӯҳҳои фенилатсетиленидӣ иваз шавад, пайвасти нейтралӣ оҳан $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (III) ҳосил мегардад. Сохти комплексҳо бо тариқаи таҳлили рентгеносохторӣ муайян шудааст. Маълумотҳо кӯтоҳшавии шадиди бандҳои оддии металлҳои интиқолий M

(Mn, Fe, Pt) бо элементҳои вазнини ғайриинтиқолий (Sn ва P) нишон доданд. Дарозии бандҳои M–Sn дар I, II ва III амалан аз табиати ивазкунандаҳо дар атоми қалъагӣ вобаста нест.



Расми 1.11. – Пайвасти комплекси гетероядроии $C_5H_5Mn(CO)(NO)SnCl_3$

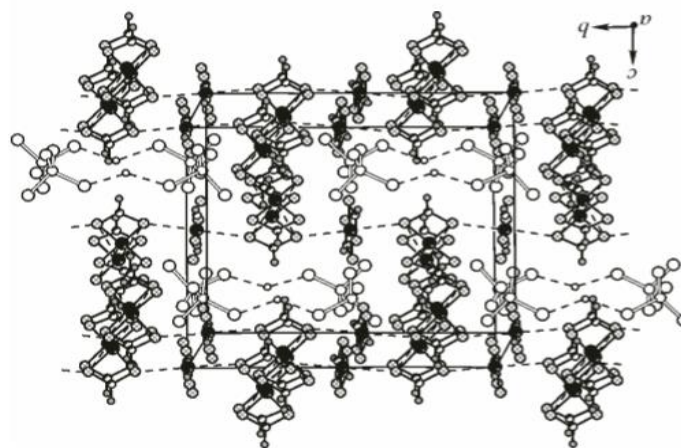
“Ба пайвастиҳои мураккаби комплекси манган ва тилло чунин корҳо бахшида шудаанд” [273-274]. Муаллифон синтезро дар муҳити турш (HCl) гузаронидаанд. Бо тариқай таҳлили рентгеносохторӣ сохти молекулаи комплекс муайян гаштааст. Барои комплекс ҳамаи нишондиҳандаҳои кристаллографӣ муайян шудааст. Як фрагменти сохти молекулаи комплекси тадқиқшуда дар рас. 1.12 оварда шудааст.



Расми 1.12. – Фрагменти молекулаи пайвасти комплекси



“Боҳамтаъсиркунии комплекси манган(II) $[Mn_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]$ бо анионҳои $[AuCl_4]^-$ дар муҳити 2M HCl омӯхта шуд. Комплекси полимерии чунин таркиб дошта $([H_3O][Au\{S_2CN(CH_2)_6\}] \cdot [Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4][MnCl_4]_2)_n$ ҳосил гаштааст” [278]. Бо истифодаи тариқай рентгеносохторӣ сохти комплекс муайян карда шудааст.



Расми 1.13. – Комплекси полимерии таркибаш



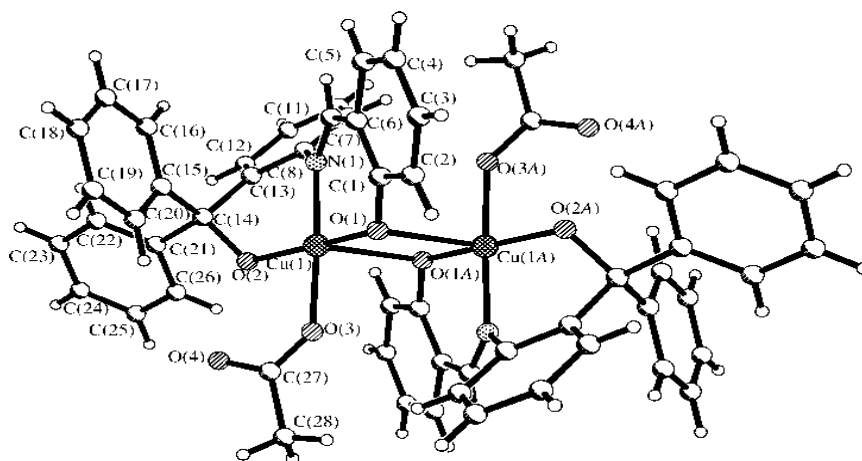
Тадқиқи хосиятҳои комплекси анионии кластери бор $[\text{B}_n\text{H}_n]_2^-$ ($n=10, 12$) нишон медиҳад, ки системаҳои электронашон нокифоя (дефитсит) мебошанд. Аммо онҳо метавонанд дар реаксияҳои комплексоилкунӣ иштирок кунанд. Дар ин маврид табиати метали комплексоилкунанда нақши асосиро мебозад. Дар ҳосилшавии комплекси метали кислотаҳои нарм (мувофиқи Пирсон), анионҳои кластери бор (ивазнашуда) ба атоми металл бо бандҳои семаркази дуэлектронӣ пайваست мешаванд.

“Реаксияҳои ҳосилшавии комплекси манган(II) бо 2,2'-бипиридилро дар мавҷудияти анионҳои кластери бор $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ва $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ дар атсетонитрил омӯхтаанд. Комплекси моно- ва биядроии манган(II) таркибашон: $[\text{Mn}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ ва $[\text{Mn}_2(\text{Bipy})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ҳосил шудааст. Анионҳои кластери бор дар реаксия ҳамчун зиддионҳо иштирок доранд. Бо тариқи таҳлили рентгеноструктурӣ сохти комплексо муайян шудааст” [279].

“Бори аввал комплекси атсетати мис(II) бо 2-(2-гидроксифенил)-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазин (L) ҳосил шудааст. Бо истифодаи тариқи рентгеноструктурӣ сохти комплекс аввалин бор муайян шудааст. Шакли комплекси синтезшуда ду молекулаи биядрой кристалл гардидааст. Таркиби онҳо $[\text{Cu}_2(\text{D-L})_2\text{Ac}_2]$ (якхела) ва сохташон ҳам якхела мебошад. Лиганд дар таутомерияи азометинӣ мавҷуд аст. Он хелатӣ-пулчагии тридентатӣ мебошад. Атомҳои мис бошанд бо ду атоми оксиген дар шакли тетрагоналӣ-пирамидалӣ пайваст мегарданд. Дар комплекс тавассути атоми

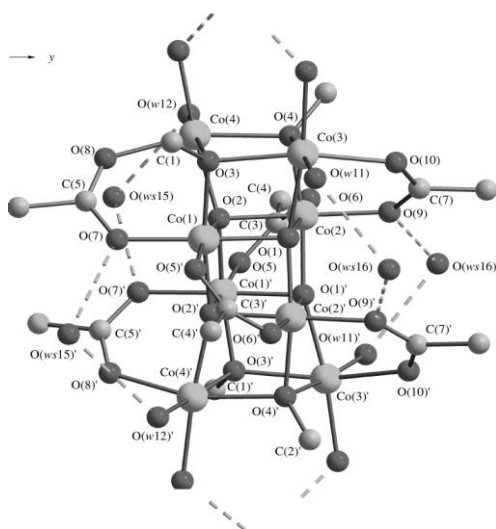
нитрогени як лиганд координатсия дар ҳамвори экваториалӣ сураг мегирад. Бо атоми оксигени лиганди дуюм дар маҷкаи аксиалӣ. Маҷкаи чорум экваториалӣ мебошад” [246].

Монокристаллҳои комплекс дар омехтаи ҳалқунандаҳои органикии хлороформ-спирт (1:1) ҳосил шуданд. Барои ин дар 2,5 мл этанол 0,0379 г лиганд (L) илова намуда, баъдан 2,5 мл этанол бо 0,0200 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ илова намуда, маҳлули реакционӣ дар яхдони баргашта, то 50-60 °C то пайдо шудани таҳшин гарм шуд.



Расми 1.14. – Сохти молекулаи комплекси $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Ac}_2]$

“Бори аввал бо усули кристаллизатсия аз омехтаи маҳлулҳои $\text{Me}_2\text{CO}-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ ва ацетати кобальт(III), комплекси кобальт бо таркиби $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Co}_4^{\text{II}}(\text{HO})_4(\text{OMe})_4(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_8]\text{F}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ба даст омадааст” [281].



Расми 1.15. – Комплекси ацетатии кобальт

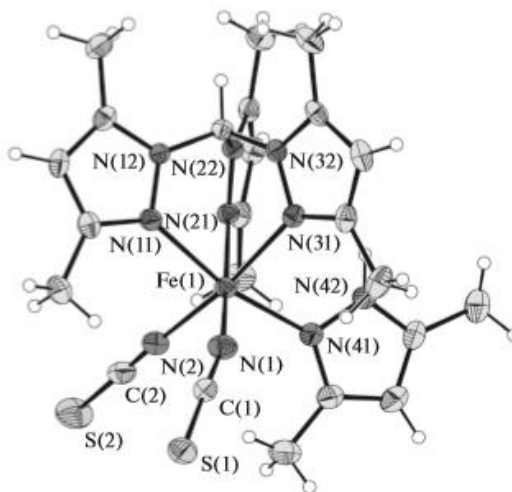
“Ин комплекси ҳаштядрой мебошад. Он кобалтҳои(III) ва (II) дошта бо усули таҳлили рентгеносохторӣ омӯхта шудааст. Маълумоти кристаллҳои моноклинӣ: гурӯҳи фазоии C_2/c , $a = 17.222$; $b = 16.836$; $c = 16.586 \text{ \AA}$; $\beta = 94.902^\circ$; $Z = 4$ аст. Комплексиҳои оҳан бо кислотаи аспарагин ва вориднамудани d-металлҳои: Mn; Co; Zn; Ni; VO ҳосил ва таҳқиқ шудаанд” [282-284].

“Атомҳои Fe^{2+} ва Fe^{3+} дар ҳамаи комплексиҳои ҳосилшуда муайян гардиданд. Дар қатори зикршуда ҳиссаи Fe^{2+} дар пайвастиҳои гетероядрӣ афзоиш ёфтааст. d-металлҳои ба системаи «Fe-Asp» воридшуда сохтори асосии комплексо тағйир намедихад. Аммо метавонад ҳиссаи Fe^{2+} -ро зиёд кунанд. Ионҳои d-металлҳо: Mn; Co; Zn; Ni; VO ба пайвастиҳои комплексиҳои Fe-Asp таъсир мерасонад ва сохти эҳтимолии пайвастиҳои гетероядрӣ ҳосилшударо муайян мекунад. Дар комплексиҳои атомҳои марказии Fe^{3+} ва Fe^{2+} баландиспинӣ мебошанд. Онҳо конфигурасияҳои электронии $t_{2g}^3e_g^2$ ва $t_{2g}^4e_g^2$ доранд. Эҳтимолияти комплексиҳои сохти «полимерӣ» ҳосил шудан, ки дар онҳо танҳо марказҳои «асосӣ» аз Fe^{3+} ва d-металлҳо иборатанд ва ионҳои Fe^{2+} нақши «пулча»-ро мебозанд [70, 82, 284, 285] мавҷуд аст”.

“Комплексиҳои анионҳои амокситсиллин (Ax_n^-) бо ионҳои Mn^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} ва Cd дар қувваи ионии 0,1 (KNO_3) ва ҳарорати $20^\circ C$ дар маҳлули обӣ бо усули титронии рН-метрӣ омӯхта шудааст” [286].

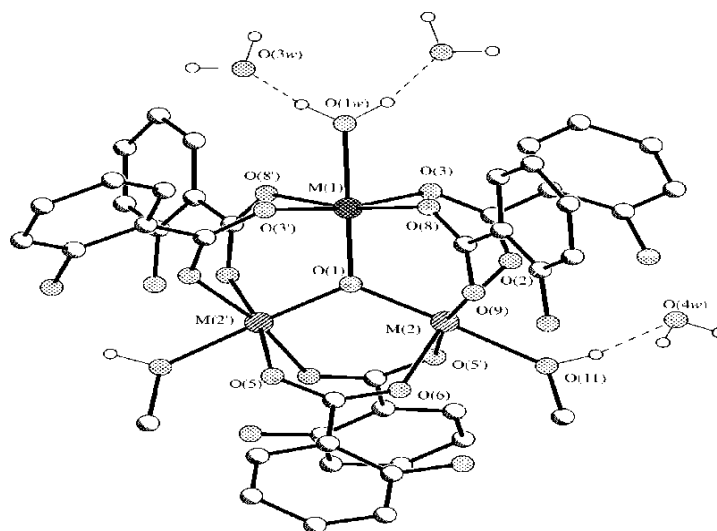
“Муайян гардид, ки дар муҳити нейтралӣ ва сусти ишқорӣ пайвастиҳои комплексиҳои таркибашон MAx_n^+ ва $M(OH)Ax_n$ ҳосил мешаванд. Барои ҳамаи комплексиҳои константаҳои ҳосилшавӣ ва ҳудуди ҳосилшавиашон ҳисоб карда шудааст [287, 288]. Ҳамаи металлҳои интиқоли, хусусан оҳан, барои организми зинда ниҳоят заруранд. Хосиятҳои комплексиҳои пеш аз ҳама аз табиати металл ва лиганд вобастаанд. Оҳан, масалан, метавонад миоглобин, гемоглобин (комплексиҳои дохилӣ) ҳосил кунад. Дар онҳо дараҷаи оксидшавии металл +2 боқӣ мемонад. Дар катализаторҳои ферментативӣ бошанд оҳан дараҷаи оксидшавии +3 дорад. Дар организми зинда ҳамаи биометаллҳо дар шакли пайвастиҳои комплекси мавҷуданд” [286-289]. “Ин шакл пайвастиҳои фаъолтар ва камзаҳртар мебошанд. Агар ин комплексиҳои боз

дорои лиганди органикии аз ҷиҳати биологӣ фаъол бошанд, пас аз ҳисоби эффекти синергетикӣ дору самараноктарин хоҳад буд” [82, 290-294].



Расми 1.16. – Сохтори комплексҳои роданиди оҳан(II) бо трис(3,5-диметилпиразол-1-ил) метан ($\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3$)

“Дар пайвастаҳо Phz - фталазин аст. Комплексҳо бо усулҳои электронии спектроскопия, қобилияти магнитии статикӣ, спектроскопияи ИК ва таҳлили рентгеносохторӣ омӯхта шудаанд. Монокристаллҳо ҳосил карда шудаанд, сохторҳои молекулавӣ ва кристаллии оҳани(II) муайян гаштаанд. Тадқиқи вобастагии ҳароратии $\mu_{\text{эф}}$ (Т) дар ҳудуди 2–300 К нишон дод, ки дар комплексҳои I ва II байни ионҳои оҳан(II) таъсири мубодилавӣ монанд ба хосияти антиферромагнитӣ мушоҳида мешавад. Спектроскопияи муосири ИК аксар вақт барои таҳқиқи ҳам таркиб ва ҳам сохтор истифода мешаванд” [295]. Агар дар муҳити H_2O ; CH_3OH ; ДМАА ва ДМФА нитрати оҳан бо салитсилати магний, хлориди оҳан ва кобалт бо салитсилати аммоний бо ҳам таъсир кунанд, пайвастҳои комплекси сеядроии гетерометаллии $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6\cdot\text{MAA}]\cdot 0.4(\text{H}_2\text{O})_{2.6}] \cdot 4\text{ДМАА}$ (I), $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ДМФА} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (II) ва $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot \text{ДМАА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) ҳосил мешаванд. Дар I ва II-юм омплекс сохтори молекулавии $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{R-COO})_6\text{L}_3] \cdot n\text{Solv}$ мувофиқи таҳлили рентгеносохторӣ чунин мебошад:

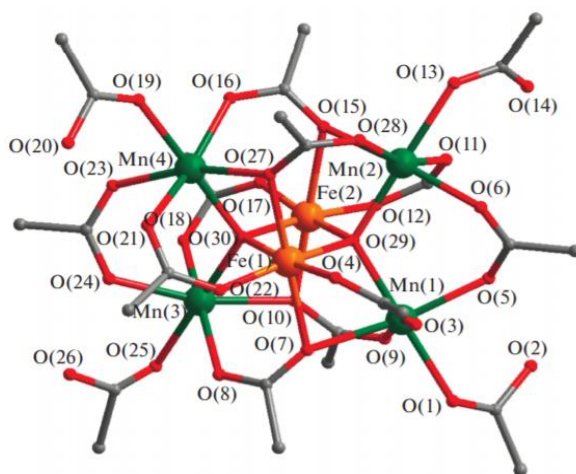


Расми 1.17. – Сошти комплекси гетероядроии оҳан бо кобалт

“Ионҳои Fe^{3+} дар ҳолати баландиспинӣ ($S=5/2$) бошанд қиматҳои параметрҳои спектрҳои гамма - резонансии комплексҳоро ишора мекунад. Таъсири мутақобилаи антиферромагнитӣ бо параметри $J= - 44 \text{ см}^{-1}$, $g=2.05$ (барои I) байни ионҳои парамагнитии Fe^{3+} сурат мегирад” [296-298].

“Комплексҳои оҳан(III) бо пиразолонҳо омӯхта шуд. Ҳосилшавии комплексҳои таркибашон гуногун муайян карда шуд. Табиати пиразолонҳо ба усувориҳои комплексҳо таъсир мекунад. Константаҳои протонизатсияи лигандҳо дар қатори антипирин < аналгин < пирамидон кам шаванд, қиматҳои константаҳои усувориҳои комплексҳо меафзояд. Антипиринатҳои $Fe(III)$ дар муҳити турш ба таҷзияи редокс дучор мешаванд” [299].

“Бори аввал пивалатҳои шашядроии $Fe(III)$ - $Mn(II,III)$ бо усули термолизи сахтфазавӣ бо таркиби $[Fe_2Mn(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$ дар ҳарорати $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ҳосил карда шудаанд. Таносуби ионҳои оҳан ва манган фарқ мекунад. Сошти комплексҳо бо усули таҳлили рентгеносохторӣ таъин гаштааст. Ионҳои Fe^{3+} дар ҳолати баландиспинӣ қарор доранд ва дар муҳити октаэдри атомҳои оксиген ҷойгир мебошанд (рас. 1.18)” [300].



Расми 1.18. – Сохти пивалати таркибаш $[\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$

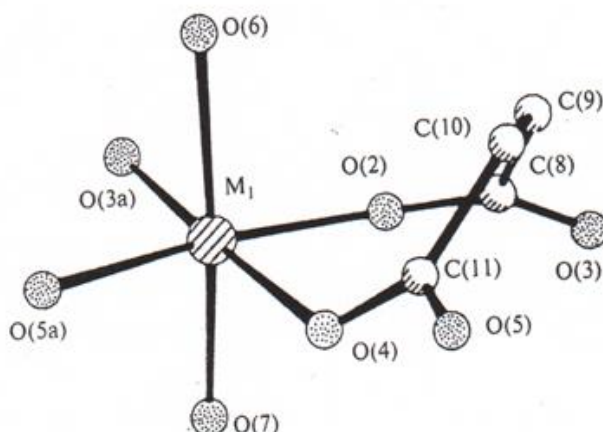
“Бори аввал комплексҳои оҳан(II) бо трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан $\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}$ ва ионҳои клозоборат(2) ҳосил карда шуд. Таркиби онҳо чунинанд: $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I) ва $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II). Дар ҳарорати 325 К комплексҳо бо усулҳои спектроскопияи ИК, спектроскопияи электронии инъикоси диффузӣ ва қобилияти магнитии статикӣ омӯхта шуданд. Муайян шудааст, ки сохти комплексҳо - октаэдри вайроншуда мебошад ва гиреҳи координатсиониро FeN_6 ташкил мекунад” [301]. “Ба пайвастиҳои комплекси оҳан(III) бо лигандҳои гуногуни органикӣ корҳои зиёде бахшида шудаанд. Комплексҳосилкунии оҳан(III) бо никотинамид дар маҳлулҳои обии диметилсулфоксид омӯхта шуда, таркиб ва сохтори комплексҳо муайян карда шудааст” [302].

“Комплексҳосилкунии гидроксилӣ дар системаи мураккаби $\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ омӯхта шудааст. Муаллифон ҳуҳуди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси гетероядрӣ ва гидроксилӣ нишон додаанд” [303, 304].

“Дар кори мазкур комплексҳосилкунии манган(II) бо кислотаи 1-гидрокси-1,1-бисфосфонӣ (HEDP) таҳқиқ шуда, таркиб ва устувории комплексҳои ҳосилшуда муайян гардидааст” [305]. Муайян шудааст, ки ба таркиби комплексҳо (сфераи дохилии координатсионӣ) зуд-зуд гурӯҳи гидроксилӣ дохил мешавад ё лигандро иваз мекунад.

“Нисбат ба оҳан(III), ба комплексҳосилкунии оҳан(II) корҳои хеле камтар бахшида шудаанд. Сабаб - ноустувории оҳан(II) мебошад. Дар кори мазкур бис(ситрато)германатҳои d-металлҳои дувалента (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) таҳқиқ гаштаанд. Сохтори кристаллӣ ва молекулавии комплекс муайян шудааст. Он чунин намуд дорад $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ” [306].

“Кристаллҳои зарраҳои комплекси синтезшуда дар дифрактометрҳои рентгенофазавӣ, рентгеносохторӣ, ДРОН-УМ1, ДРОН-ЗМ ва дифрактометри автоматии монокристаллии CAD4 таҳлил шудаанд. Комплексҳо то 450°C дар C-дериватограф ҳангоми гарм кардан раванди таҷзияи термикиашон омӯхта шуд” [286, 307, 308]. Нишон дода шудааст, ки комплекси миёна сохтори зеринро доранд (рас. 1.19). Хусусияти комплекси омӯхташуда - ҳосилшавии сикли хелатии ҳафтқабата мебошад.



Расми 1.19. – Фрагменти полиэдри координатсионии малеатҳои нормалии $[\text{M}_1(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$ оҳан, манган, кобалт ва никел(II)

“Пайвастиҳои комплекси оҳан(II) бо 3,5-диметилпиразол-1-илметан дар шуъбаи сибирӣ Институти химияи ғайриорганикӣ (СО РАН) ҳосил карда шудаанд. Барои омӯختани онҳо тарикаҳои спектроскопияи ИК, электронӣ, таҳлили рентгеносохторӣ, қобилияти магнитии статикӣ барои ду модификатсияи полиморфии комплекси $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$ ва $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ истифода шудааст. Бо тарикаҳои мазкур сохтори кристаллии комплекси синтезшуда муайян карда шудааст” [309].

1.8. Таъсири ҳарорат ва қувваи ионӣ ба параметрҳои термодинамикӣ

Дар реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ, ҳангоми вайрон шудани кабатҳои гидратии зарраҳои дар реаксия иштироккунанда ($m+1-p>0$), тағйирёбии гармигунҷоиш дар реаксия мусбат мешавад. Бинобар ин, бо боло рафтани ҳарорат реаксия эндотермикитар ва ё камтар экзотермикӣ мегардад. Дар ҳақиқат, тамоми реаксияҳои омӯхташудаи комплексиҳосилкунӣ бо аминокислотаҳо бо боло рафтани ҳарорат камтар экзотермикӣ мешаванд.

Эффекти гармии экзотермикии реаксия нишон медиҳад, ки ҳосил шудани бандҳо байни атоми марказӣ ва лиганд раванди аз ҷиҳати энталпиявӣ муфид аст. Бузургии ΔG° сарфи гармиро, ки барои десолвататсияи қисми атоми марказӣ ва лиганд зарур аст, ҷуброн мекунад. Координатсияи аминогурӯҳҳо саҳми манфиро дар энталпияи комплексиҳосилкунӣ таъмин менамояд. Экзотермикии эффектҳои гармӣ дар равандҳои комплексиҳосилкунӣ бо зиёд шудани қувваи ионӣ меафзояд.

Баръакси ин, бо боло рафтани ҳарорат эффектҳои гармии реаксияҳои комплексиҳосилкунӣ аз рӯйи қимати мутлақ кам мешаванд. Тағйирёбии энтропия қимати мусбат дорад, ки бо зиёд шудани қувваи ионӣ кам мешавад. Инро бо кам шудани гидрататсияи зарраҳои дар раванди комплексиҳосилкунӣ иштироккунанда, дар натиҷаи пурзӯр шудани ассотсиатсияи молекулаҳои ҳалкунанда ва рақобат аз ҷониби электролити заминавӣ, шарҳ додан мумкин аст. Вобастагии бештари ΔS° -ро аз қувваи ионӣ ҳангоми истифодаи электролитҳои заминавӣ бо ададҳои гидрататсияи баландтар интизор шудан мумкин аст.

Қатори Ирвинг-Уилямс ва параметрҳои сохторӣ. Қобилияти комплексиҳосилкунии металлҳои интиқолий бо биолигандҳо аксар вақт тавассути қатори Ирвинг-Уилямс тавсиф карда мешавад: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Аммо мавқеи руҳ дар ин қатор доимӣ нест. Эффектҳои гармии равандҳои ҳосилшавии комплексҳо (устувории банди β -аланин бо иони металл) барои комплексҳои таркибашон 1:1 ва 1:2 дар қатори

$Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ ва барои Серин дар қатори $Co^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+}$ зиёд мешаванд. Вобастагии аналогӣ дар устувории ин комплексҳо низ мушоҳида мешавад.

Хусусияти тағйирёбии энталпияи реаксияҳои комплексҳосилкунӣ бо параметрҳои сохторӣ алоқаманд аст. Бо ҳосилшавии қабатҳои d, бандҳои координатсионии M–N, инчунин M–O мустаҳкам шуда, ҳангоми анҷом ёфтани сохтори координатсионӣ ба максимум мерасанд. Барои комплексҳои Zn, Co, Ni, Cu ва Cd масофаҳои миёнаи M–O ва махсусан M–N дар мис ба максимум мерасанд, ки ин боиси эффекти максималии гармӣ дар комплексҳои лигандҳои омӯхташуда дар ин қатор мегардад.

Герни баъзе қонуниятҳоро дар тағйирёбии ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати параметрҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилкунии иони руҳ(II) дар қатори аминокислотаҳо қайд кардааст (ҷадв. 1.11).

Ҷадвали 1.11. – Ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати тавсифоти термодинамикии равандҳои ҳосилшавии комплексҳои ионҳои руҳ(II) бо глитсин, β-аланин, D,L-триптофан ва Серин дар ҳарорати 298,15 K

Раванд	$-\Delta_{\text{comp}}G^0_3$ кҶ/мол	$-\Delta_{\text{comp}}G^0_{\text{нз}} =$ $-\Delta_{\text{comp}}H^0$ кҶ/мол	$-\Delta_{\text{comp}}H^0_3$ кҶ/мол	$\Delta_{\text{comp}}S^0,$ Ҷ/(мол K)
$Zn^{2+} + Ala^- = ZnAla^+$	19,28	17,11	6,85	87,6
$Zn^{2+} + 2Ala^- = ZnAla_2$	35,72	29,63	12,69	162,4
$Zn^{2+} + Trp^- = ZnTrp^+$	23,46	18,18	8,33	106,6
$Zn^{2+} + 2Trp^- = ZnTrp_2$	41,19	36,72	14,63	187,2
$Zn^{2+} + Ser^- = ZnSer^+$	25,51	15,16	9,06	116,0
$Zn^{2+} + 2Ser^- = ZnSer_2$	37,21	28,14	13,21	169,1

Аввалан, барои тамоми реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои яккоординатсионии аминокислотаҳои алифатӣ дар қатори Серин, β-аланин ва D, L-триптофан, афзоиши бузургии Δ_rH^0 тақрибан ба миқдори 2 кҶ/мол мушоҳида мешавад (барои Серин 15,16 кҶ/мол, β-аланин 17,11 кҶ/мол ва D, L-триптофан 19,32 кҶ/мол).

Ќузъҳои новобаста аз ҳарорати $\Delta_rH_{нз}$ барои реаксияҳои комплексиҳосилкунии Серин бо ионҳои металлҳои гузариш (ҷадвали 8) қиматҳои манфӣ доранд. Бузургии онҳо барои комплексҳои таркибашон якхела (ML^+ , ML_2 ва ML_3^-) дар қатори Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ва Ni^{2+} манфитар мешавад. Саҳмҳои $\Delta_rH_{нз}$ барои системаи β -аланин - металл - об барои комплексҳои моно- ва бискоординатсионии кобалт(II) ва кадмий(II) (ва ҳатто рух(II)) ба ҳам хеле наздиканд, вале барои никел(II) қимати мутлақи онҳо ба таври назаррас (қариб ду баробар нисбат ба рух) меафзояд.

Ҷадвали 1.12. – Ҷузъҳои вобаста ба ҳарорат ва новобаста аз ҳарорати тавсифоти термодинамикии равандҳои ҳосилшавии комплексҳои металлҳои d-интиқоли бо Серин

Раванд	$-\Delta_{comp}G^0_3$ кҶ/мол	$-\Delta_{comp}G^0_{нз} = -\Delta_{comp}H^0$ кҶ/мол	$-\Delta_{comp}H^0_3$ кҶ/мол	$\Delta_{comp}S^0$, Ҷ/(мол К)
$Co^{2+} + Ser^- = CoSer^+$	23,22	14,59	8,25	105,5
$Co^{2+} + 2Ser^- = CoSer_2$	40,27	28,22	14,31	183,1
$Co^{2+} + 3Ser^- = CoSer_3^+$	52,69	40,66	18,72	239,5
$Ni^{2+} + Ser^- = NiSer^+$	21,77	22,50	7,73	98,9
$Ni^{2+} + 2Ser^- = NiSer_2$	36,99	44,61	13,14	168,1
$Ni^{2+} + 3Ser^- = NiSer_3^+$	48,34	61,39	17,17	219,7
$Zn^{2+} + Ser^- = ZnSer^+$	25,51	15,16	9,06	116,0
$Zn^{2+} + 2Ser^- = ZnSer_2$	37,21	28,14	13,21	169,1

Мувофиқи нақшаи Герни, ҷузъҳои вобаста ба ҳарорати Δ_rH дар ҳама ҳолатҳо мусбат мебошанд ва барои комплексҳои кобалт, рух, никел ва мис бо аминокислотаҳо қиматҳои наздик доранд, яъне ба сохтори электронии иони марказӣ кам ҳассос мебошанд. Ҷузъҳои новобаста аз ҳарорати Δ_rH қиматҳои манфӣ доранд ва бузургии онҳо барои комплексҳои аналогӣ дар қатори аз кобалт то мис манфитар мешавад. Ҷузъҳои новобаста аз ҳарорати Δ_rH ба

координатсияи лигандҳо тавассути атомҳои оксигени донории гурӯҳҳои атсетатӣ кам ҳассос буда, тавассути табиати иони марказӣ ва шумораи атомҳои координатсияшудаи нитрогени иминӣ муайян карда мешаванд. Қимати мусбати ΔrS барои тамоми комплексҳои аминокислотаҳо бо металлҳои d-металлҳои интиқолий аз сусти шудани қувваи таъсири мутақобилаи электростатикии молекулаҳои кутбии ҳалқунанда бо иони комплексӣ ва озод шудани миқдори муайяни молекулаҳои об аз қабатҳои гидратии реагентҳои аввалия шаҳодат медиҳад. Моделсозии математикии мувозинат дар маҳлулҳои ионҳои d-металлҳои интиқолий бо β -аланин, серин ва D,L-триптофан нишон дод, ки зарраҳои комплексиҳои ғолиб дар маҳлулҳои аминокислотаҳои $MeAm^+$ ва $MeAm_2$ мебошанд.

Бо усули бевоситаи калориметрӣ энталпияҳои реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплексиҳои ионҳои металлҳои интиқолий бо β -аланин, D, L-триптофан ва Серин дар ҳароратҳои мухталиф ва дар фосилаи васеи концентратсияи электролити заминавӣ муайян карда шуданд. Таъсири термодинамикии бадастомадаи равандҳои комплексиҳои ҳосилшавӣ дар системаҳои «ионҳои d-металлҳои интиқолий бо β -аланин, серин» дар ҳароратҳои гуногун ва ҳолати стандартӣ маҳзани маълумоти термохимиявиро барои аминокислотаҳои алифатикӣ ба таври назаррас пурра мекунад.

БОБИ 2. БО ТАРИҚАИ ТИТРОНИИ ПОТЕНСИОМЕТРӢ МУАЙЯН НАМУДАНИ КОНСТАНТАҲОИ РАВАНДҲОИ ПРОТОЛИТИИ КИСЛОТАҲОИ ОРГАНИКӢ

2.1. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи ГЛИТСИН

Маълумот дар бораи константаҳои протолитии глитсин дар шароитҳои ҳархела дар адабиёт мавҷуд мебошад. Аммо барои ҳисоб намудани мувозинатҳои равандҳои комплексҳосилкунӣ ва муайян намудани қонунияти муайян, қиматҳои константаи глитсин дар шароити омӯзиши комплексҳосилкунӣ лозим аст [72, 74, 114, 137-139].

Бо истифодаи усули титронии рН-метрӣ барои консентратсияҳои глитсин ($C_{\text{Gly}}=1 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{Gly}}=5 \cdot 10^{-2}$ мол/л) дар қувваҳои ионии 0,5 ва 1,0 мол/л (NaClO_4) константаи ионизатсияи аминокислотаи мазкур муайян гашт. Дар маҳлулҳои обӣ глитсин вобаста аз рН дар шаклҳои катионӣ, свиттер – ионӣ ва анионӣ вучуд дорад. Аз ин хотир барои ин кислота pK_1 ва pK_2 -ро муайян мекунамд. Натиҷаҳои мувозинатӣ бо истифодаи барномаи компютери «Excel» ҳисоб карда шуд [35, 78].

Шаклҳои катионӣ ва свиттер-ионии глитсинро чунин ифода мекунамд:

$$K_1 = \frac{[\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad (2)$$

Мувофиқи муодилаҳои 1 ва 2 константаҳои глитсин муайян карда шудаанд. Дар шароити заиф будани кислота ва баробар будани константаи мувозинатӣ ба консентратсияи умумии кислота барои ҳисоб намудани K_1 ва K_2 чунин муодилаҳоро истифода кардан мумкин аст:

$$pK_1 = p\text{H} + \lg C_{\text{к-га}}/C_{\text{намак}} \quad (3)$$

$$pK_2 = p\text{H} + \lg C_{\text{к-га}}/C_{\text{намак}} \quad (4)$$

Қиматҳои pK_1 бо титронии кислотаи перхлорат ва pK_2 – бо маҳлули ишқори натрий бо назардошти назарияи Дебай-Хюкел ба даст оварда шуданд.

Чадвали 2.1. - Қиматҳои рК-ҳои глитсин дар қувваҳои ионии гуногун

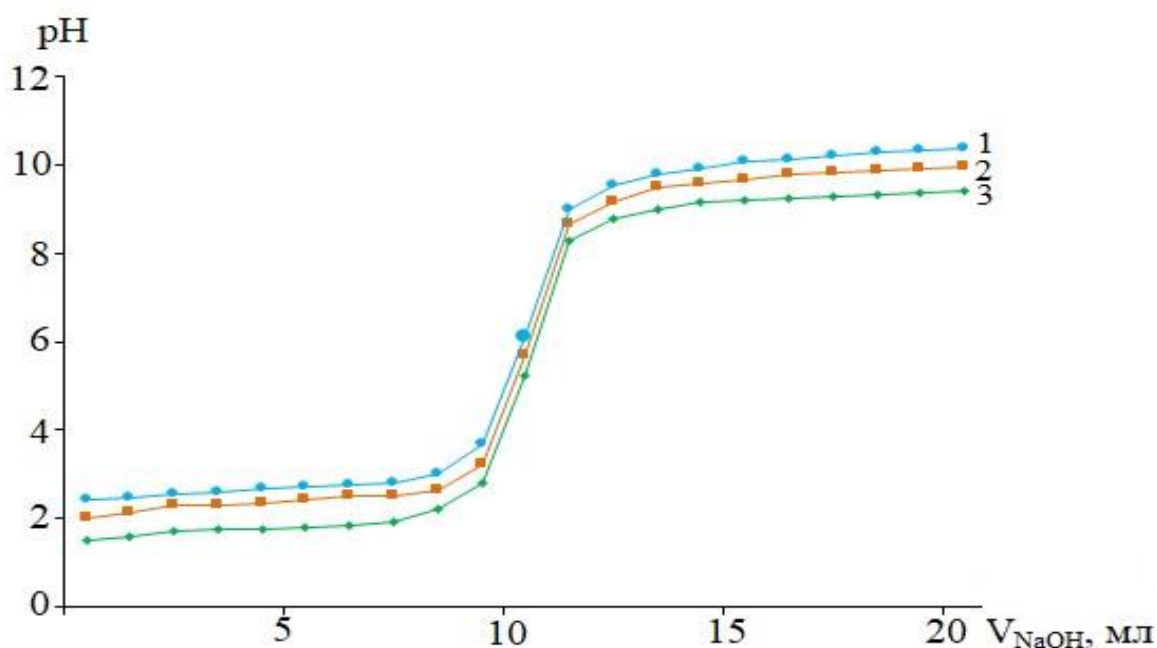
№, р/т	Қувваи ионӣ, мол/л	Қиматҳои	
		рК ₁	рК ₂
Концентрацияи глитсин 0,05 ($5 \cdot 10^{-2}$) мол/л			
1	0,5	2,73 ± 0,03	9,23 ± 0,02
2	1,0	2,95 ± 0,02	9,72 ± 0,04
Концентрацияи глитсин 0,01 ($1 \cdot 10^{-2}$) мол/л			
3	0,5	2,75 ± 0,04	9,28 ± 0,03
4	1,0	2,96 ± 0,04	9,74 ± 0,04

Усули рН-метрӣ (потенциометрӣ), ки аз ҷониби муҳаққиқон мавриди истифода қарор дорад ва ба он барои таҳқиқот бартарӣ дода мешавад, усули анъанавӣ, маъмултарин ва содда ба ҳисоб рафта, барои муайян кардани константаи протонидан (ионизатсия) истифода мешавад. Омӯзиши мувозинати кислотагӣ–асосии глитсин заминаи мусоидро барои таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар маҳлул фароҳам месозад. Аз чадвали 2.1. маълум аст, ки қувваи ионӣ ба қимати константаҳои кислотагӣ–асосии глитсин таъсир мерасонад, аммо концентрация не, масалан рК₁ агар дар қувваи ионии 0,5 ва концентрацияи 0,05 мол/л ба 2,73 баробар бошад, пас дар қувваи ионии 0,5 ва концентрацияи 0,01 мол/л низ ин рақам қариб баробаранд, яъне ба 2,75 баробар аст. Ин ҳолат, яъне қимати рК₁ ҳангоми қувваи ионии 1,0 ва концентрацияи 0,05 мол/л ба 2,95 ва дар қувваи ионии 1,0 ва концентрацияи 0,01 мол/л ба 2,96 баробар мешавад, ки тағйирот дида мешавад. Сабаби ба вучуд омадани тағйирот дар он аст, ки дар маҳлули электролитҳо, концентрацияи молярии ионҳо на ҳамеша ба фаъолияти ионҳо баробар аст, бинобар ин яке аз омилҳои асосии таъсиррасон ба қимати константаҳо ин қувваи ионӣ мебошад. Ҳангоми қувваи ионии система аз 0,5 то 1,0 мол/л зиёд мешавад, муҳити электролитӣ яъне ионҳо зичтар ва бархурдашон зиёдтар мегардад, ҳамзамон таъсири байниҳамдигарии электростатикро низ ин раванд тағйир медиҳад. Мувофиқи қонуни Дебай-

Ҳюккел, бо зиёд шудани қувваи ионӣ, коэффитсиенти фаъолияти ионҳо кам мешавад, ки ин боиси баланд шудани қимати pK мегардад.

2.2. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи серин

Константаҳои pK_1 ва pK_2 аминокислотаи серин дар ҳарорати 298,2 К ва консентратсияҳои $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ бо усули титронии потенциометрӣ муайян карда шуд [140-149]. Барои ба даст овардани қачхатҳои вобастагии pH аз V_{NaOH} дар аввал аминокислота бо ёрии кислотаи перхлорат аз $pH=6,3$ то муҳити кислотагии қавӣ титронида шуд. Сипас титрониро аз нав оғоз карда, бо илова намудани ҳаҷмҳои ками $NaOH$, pH -и система то муҳити ишқорӣ расонида шуд (рас. 2.1). Аз ин қачхатҳо маълум мешавад, ки консентратсияи аминокислотаи серин ба ҳудуди ҷойгиршавии вобастагиҳо зиёд таъсир мерасонад (қачхат. 1-3). Бо зиёд шудани консентратсияи серин вобастагӣ зудтар оғоз шуда, қачхатта ба тарафи қиматҳои ками pH майл мекунад.



Расми 2.1. – Қачхатҳои титронии маҳлули обии L серин хангоми $T=298,15$ К ва $I=0,25$ мол/л. Қачхатҳо тааллуқ доранд ба маҳлулҳои консентратсияш, мол/л: 1 - $C_{Ser}=1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $C_{Ser}=1 \cdot 10^{-2}$; 3 - $C_{Ser}=5 \cdot 10^{-2}$.

Дар асоси ин натиҷаҳо бо ёрии барномаи компютери «SigmaPlot-10» константаҳои раванди диссоциатсияи серин дар ҳароратҳои гуногун (278,15, 288,15, 298,15, 308,15, 318,15) муайян шуд (ҷадв. 2.2). Натиҷаҳо нишон медиҳанд, ки зиёдшавии ҳарорат ба пастшавии энергияи фаъолияти зарраҳои базисии система оварда расонида, аз ин рӯ қимати константаҳои K_1 ва K_2 - ро кам мегардонад.

Баъдан бояд диаграммаҳои ҳолати шаклҳои серин дар маҳлул, яъне катион, свиттер-ион ва анион тасвир карда шаванд. Барои ин ҳисоб намудани ҳиссаи молии шаклҳои серин лозим аст. Онҳоро бо истифодаи муодилаҳои муайяншуда ҳисоб мекунам.

$$C_{\text{ум.}} = [H_2Ser^+] + [HSer^\pm] + [Ser^-] \quad (5)$$

дар ин ҷо:

$[H_2Ser^+]$ - шакли катионӣ; $[HSer^\pm]$ - свиттер-ионӣ; $[Ser^-]$ - шакли анионӣ.

Аз дигар тараф:

$$[H_2Ser^+] = [HSer^\pm] + H^+ \quad (6)$$

Константаи аввал баробар аст:

$$K_1 = \frac{[HSer^\pm] + [H^+]}{[H_2Ser^+]} \quad (7)$$

Концентрацияи свиттер-ион баробар мешавад ба:

$$[HSer^\pm] = \frac{K_1 + [H_2Ser^+]}{[H^+]} \quad (8)$$

Концентрацияи шакли катиониро бо истифодаи чунин баробари муайян кардан мумкин аст:

$$[H_2Ser^+] = \frac{[HSer^\pm][H^+]}{K_1} \quad (9)$$

Ё ин ки бо дигар намуд:

$$[H_2Ser^+] = \frac{[Ser^-][H^+]}{K_1 K_2} = \frac{[H^+]^2 [Ser^-]}{K_1 K_2} \quad (10)$$

Он вақт концентрацияи свиттер-ионро чунин навиштан мумкин:

$$[HSer^\pm] = [Ser^-] + H^+ \quad (11)$$

Константаи дуоми серин ба чунин муодила мувофиқ мебошад:

$$K_2 = \frac{[\text{Ser}^-][\text{H}^+]}{[\text{HSer}^\pm]} \quad (12)$$

Аз ин баробарӣ консентратсияи свиттер-ионро меёбем, он баробар мешавад

$$\text{ба: } [\text{HSer}^\pm] = \frac{[\text{Ser}^-][\text{H}^+]}{K_2} \quad (13)$$

Аз муодилаи охирон консентратсияи лигандро муайян мекунем:

$$[\text{Ser}^-] = \frac{K_2[\text{HSer}^\pm]}{[\text{H}^+]} \quad (14)$$

$$\text{ё: } [\text{Ser}^-] = \frac{K_2 K_1 [\text{H}_2\text{Ser}^+]}{[\text{H}^+]^2} \quad (15)$$

Ба назар мегирем, ки $[\text{H}_2\text{Ser}^+] = C$; $[\text{H}^+] = h$ он вақт

$$[\text{H}_2\text{Ser}^+] = \frac{h^2[\text{Ser}^-]}{K_2 K_1} \quad (16)$$

ва консентратсияи свиттер-ион баробар аст:

$$[\text{HSer}^\pm] = \frac{h[\text{Ser}^-]}{K_2} \quad (17)$$

Консентратсияи лиганд, он вақт, баробар аст ба:

$$[\text{Ser}^-] = \frac{K_2 K_1 C}{h^2} \quad (18)$$

$$C = [\text{H}_2\text{Ser}^+] + [\text{HSer}^\pm] + [\text{Ser}^-] \quad (19)$$

Бо назардошти ҳамаи баробариҳо муодиларо дар дигар шакл аз нав менависем:

$$C_{\text{ум.}} = \frac{h^2[\text{Ser}^-]}{K_1 K_2} + \frac{h[\text{Ser}^-]}{K_2} + [\text{Ser}^-] \quad (20)$$

$$\text{ё } C_{\text{ум.}} = \frac{h^2[\text{Ser}^-] K_1 h[\text{Ser}^-] + K_1 K_2 [\text{Ser}^-]}{K_1 K_2} \quad (21)$$

$$\text{ва } C_{\text{ум.}} = \frac{[\text{Ser}^-] (h^2 + K_1 h + K_1 K_2)}{K_1 K_2} \quad (22)$$

Агар ҳиссаи молӣ ё дараҷаи ҷамъшавии ҳар як зарраро бо ҳарфи α ишора намоем (ифодааш бо %), барои шакли катионии серин ҳосил мешавад:

$$\alpha[\text{H}_2\text{Ser}^+], \% = \frac{\frac{h^2[\text{Ser}^-]}{K_1K_2}}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 = \frac{h^2[\text{Ser}^-]}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 =$$

$$= \frac{h^2}{(h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 \quad (23)$$

Барои свиттер-ион шаклҳои ҳиссаи молӣ бо муодилаҳои зерин ифода меёбанд:

$$\alpha[\text{HSer}^\pm], \% = \frac{\frac{h[\text{Ser}^-]}{K_2}}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 = \frac{K_1h[\text{Ser}^-]}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 =$$

$$= \frac{K_1h}{(h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 \quad (24)$$

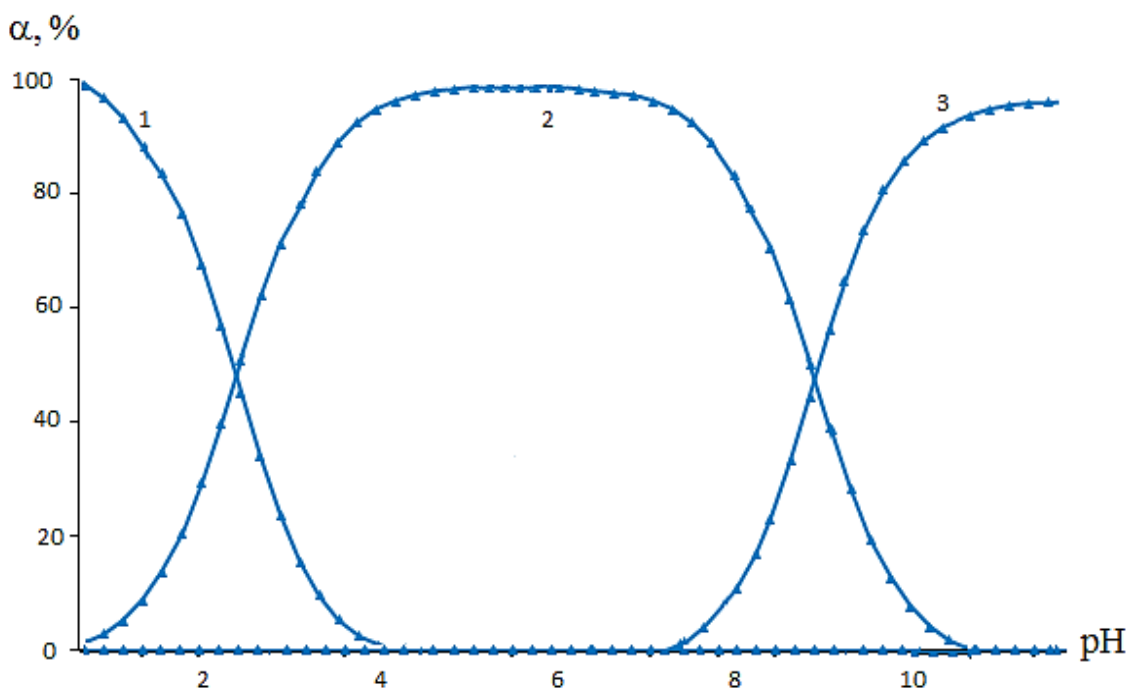
Ҳиссаи молӣ (дараҷаи ҷаъмшавии) шакли анионии серин аз муодилаи зерин муайян мегардад:

$$\alpha[\text{Ser}^-], \% = \frac{\frac{[\text{Ser}^-]}{K_1K_2}}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 = \frac{K_1K_2h[\text{Ser}^-]}{[\text{Ser}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 =$$

$$= \frac{K_1K_2}{(h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 \quad (25)$$

Ҳиссаҳои молии шаклҳои аминоскислотаи серин барои тартиб додани диаграммаи ҳолати онҳо истифода шудаанд (рас. 2.2). Аз диаграмма маълум мешавад, ки дар шароити қавии кислотагӣ то $\text{pH}=2,2$ дар маҳлули обии серин шакли катионии он афзалиятнок мебошад, аммо свиттер-ион бошад дар ин шароити pH ва ҳатто каме пештар мавҷуд аст.

Миқдори он дар ҳудуди pH 4,0-7,6 баланд шуда, оҳиста-оҳиста то миқдори 100 % мерасад. Ин миқдори ҳиссаи молии свиттер-ион дар ҳудуди зиёда аз 4 воҳиди pH то қимати $\text{pH}=7,3$ боқӣ мемонад. Пас аз ин, аз қимати $\text{pH}>7,6$ миқдори зарраҳои нейтралӣ серин дар маҳлул кам мегардад. Дар ин маврид, миқдори шакли анионии лиганд (серин) меафзояд. Қимати максималии ин шакл, яъне 100 % дар pH -и зиёда аз 11,2 мушоҳида мешавад.



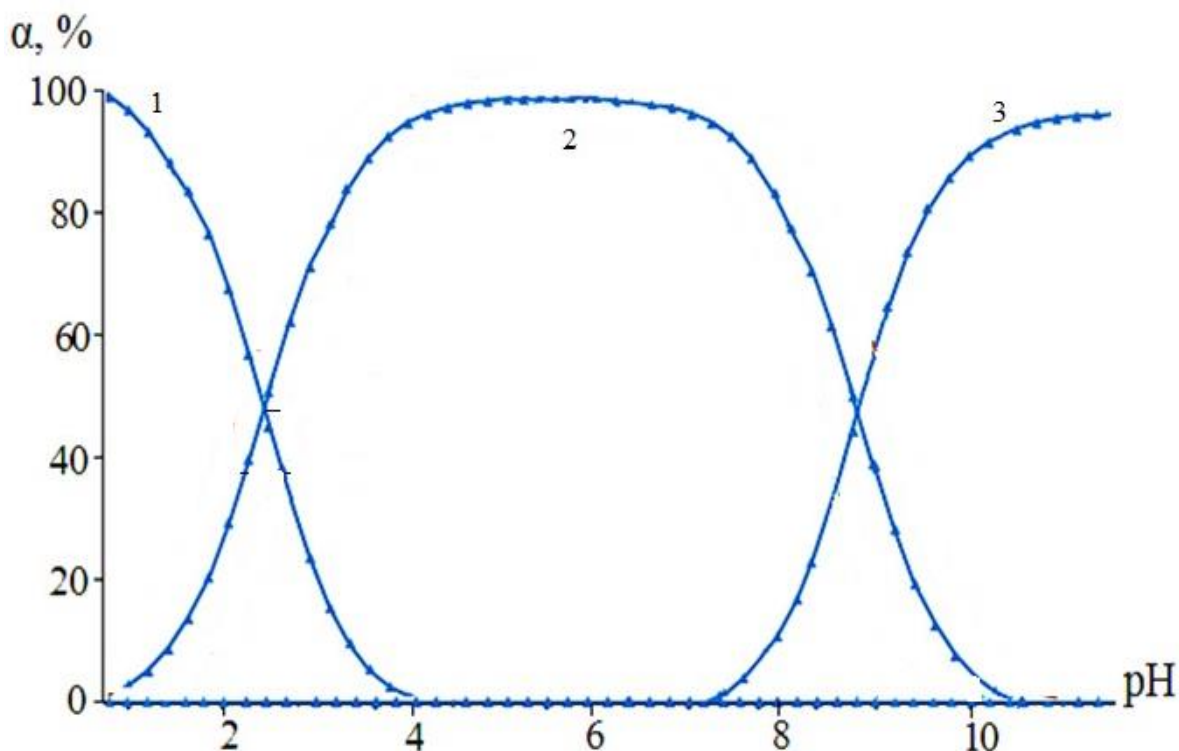
Расми 2.2. – Качхаттаҳои тақсимшавии шаклҳои серин дар ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва консентратсияи лиганд $C_{H_{Ser}}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Качхаттаҳо тааллуқ доранд ба шаклҳо: 1-катионӣ; 2-свиттер-ионӣ; 3-анионии серин.

Ҳангоми баланд шудани ҳарорат суръати равандҳои протолитӣ, яъне – ҳосил шудани шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии лиганд дар шароити кислотагӣ ва нейтралӣ ҳудудҳои рН афзуда (дараҷаи ионизатсияи ҳамаи электролитҳои заиф баланд мегардад), дар шароити ишқорӣ бошад – таъзия раванд дарозмуддат мебошад. Аз ин хотир, дар вақти баланд шудани ҳарорат дуто қачхаттаҳои аввал (катионӣ (1) ва свиттер-ионӣ (2))-и диаграммаи тақсимшавӣ ба тарафи кислотагӣ майл мекунад. Хати қачи анионӣ бошад (3) -дарозмуддат мешавад.

Дар ҳарорати 298,15 К ва рН наздик ба 7,5 микдори шакли свиттер-ионии лиганд кам мегардад. Бо баланд шудани ҳарорат ин қачхатта дар рН = 8,0 паст мешавад. Фарқият баробар аст ба 0,5 воҳиди рН. Сабабаш – дар шароити ишқории рН, яъне қувваҳои қашии зарраҳои базисӣ меафзояд. Диаграммаи тақсимшавии оянда (рас. 2.3) барои консентратсияҳои гуногуни лиганд серин сохта шудаанд.

Таҷрибаҳо нишон додаанд, ки бо пастшавии консентратсияи лиганд ҳиссаи молии шаклҳои серин кам мешавад, қисмҳои диаграмма паст

мегардад. Бо зиёд гаштани консетратсия хатҳои диаграмма ҷойиш болотар аз пештара ишғол мекунад.



Расми 2.3. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (кач. 1), свитер-ионӣ (кач. 2) ва анионӣ (кач. 3)-и аминокислотаи серин аз рН-и маҳлул ҳангоми $T=298,15\text{ K}$; $I=0,25\text{ мол/л}$. Качхаттаҳо тааллуқ доранд ба маҳлулҳои консентратсияш, мол/л: $C_{Ser}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{Ser}=1\cdot 10^{-2}$; $C_{Ser}=5\cdot 10^{-2}$.

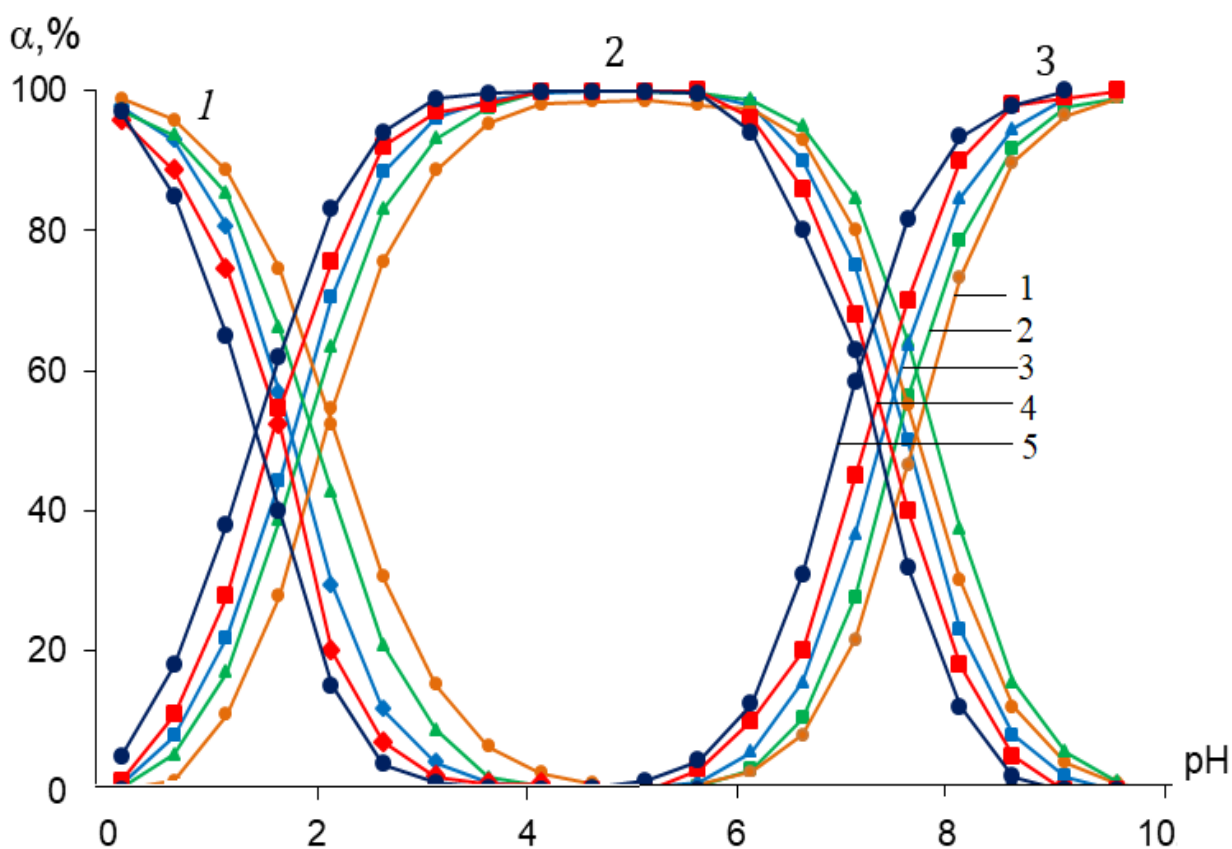
Аз графикаи мазкур хулоса баровардан мумкин аст, ки консентратсия ба хосияти протолитии аминокислотаҳо низ таъсир намерасонад. Вобастагии қиматҳои pK_1 ва pK_2 аз ҳарорати муҳити таҷриба муайян гашт (ҷадв. 2.2 ва рас. 2.4).

Ҷадвали 2.2. – Қиматҳои pK_1 ва pK_2 -и аминокислотаи серин дар ҳароратҳои гуногуни маҳлул

№, р/т	Ҳарорат, К	pK_1	pK_2
1	278,15	$3,22\pm 0,03$	$9,30\pm 0,05$
2	288,15	$2,43\pm 0,05$	$9,30\pm 0,06$
3	298,15	$2,05\pm 0,04$	$8,82\pm 0,04$
4	308,15	$1,70\pm 0,02$	$8,85\pm 0,02$
5	318,15	-	$8,55\pm 0,03$

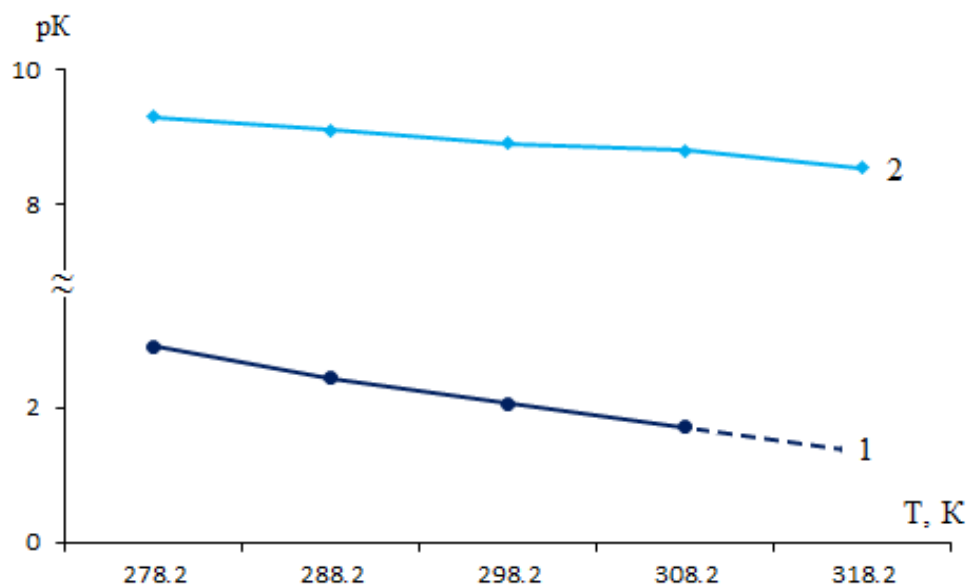
Аз қиматҳои ҷадвали 2.2 аён аст, ки бо баланд шудани ҳарорат аз 278,15 то 288,15 (ба 10 К) pK_1 -и гурӯҳи карбоксилӣ ҳамагӣ ба 0,79 паст шудааст, боз ба 10 К -0,38 ва охирон баландшави ба 10 К камшавии pK_2 боз ба 0,35 баробар шудааст.

Мумкин пас аз 2-3 нуқтаи дигар камшавии pK_1 дар як қимати муайян мушоҳида гардад. Умуман сабаби камшавии pK бо зиёд гаштани ҳарорат дар он аст, ки ҳаракати хаотикии ҳамаи зарраҳои базисӣ афзуда, қувваҳои кашишӣ кам мегардад.



Расми 2.4. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии аминокислотаи серин аз pH-и маҳлул дар $I=0,25$ мол/л. Қачхатҳо тааллуқ доранд ба ҳароратҳои К: 1 – 278,15; 2 – 288,15; 3 – 298,15; 4 – 308,15; 5 – 318,15.

Вобастагии pK_1 ва pK_2 аз ҳарорат муайян гардид (рас. 3.5). Аз рӯйи расми 2.5 маълум аст, ки бо зиёд шудани ҳарорат қимати константаҳои устуворӣ низ коҳиш меёбад.



Расми 2.5. – Вобастагиҳои рК₁ (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхаттаи 1) ва рК₂ (гурӯҳи аминӣ) (ростхаттаи 2) барои серин аз ҳарорат

Нуқтаҳои таҷрибавӣ дар як хати рост ҷойгир шудаанд (ростхаттаи 1, рас. 2.5). Муодилаи регрессионии ин вобастагии таҷрибавӣ таъин гашт (муод. 26).

$$y = -0,18x + 9,47 \quad (26)$$

$$R^2 = 0,9878 \text{ ё } 98,78 \%$$

Зарибҳояш ба $-0,18$ ва $9,47$ баробаранд. Саҳеҳияти ҳисоб баланд буда, ба $0,9878$ баробар мебошад. Яъне $98,78 \%$ -ро ташкил медиҳад. Ростхаттаи вобастагии дуҷум бо муодилаи 27 ифода шуда (ростхаттаи 2, рас. 3.5), зарибҳояш ба $-0,398$ ва $3,265$ баробар мебошанд.

$$y = -0,398x + 3,265 \quad (27)$$

$$R^2 = 0,9953 \text{ ё } 99,53 \%$$

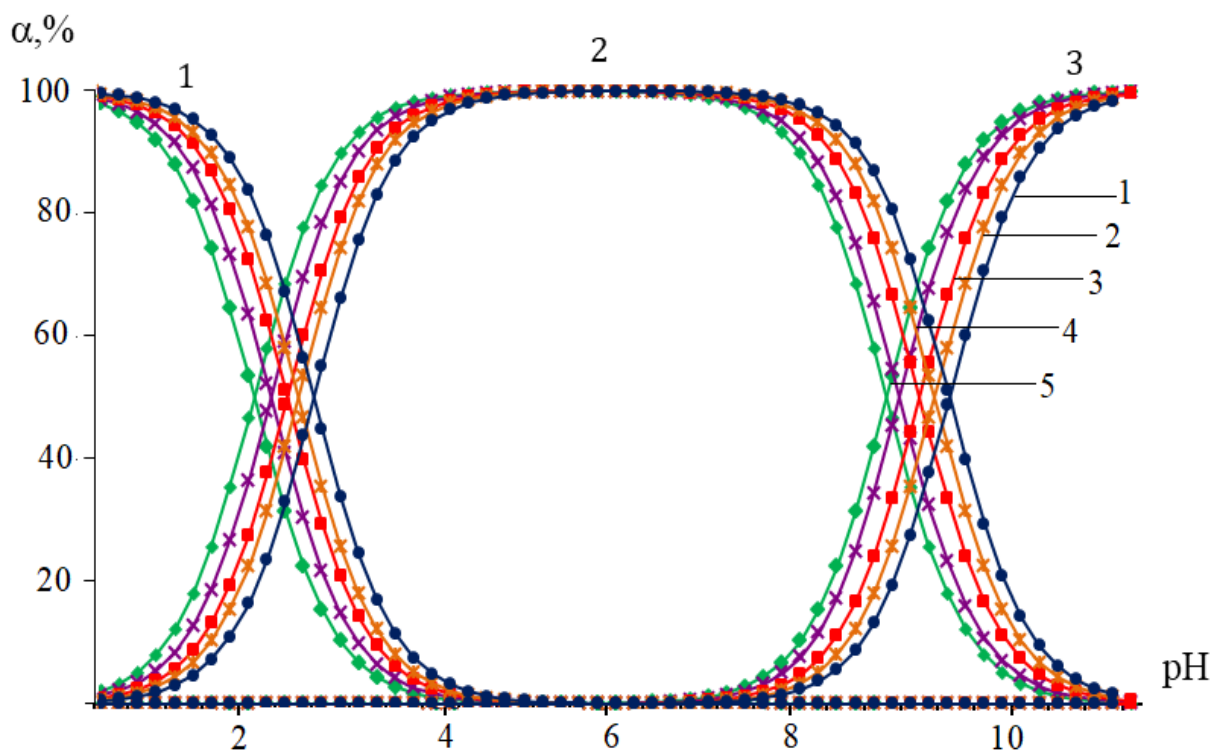
Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба $0,9878$ баробар буда, $98,78 \%$ -ро ташкил мекунад.

Барои муайян намудани таъсири қувваи ионии маҳлулҳои корӣ ба константаи шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии Серин бо ёрии барномаи компютерии истифодашуда, қимати рК-ҳо ҳисоб карда шудаанд (ҷадв. 2.3).

Чадвали 2.3. – Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи серин дар қувваҳои иони гуногуни маҳлул

№ р/т	Қувваи ионӣ, мол/л	pK_1	pK_2
1	0,10	$2,52 \pm 0,05$	$9,32 \pm 0,03$
2	0,25	$2,41 \pm 0,03$	$9,26 \pm 0,02$
3	0,50	$2,26 \pm 0,02$	$9,14 \pm 0,07$
4	0,75	$2,17 \pm 0,07$	$9,02 \pm 0,03$
5	1,00	$2,06 \pm 0,03$	$8,94 \pm 0,01$

Аз чадвали 2.3 бар меояд, ки бо зиёдшавии қувваҳои иони маҳлул дар ҳудуди $0,10 \div 1,00$ мол/л қиматҳои pK_1 ва pK_2 серин меафзояд, яъне баҳамтаъсиркунии зарраҳои базисии система зиёд шуда, ба раванди диссоциатсия ҳалал мерасонад. pK - ҳои шаклҳои свиттер- ионӣ ва анионии серинро истифода намуда, ҳиссаи молии ҳар як шакли он дар ҳудуди пурраи рН таҳқиқ гашт. Баъдан диаграммаи тақсимшавии ҳолати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии аминокислотаи серин аз қувваи иони маҳлули корӣ сохта шуд (рас. 2.6).



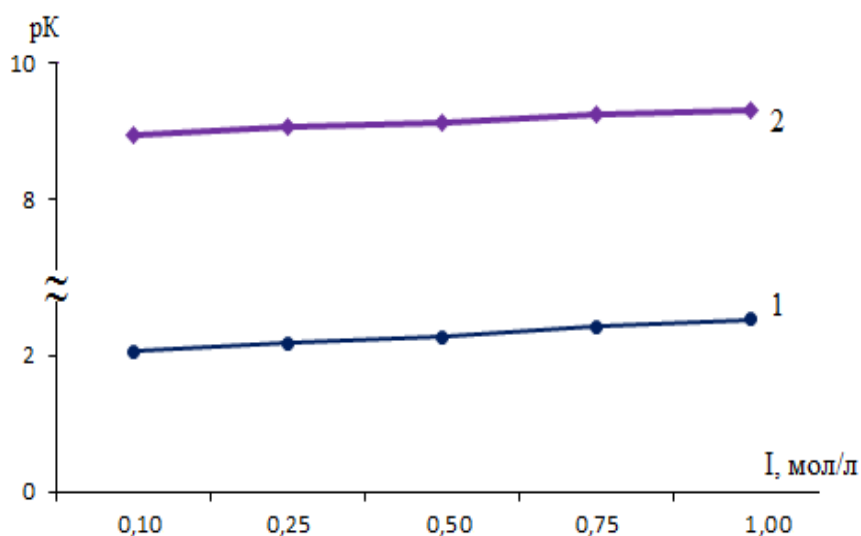
Расми 2.6. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (қач. 1), свиттер-ионӣ (қач. 2) ва аниони (қач. 3)-и аминокислотаи серин аз рН-и маҳлул дар $T=298,15$ К.

Қаҷхатғао тааллуқ доранд ба қуваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, мол/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00.

Аз диаграммаи мазкур маълум аст, ки қаҷхатғаои вобастагии рК-и шаклҳои диссоциацияшудаи серин вобаста аз қувваи ионии маҳлул аз рост ба чап (ба тарафи қиматҳои пасти рН) майл мекунад. Қимати қувваи ионии маҳлул баланд шавад аз ҳисоби боҳамтаъсиркунии зарраҳои система ва пасти гаштани суръати раванди диссоциация рК₁ ва рК₂-и серин кам мешавад.

Қиматҳои константаҳо дар қувваҳои ионии маҳлул истифода намуда, вобастагии рК аз қувваи ионӣ (I) муайян гаштааст (рас. 3.7). Ин вобастагӣ ростхатта мебошад ва бо як қонуни доимӣ амал мекунад.

Нуқтаҳои таҷрибавӣ дар як хати рост мувофиқи қонунияти таносуби яхела ҷойгир шудаанд (ростхаттаи 1, рас. 2.7). Муодилаи регрессионии ин вобастагии таҷрибавӣ таъин гашт (муод. 28).



Расми 2.7. – Вобастагиҳои рК₁ (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхаттаи 1) ва рК₂ (гурӯҳи аминӣ) (ростхаттаи 2) аз қувваи ионии маҳлулҳо.

$$y = 0,4323x + 8,9112 \quad (28)$$

$$R^2 = 0,9849 \text{ ё } 98,49 \%$$

Зарибҳояш ба 0,4323 ва 8,9112 баробаранд. Саҳеҳияти ҳисоб 0,9849, яъне 98,49 % -ро ташкил медиҳад. Ростхаттаи вобастагии дуҷум бо муодилаи 4 ифода шуда, зарибҳояш ба 0,5021 ва 2,0229 баробар мебошанд.

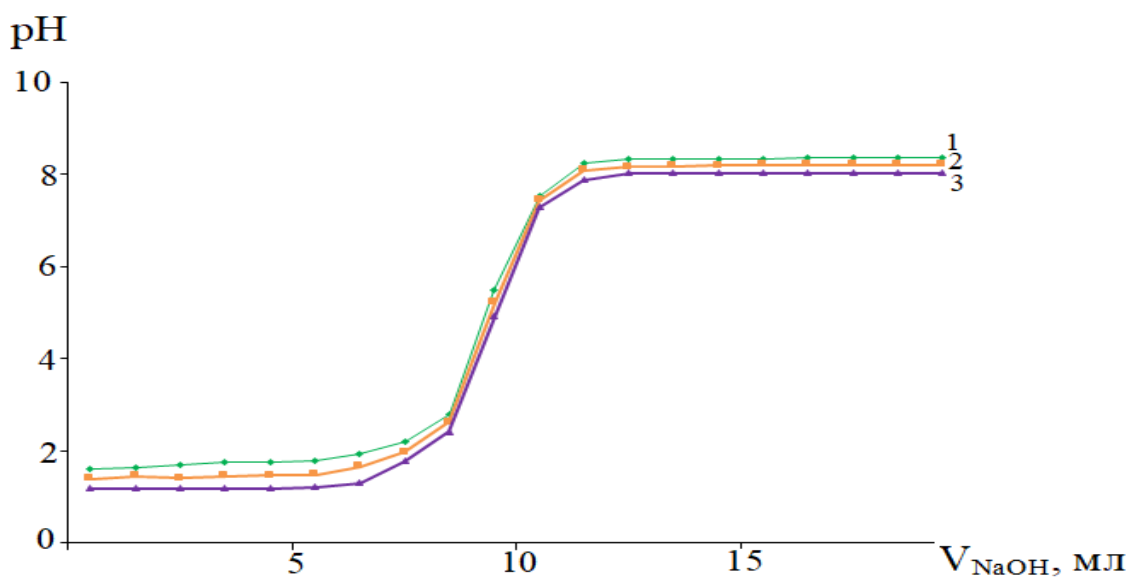
$$y = 0,5021x + 2,0229 \quad (29)$$

$$R^2 = 0,9928 \text{ ё } 99,28 \%$$

Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба 0,9828 баробар буда, 98,28 % -ро ташкил мекунад.

2.3. Муайян намудани константаи раванди протолитии аминокислотаи систеин

Дар қисми мазкури қор хосиятҳои протолитии аминокислотаи систеин дар панҷ қувваи ионии маҳлулҳои қорӣ (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) ва панҷ ҳарорат (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 К) бо усули титронии рН-метрӣ ва истифодаи барномаи компютери «SigmaPlot-10» таҳқиқ шудаанд [150-167]. Дар аввал маҳлули обии систеине, ки рН=6,27 буд, то муҳити кислотаи қавӣ (рН=0,44) бо кислотаи перхлорат титронида шуд. Сипас, бо ишқори натрий аз муҳити кислотагии қавӣ то ишқории қавӣ дар қувваи ионии маҳлули қорӣ 0,10 мол/л титронӣ гузаронида шудааст (рас. 2.8).



Расми 2.8. – Қачхаттаи титронии маҳлули обии систеин ҳангоми $T=298,15 \text{ К}$; $I=0,25$ мол/л. Қачхаттаҳо тааллуқ доранд ба маҳлулҳои концентратсияш, мол/л: 1 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-2}$; 3 - $C_{\text{Cys}}=5 \cdot 10^{-2}$.

Баъдан бояд диаграммаҳои ҳолати шаклҳои систеин дар маҳлул, яъне катион, свиттер-ион ва анионро тасвир кунем. Барои ин ҳисоб намудани ҳиссаи молии шаклҳои систеин лозим аст. Онҳоро бо истифодаи муодилаҳои муайяншуда ҳисоб мекунем:

$$C_{\text{ум.}} = [\text{H}_2\text{Cys}^+] + [\text{HCys}^\pm] + [\text{Cys}^-] \quad (30)$$

дар ин ҷо: $[\text{H}_2\text{Cys}^+]$ - шакли катионӣ; $[\text{HCys}^\pm]$ - шакли свиттер – ионӣ; $[\text{Cys}^-]$ - шакли анионӣ.

Аз тарафи дигар:

$$[\text{H}_2\text{Cys}^+] = [\text{HCys}^\pm] + \text{H}^+ \quad (31)$$

Константаи аввал баробар аст:

$$K_1 = \frac{[\text{HCys}^\pm] + [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Cys}^+]} \quad (32)$$

Концентрацияи свиттер-ион баробар мешавад ба:

$$[\text{HCys}^\pm] = \frac{K_1 + [\text{H}_2\text{Cys}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (33)$$

Концентрацияи шакли катиониро бо истифодаи чунин баробарӣ муайян кардан мумкин аст:

$$[\text{H}_2\text{Cys}^+] = \frac{[\text{HCys}^\pm][\text{H}^+]}{K_1} \quad (34)$$

Ё ин ки бо дигар намуд:

$$[\text{H}_2\text{Cys}^+] = \frac{[\text{Cys}^-][\text{H}^+]}{K_1 K_2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Cys}^-]}{K_1 K_2} \quad (35)$$

Дар ин ҳолат концентрацияи свиттер-ионро чунин навиштан мумкин:

$$[\text{HCys}^\pm] = [\text{Cys}^-] + \text{H}^+ \quad (36)$$

Константаи дуҷуми серин ба чунин муодила мувофиқ мебошад:

$$K_2 = \frac{[\text{Cys}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCys}^\pm]} \quad (37)$$

Аз ин баробарӣ концентрацияи свиттер-ионро меёбем, ки он баробар мешавад ба:

$$[\text{HCys}^\pm] = \frac{[\text{Cys}^-][\text{H}^+]}{K_2} \quad (38)$$

Аз муодилаи охирон консентратсияи лигандро муайян мекунем:

$$[\text{Cys}^-] = \frac{K_2[\text{HCys}^\pm]}{[\text{H}^+]} \quad (39)$$

$$\ddot{\text{e}}: [\text{Cys}^-] = \frac{K_2 K_1 [\text{H}_2\text{Cys}^+]}{[\text{H}^+]^2} \quad (40)$$

Ба назар мегирем, ки $[\text{H}_2\text{Cys}^+] = C$; $[\text{H}^+] = h$ он вақт

$$[\text{H}_2\text{Cys}^+] = \frac{h^2[\text{Cys}^-]}{K_2 K_1} \quad (41)$$

ва консентратсияи свиттер-ион баробар аст:

$$[\text{HCys}^\pm] = \frac{h[\text{Cys}^-]}{K_2} \quad (42)$$

Дар ин ҳолат консентратсияи лиганд баробар мешавад ба:

$$[\text{Cys}^-] = \frac{K_2 K_1 C}{h^2} \quad (43)$$

$$C = [\text{H}_2\text{Cys}^+] + [\text{HCys}^\pm] + [\text{Cys}^-] \quad (44)$$

Бо назардошти ҳамаи баробариҳо муодиларо дар дигар шакл аз нав менависем:

$$C_{\text{ум.}} = \frac{h^2[\text{Cys}^-]}{K_1 K_2} + \frac{h[\text{Cys}^-]}{K_2} + [\text{Cys}^-] \quad (45)$$

$$\ddot{\text{e}} C_{\text{ум.}} = \frac{h^2[\text{Cys}^-] K_1 h[\text{Cys}^-] + K_1 K_2 [\text{Cys}^-]}{K_1 K_2} \quad (46)$$

$$\text{ва } C_{\text{ум.}} = \frac{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1 h + K_1 K_2)}{K_1 K_2} \quad (47)$$

Агар ҳиссаи молӣ ё дараҷаи ҷамъшавии ҳар як зарраро бо ҳарфи α ишора намоем (ифодааш бо %), барои шакли катионии систеин ҳосил мешавад:

$$\begin{aligned} \alpha[\text{H}_2\text{Cys}^+], \% &= \frac{\frac{h^2[\text{Cys}^-]}{K_1 K_2}}{\frac{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1 h + K_1 K_2)}{K_1 K_2}} \cdot 100 = \frac{h^2[\text{Cys}^-]}{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1 h + K_1 K_2)} \cdot 100 = \\ &= \frac{h^2}{(h^2 + K_1 h + K_1 K_2)} \cdot 100 \quad (48) \end{aligned}$$

Барои свиттер-ион шаклҳои ҳиссаи молӣ бо муодилаҳои зерин ифода меёбанд:

$$\alpha[\text{HCys}^+], \% = \frac{\frac{h[\text{Cys}^-]}{K_2}}{\frac{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)}{K_1K_2}} \cdot 100 = \frac{K_1h[\text{Cys}^-]}{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 =$$

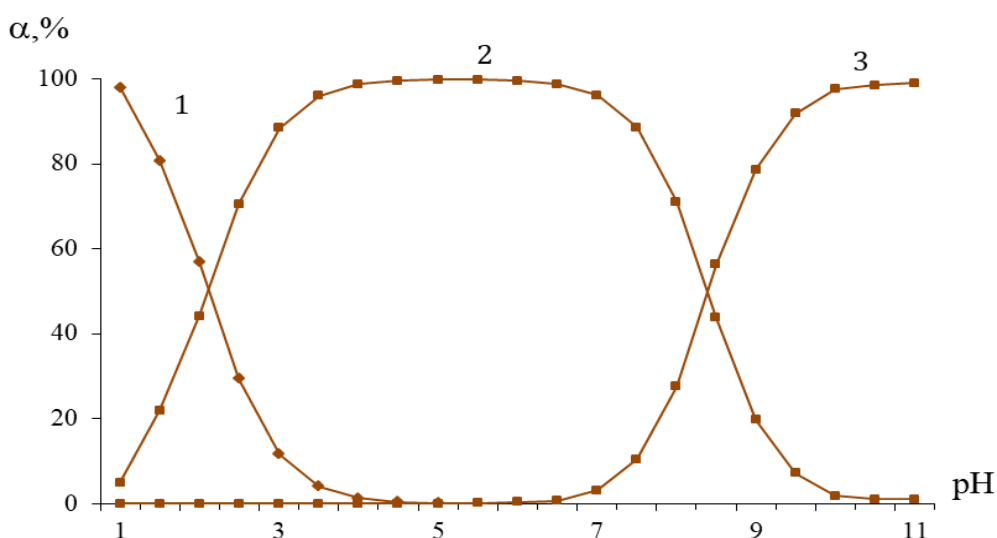
$$= \frac{K_1h}{(h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 \quad (49)$$

Ҳиссаи молӣ (дараҷаи чамъшавии) шакли анионии систеин аз муодилаи зерин муайян мегардад:

$$\alpha[\text{Cys}^-], \% = \frac{\frac{[\text{Cys}^-]}{K_1K_2}}{\frac{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)}{K_1K_2}} \cdot 100 = \frac{K_1K_2h[\text{Cys}^-]}{[\text{Cys}^-](h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 =$$

$$= \frac{K_1K_2}{(h^2 + K_1h + K_1K_2)} \cdot 100 \quad (50)$$

Қиматҳои ҳиссаҳои молии ҳамаи зарраҳоро дар ҳамаи ҳудудҳои лозимаи рН муайян намуда, диаграммаи ҳолати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии систеинро дар намуди вобастагии $\alpha, \%$ аз рН месозем. Бояд масшабҳои ордината ва абсисса (таносуби онҳо) дуруст гирифта бошанд (рас. 2.9).



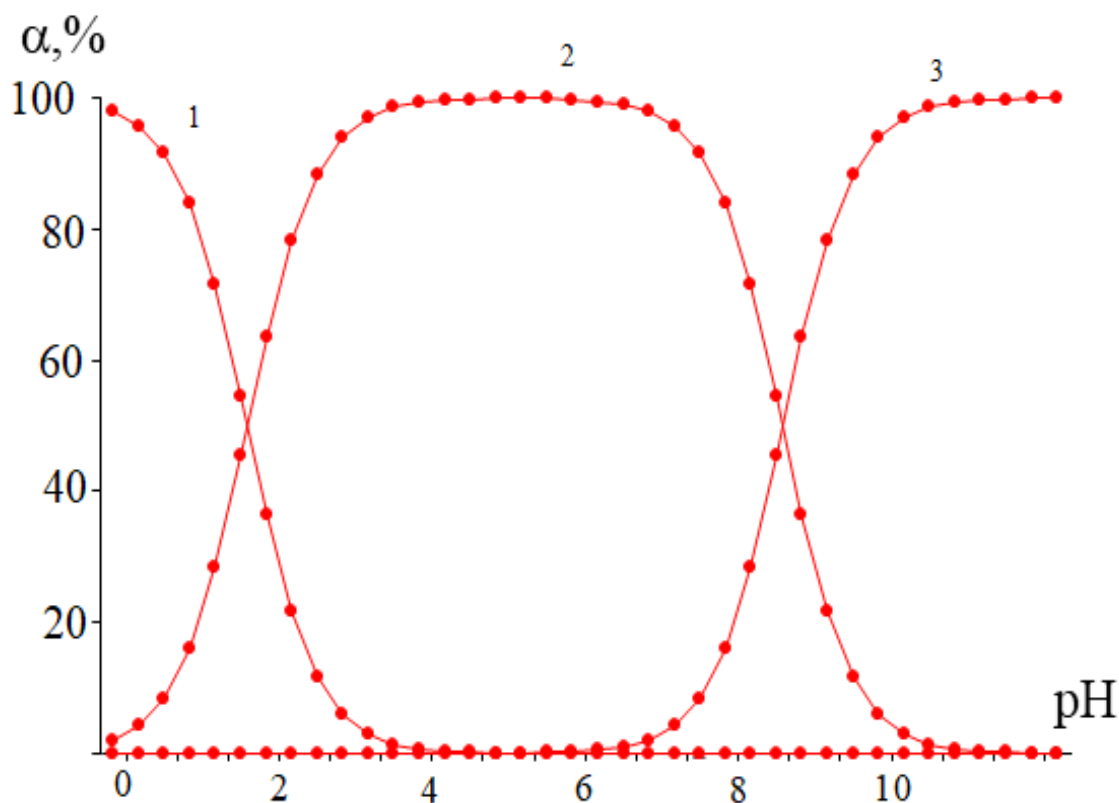
Расми 2.9. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (каҷ. 1), свиттер-ионӣ (каҷ. 2) ва аниони (каҷ. 3)-и аминокислотаи систеин аз рН-и маҳлул ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $I=0,25 \text{ мол/л}$. Каҷхатҳо тааллуқ доранд ба консентратсияи систеин, мол/л: 1 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-2}$; 3 - $C_{\text{Cys}}=5 \cdot 10^{-2}$.

Аз диаграммаи мазкур маълум мешавад, ки дар шароити кавии кислотагӣ то $pH=1,5$ дар маҳлули обии систеин шакли катионии он афзалият дорад, аммо свиттер-ион бошад дар ин шароити pH ва ҳатто каме пештар мавҷуд аст. Миқдори он дар ҳудуди pH 2,0-3,8 баланд шуда, баъдан то 100 % мерасад. Ин миқдори ҳиссаи молии свиттер-ион дар ҳудуди зиёда аз 4,3 воҳиди pH то қимати $pH=7,4$ боқӣ мемонад. Пас аз ин, аз қимати $pH>7,8$ миқдори зарраҳои нейтралӣ систеин дар маҳлул кам мегардад. Дар ин маврид, миқдори шакли анионӣ лиганд (систеин) меафзояд. Қимати максималии ин шакл, яъне 100 % дар pH -и зиёда аз 10,2 мушоҳида мешавад.

Чойгир шудани қачхатҳо аз консентратсияи кислотаи систеин ва pH -и маҳлул вобаста намебошад (рас. 3.10). Агар маҳлули се консентратсияи гуногуни систеин доштаре титронем, қачхатҳои катион, свиттер – ион ва анион чунин чойгир мешаванд (нигаред рас. 2.10, қачхатҳои 1, 2 ва 3). Қачхатҳои консентратсияи маҳлул баланд аз поён (диаграмма ба қиматҳои пасти pH майл мекунад). Консентратсияш миёна дар байни хатҳо. Консентратсияи маҳлул паст бошад, хатҳои диаграмма ба қиматҳои баланди pH майл дорад.

Бояд гуфт, ки pH -и оғози қачхатҳо ва охири онҳо ҳам аз ҷамъбасти ҳамаи энергияи боҳамтаъсиркунии зарраҳои базисии система (қувваҳои кашишӣ, теладиҳӣ, диффузионӣ, энергияи фаъолият ва ғайра) вобаста мебошанд. Ба параметрҳои зикршуда ҳамаи омилҳои мавҷуда таъсир мерасонад.

Диаграммаи тақсимшавии дар зер овардашуда (рас. 2.10) барои консентратсияҳои гуногуни лиганд систеин сохта шудааст. Таҷрибаҳо нишон додаанд, ки бо пастшавии консентратсияи лиганд ҳиссаи молии шаклҳои систеин кам мешавад, яъне қисмҳои диаграмма паст мегардад. Бо зиёд гаштани консентратсия хатҳои диаграмма болотар чойгир мешаванд.



Расми 2.10. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (кач. 1), свитер-ионӣ (кач. 2) ва аниони (кач. 3)-и аминокислотаи систеин аз рН-и маҳлул ҳангоми $T=298,15\text{ K}$; $I=0,1\text{ мол/л}$.

Қаҷҳатгаҳо тааллуқ доранд ба консентратсияи систеин, мол/л:
 1 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $C_{\text{Cys}}=1 \cdot 10^{-2}$; 3 - $C_{\text{Cys}}=5 \cdot 10^{-2}$.

Вобастагии қиматҳои pK_1 ва pK_2 -и систеин аз ҳарорати муҳити таҷриба муайян шуд (ҷадв. 2.4 ва рас. 2.11).

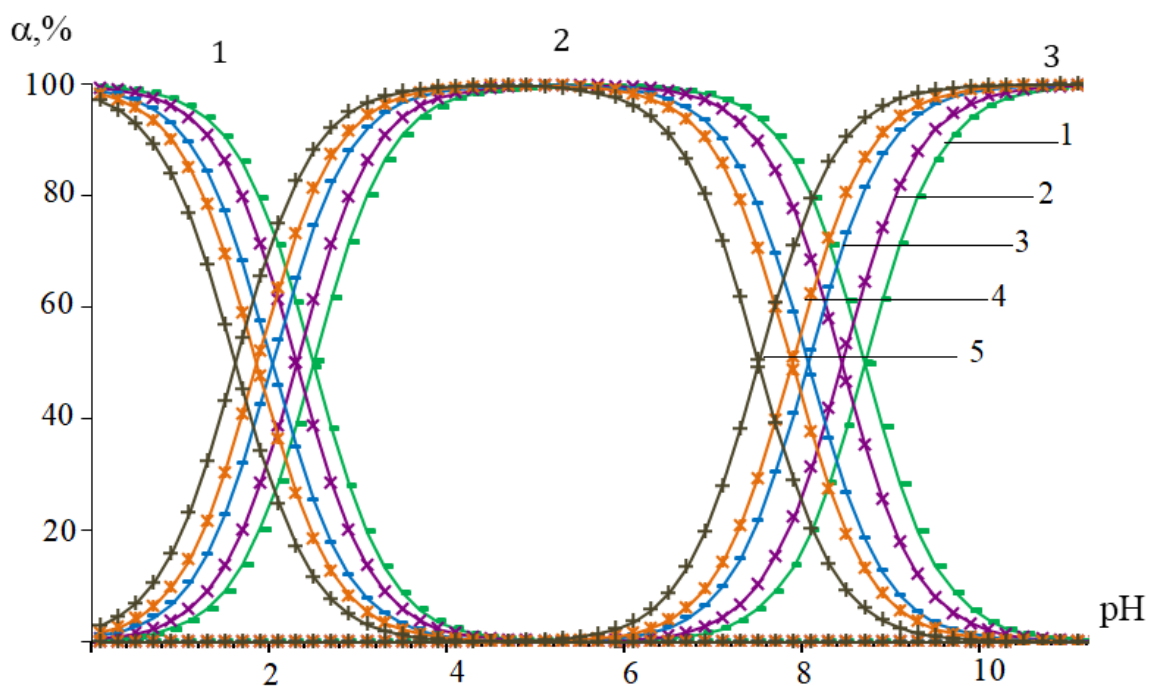
Ҷадвали 2.4. – Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи систеин дар ҳароратҳои гуногуни маҳлул

№, р/т	Ҳарорат, К	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
1	278,15	$2,26 \pm 0,07$	$8,42 \pm 0,02$
2	288,15	$2,10 \pm 0,04$	$8,24 \pm 0,04$
3	298,15	$1,86 \pm 0,06$	$8,06 \pm 0,04$
4	308,15	$1,80 \pm 0,07$	$7,98 \pm 0,03$
5	318,15	$1,68 \pm 0,03$	$7,80 \pm 0,05$

Аз натиҷаҳои дар ҷадвали 2.4 овардашуда аён гашт, ки бо баланд шудани ҳарорат пастшавии қимати pK_1 ва pK_2 мушоҳида мегардад. Умуман

сабаби камшавии рК ҳангоми баланд шудани ҳарорат дар он аст, ки нерӯ ва ҳаракати хаотикии ҳамаи зарраҳои базисӣ, хусусан теладиҳӣ, меафзояд.

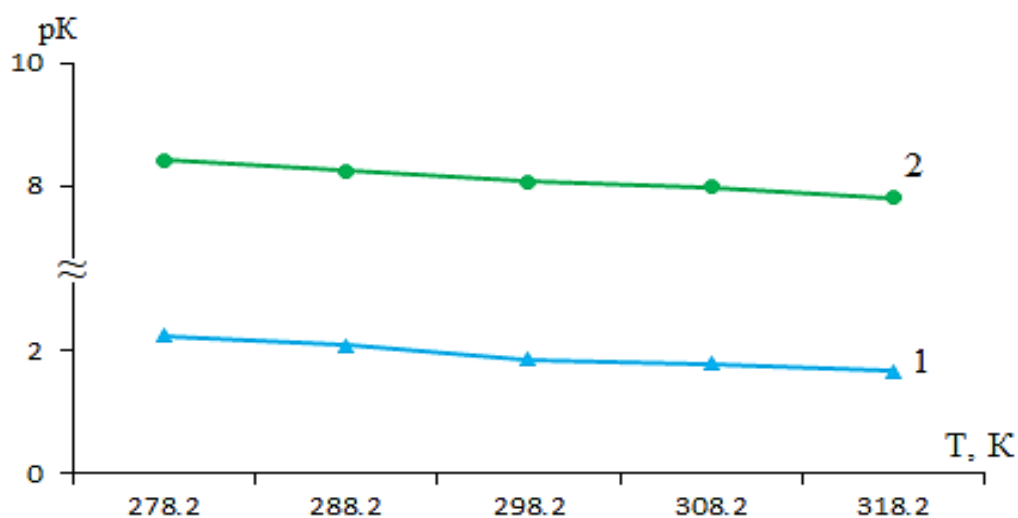
Ҳиссаи молии ҳамаи шаклҳои систеин дар ҳароратҳои таҳқиққарда муайян гардида, барои соختани диаграммаи тақсимшавии шаклҳои систеин истифода шудаанд (рас. 2.11). Бо баланд шудани ҳарорат суръати ҳосил шудани шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии систеин дар шароити кислотагӣ ва нейтралӣ ба тарафи қиматҳои пастии рН майл мекунад. Дар шароити ишқорӣ бошад – таъзия раванди дарозмуддат мебошад. Аз ин хотир, дар вақти баланд шудани ҳарорат дуто қачхаттаҳои аввал (катионӣ (1) ва свиттер-ионӣ (2))-и диаграммаи тақсимшавӣ ба тарафи кислотагӣ майл мекунад. Хати қачи анионӣ бошад (3) -дарозмуддат шуда, васеъ мегардад.



Расми 2.11. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (қач. 1), свиттер-ионӣ (қач. 2) ва аниони (қач. 3)- и аминокислотаи систеин аз рН-и маҳлул $I=0,25$ мол/л. Қачхаттаҳо тааллуқ доранд ба ҳароратҳои К: 1 – 278,15; 2 – 288,15; 3 – 298,15; 4 – 308,15; 5 – 318,15.

Дар ҳарорати 298,15 ва рН наздик ба 7,5 миқдори шакли свиттер-ионии лиганд кам мегардад. Бо баланд шудани ҳарорат ин қачхатта дар рН=7,0 паст мешавад. Фарқият ба 0,5 воҳиди рН баробар аст, яъне дар шароити ишқорӣ рН қувваҳои қачиҳои зарраҳои базисӣ меафзояд.

Вобастагии pK_1 ва pK_2 аз ҳарорат муайян гашта (рас. 2.12), муодилаҳои регрессионии онҳо таъин шуд.



Расми 2.12. – Вобастагиҳои pK_1 (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхаттаи 1) ва pK_2 (гурӯҳи аминӣ) (ростхаттаи 2) систеин аз ҳарорат

Нуқтаҳои таҷрибавӣ дар як хати рост ҷойгир шудаанд (ростхаттаи 1, рас. 2.12). Муодилаи регрессионии ин вобастагии таҷрибавӣ таъин гашт (муод. 51).

$$y = -0,15x + 8,55 \quad (51)$$

$$R^2 = 0,9868 \text{ ё } 98,68 \%$$

Зарибҳояш ба $-0,15$ ва $8,55$ баробаранд. Саҳеҳияти ҳисоб баланд буда, ба $0,9868$ баробар аст, ки $98,78 \%$ -ро ташкил медиҳад. Ростхаттаи вобастагии дуюмаш бо муодилаи 52 ифода шуд (ростхаттаи 2, рас. 2.12), зарибҳояш ба $-0,146$ ва $2,378$ баробар мебошанд.

$$y = -0,146x + 2,378 \quad (52)$$

$$R^2 = 0,9619 \text{ ё } 96,19 \%$$

Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба $0,9619$ баробар буда, $96,19 \%$ -ро ташкил мекунад.

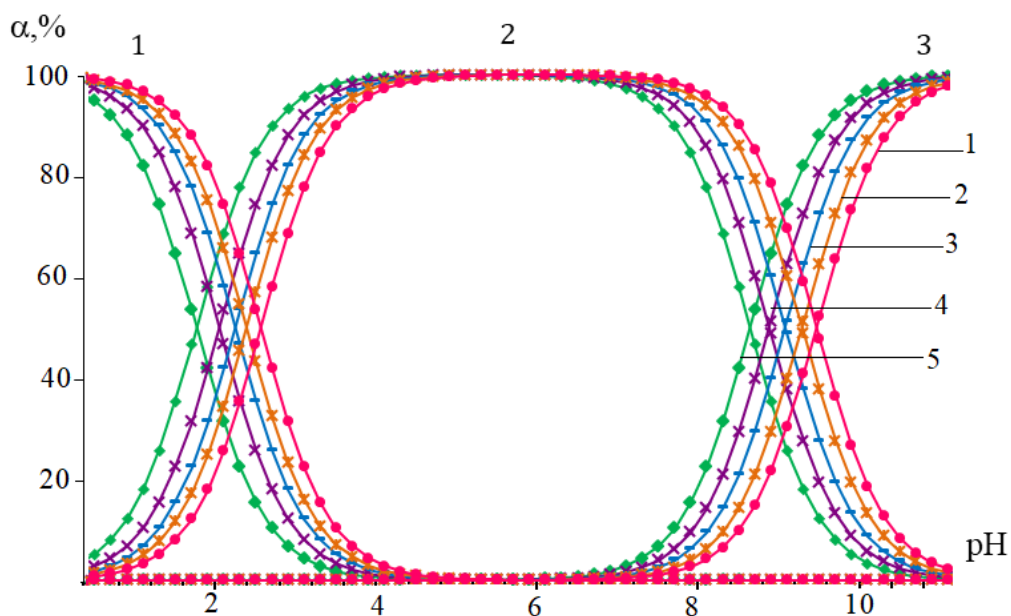
Барои муайян намудани таъсири қувваи ионии маҳлулҳои корӣ ба константаи шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии систеин бо ёрии барномаи компютери истифодашуда, қимати pK -ҳо таъин гаштанд (ҷадв. 2.5).

Чадвали 2.5. – Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи систеин дар қувваҳои иони гуногуни маҳлул

№, р/т	Қувваи ионӣ, мол/л	pK_1	pK_2
1	0,10	$2,42 \pm 0,06$	$8,72 \pm 0,02$
2	0,25	$2,28 \pm 0,03$	$8,50 \pm 0,03$
3	0,50	$2,18 \pm 0,04$	$8,37 \pm 0,04$
4	0,75	$2,04 \pm 0,05$	$8,28 \pm 0,04$
5	1,00	$1,86 \pm 0,02$	$8,06 \pm 0,03$

Аз чадвали 2.5 бар меояд, ки бо зиёдшавии қувваҳои иони маҳлул дар ҳудуди $0,10 \div 1,00$ мол/л қиматҳои аз pK_1 ба pK_2 систеин меафзояд, сабабаш дар боло зикр гаштааст.

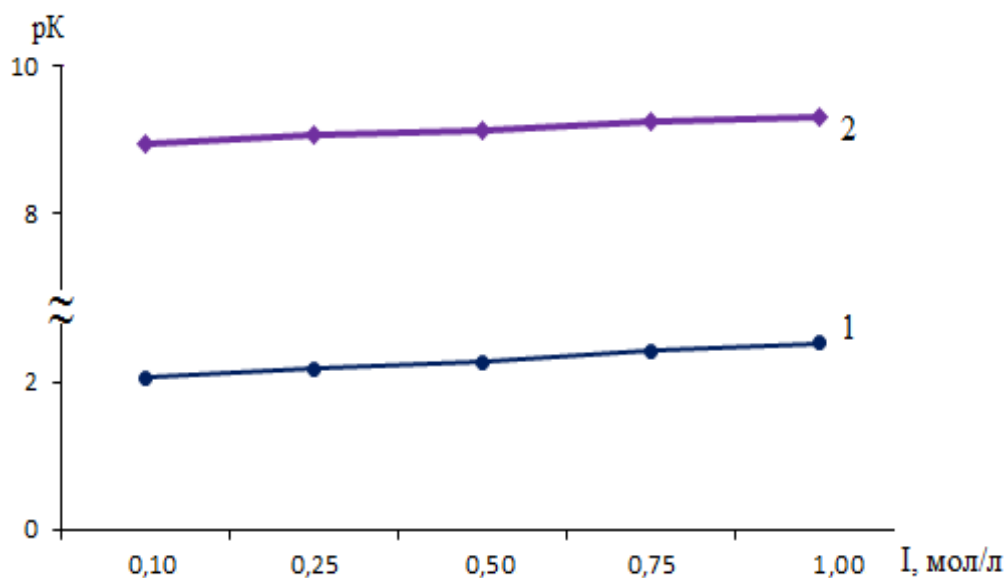
pK -ҳои шаклҳои свиттер-ионӣ ва анионии систеинро истифода намуда, ҳиссаи молии ҳар яки он дар ҳудуди пурраи рН таҳқиқ ва муайян гашт. Баъдан диаграммаи тақсимшавии ҳолати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии аминокислотаи систеин аз қувваи иони маҳлули корӣ сохта шуд (рас. 2.13).



Расми 2.13. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ (каҷ. 1), свиттер- ионӣ (каҷ. 2) ва аниони (каҷ. 3)-и аминокислотаи систеин аз рН-и маҳлул дар $T=298,15$ К. Качхаттаҳо тааллуқ доранд ба қуваҳои иони маҳлулҳои корӣ, мол/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00.

Аз диаграммаи мазкур маълум аст, ки қачхатҳои вобастагии рК-и шаклҳои диссоциатсияшудаи систеин вобаста аз қувваи ионии маҳлул аз рост ба чап (ба тарафи қиматҳои пасти рН) майл мекунад. Ин аз ҳисоби зиёдшавии қувваҳои боҳамтаъсиркунӣ байни зарраҳои базисии система ба амал меояд. Қиматҳои константаҳо дар қувваҳои ионии маҳлул истифода намуда, вобастагии рК аз қувваи ионӣ (I) муайян гашт (рас. 2.14). Ин вобастагӣ ростхатта мебошад ва бо як қонуниятҳои доимии ба компонентҳои система таъсиркунанда амал мекунад.

Нуқтаҳои таҷрибавӣ дар як хати рост ҷойгир шудаанд (ростхаттаи 1, рас. 2.14). Муодилаи регрессионии ин вобастагии таҷрибавӣ таъин гашт (муод. 53).



Расми 2.14. – Вобастагиҳои рК₁ (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхаттаи 1) ва рК₂ (гурӯҳи аминӣ) (ростхаттаи 2) систеин аз қувваи ионии маҳлулҳо

$$y = 0,4323x + 8,9112 \quad (53)$$

$$R^2 = 0,9849 \text{ ё } 98,49 \%$$

Зарибҳояш ба 0,4323 ва 8,9112 баробаранд. Саҳеҳияти ҳисоб 0,9849, яъне 98,49 % -ро ташкил медиҳад. Ростхаттаи вобастагии дуҷумлаш бо муодилаи 6 истифода шуд, зарибҳояш ба 0,5021 ва 2,0229 баробар мебошанд.

$$y = 0,5021x + 2,0229 \quad (54)$$

$$R^2 = 0,9928 \text{ ё } 99,28 \%$$

Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба 0,9828 баробар буда, 98,28 % -ро ташкил мекунад.

Ҷадвали 2.6. – Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи серин ва систеин дар ҳароратҳои гуногуни маҳлуло

№, р/т	Ҳарорат, К	Серин		Систеин	
		$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
1	278,15	3,22±0,03	9,30±0,05	2,26±0,07	8,42±0,02
2	288,15	2,43±0,05	9,30±0,06	2,10±0,04	8,24±0,04
3	298,15	2,05±0,04	8,82±0,04	1,86±0,06	8,06±0,04
4	308,15	1,70±0,02	8,85±0,02	1,80±0,07	7,98±0,03
5	318,15	-	8,55±0,03	1,68±0,03	7,80±0,05

Ҷадвали 2.7. – Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи серин ва систеин дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул

№ р/т	Қувваи ионӣ, мол/л	Серин		Систеин	
		$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
1	0,10	2,52±0,03	9,32±0,02	2,42±0,06	8,72±0,02
2	0,25	2,41±0,03	9,26±0,03	2,28±0,03	8,50±0,03
3	0,50	2,26±0,04	9,14±0,04	2,18±0,04	8,37±0,04
4	0,75	2,17±0,04	9,02±0,05	2,04±0,05	8,28±0,04
5	1,00	2,06±0,02	8,94±0,03	1,86±0,02	8,06±0,03

Ҳангоми муқосиса намудани қиматҳои pK -и аминокислотаҳои серин (2-амино-3-гидроксикислотаи пропионат ва систеин (2-амино-3-тиокислотаи пропионат), ки ҳарду дар таркибаш гурӯҳи аминӣ ва карбоксилӣ доранду ба ғайр аз ин серин гурӯҳи гидроксил (-OH) ва систеин гурӯҳи (тио) сулфгидридӣ (-SH) дорад, таъсири ин гурӯҳҳо ба қиматҳои pK дида мешавад.

Дар ҳарду марид низ, яъне бо зиёд шудани ҳарорат ва қувваи ионӣ киматҳои рК-и серин нисбат ба систеин то ба 0,10-0,20 воҳид зиёд мебошад. Ин аз аз шаҳодат медиҳад, ки эффекти радикали паҳлӯи гурӯҳи гидроксил нисбат ба гурӯҳи тионӣ зиёдтар мебошад.

Сабаби дигари зиёд будани рК-и серин нисбат ба систеин дар электроманфияти атомҳои марказии радикалҳои паҳлӯи мебошад. Дар серин (-ОН): Оксиген электроманфияти баланд дорад, вай электронҳоро ба худ сахттар мекашад (эффекти манфии индуктивӣ, -I) меафзояд. Дар систеин (-SH) бошад, электроманфияти сулфур камтар аст.

Ғарчанде оксиген “электроманфияташ” қавитар аст, дар ин ҷо омили дигар поляризатсияшавандагӣ ва андозаи атом нақши калон мебозанд. Атоми сулфур калонтар аст ва абри электрони он осонтар тағйир меёбад, ки ин боиси суст шудани пайванди О-Н ё N-Н дар наздикии худ мегардад. Гурӯҳи гидроксил (-ОН) дар серин, ин гурӯҳ қобилияти қавии ба вучуд овардани бандҳои гидрогениро дорад. Ин бандҳо метавонанд гурӯҳи карбоксилӣ (-COO⁻) ё аминиро (-NH₂) дохилӣ "устувор" кунанд, ки ҷудо шудани протонро (H⁺) нисбат ба систеин каме мушкилтар месозад.

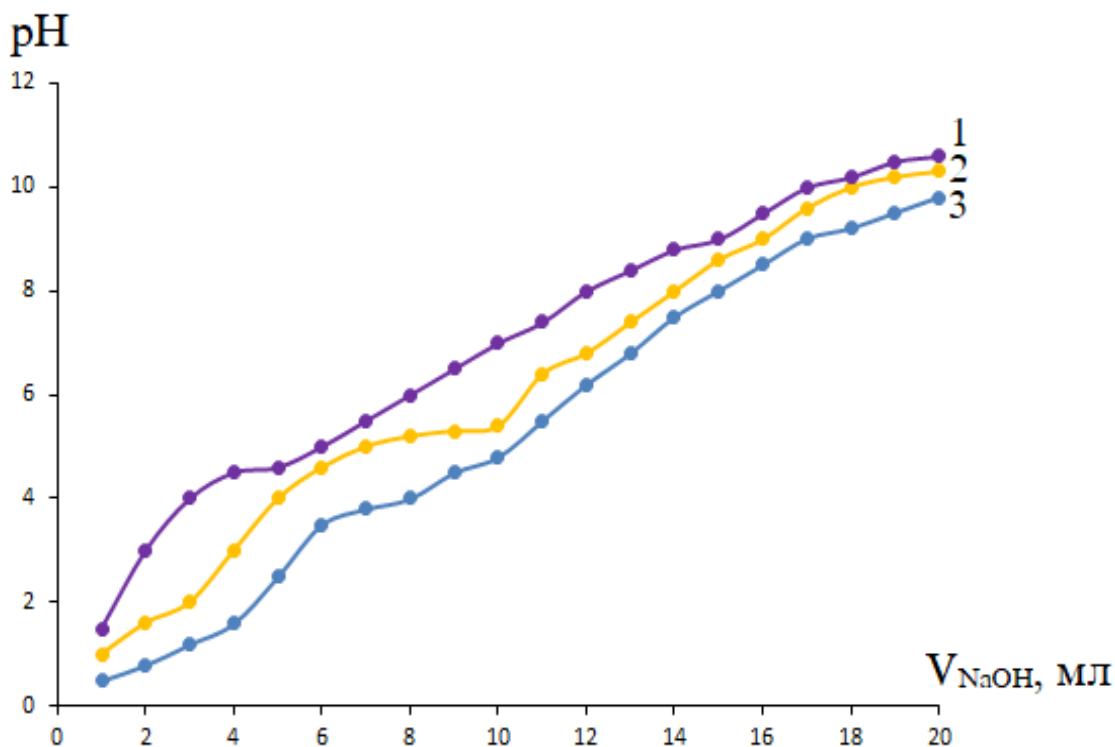
Аз ин рӯ, қимати рК зиёдтар мешавад. Гурӯҳи тионӣ (-SH) дар систеин, ин сулфур бандҳои гидрогении сусттар медиҳад. Аммо аз сабаби андозаи калони атом ва қобилияти паҳн кардани заряди манфӣ, вай таъсири дестабилизатсиякунандаи камтар ба гурӯҳҳои ҳамсоя дорад, ки ин боиси камтар шудани рК мегардад.

БОБИ 3. БО УСУЛИ рН-МЕТРӢ ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ ҲОСИЛШАВИИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСӢ

3.1. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Cu(II)-систеин- об

Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии мис(II) бо систеин, бо усули рН-метрӣ дар маҳлули обӣ, ҳангоми ҳароратҳои система 278,2; 288,2; 298,2; 308,2; 318,2 К будан мавриди омӯзиши қарор гирифт [99, 114]. Барои таҳқиқот электродҳои шишагӣ, хлорнуқрагӣ ва муқоисавӣ истифода карда шуд. Доимии қувваи ионии маҳлулҳои қорӣ (0,25 мол/л) бо ёрии маҳлули 1 М Na(H)ClO₄ [19, 120] ташкил карда шуд.

Мувофиқи назарияи усули рН-метрӣ консентратсияи муайяни маҳлулҳои систеин (Cys), сульфати мис(II) ва омехтаи онҳо бо маҳлули 0,05 н NaOH титронида шуд. Качхатҳои титронии сульфати мис(II) (1), систеин (2) ва омехтаи сульфати мис(II) бо систеин (3) дар расми 3.1 оварда шудааст.



Расми 3.1. – Качхатҳои титронии сульфати мис(II) (1), систеин (2) ва омехтаи сульфати мис бо систеин (3) ҳангоми консентратсияҳои мол/л: C_{Cu(II)}= 0,01, C_{Cys}=0,1, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва ҳарорат 298,15 К.

Натиҷаҳои бадастомада бо ёрии барномаи махсуси компютерӣ ҳисоб карда шуда, миқдор, таркиб ва устувории комплексҳои дар система ҳосилшуда муайян карда шуд [38, 76, 124, 144]. Ҳамаи таҳлилҳои вобастагиҳои таҷрибавӣ ва ҳисобҳои лозима мувофиқи усулҳои муайян гузаронида шуданд [76, 87, 150, 168, 169]. Натиҷаҳо нишон дод, ки дар системаи $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ ҳамагӣ 4 пайвасти координатсионии таркибашон зерин: $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; ҳосил мешаванд (ҷадв. 1).

Таркиб, ҳудуди мавҷудияти комплексҳои мис ва концентратсияҳои озоди он дар ҷадвалҳои 3.1 ва 3.2 оварда шудаанд. Дар ин ҷадвалҳо ишораҳои зерин мавҷуданд: HCys^\pm - свиттер - ионии систеин; Cys^- - аниони систеин; константаи ҳосилшавии комплекси мис бо систеин β_{qslk} , дар ин ҷо: q – миқдори атомҳои мис дар сфераи дохилии пайвасти координатсионӣ; s – миқдори протонҳои лиганд; l – миқдори лиганди координатсияшуда ва k – миқдори гурӯҳҳои гидроксилӣ дар сфераи дохилии пайвасти координатсионӣ.

Аз пайвасти координатсионии ҳосилшуда дутои аввалааш свиттер-иони систеин HCys^\pm дорад: $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ инро натиҷаҳои таҳқиқотҳои мо оиди ҳосиятҳои протолитии систеин ва сохти диаграммаи ҳолати шаклҳои диссоциатсияшудаи систеин исбот мекунад. Дар ҳақиқат, ҳангоми муҳити кислотагии қавӣ свиттер-ион барзиёд аст, он сфераи дохилии пайвасти координатсиониро ташкил медиҳад. Ду пайвасти координатсионии охири $[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ дар таркиби сфераи дохилии комплекс аниони Cys^- доранд.

Кори таҷрибавии мазкур дар ҳароратҳои зерин 288,15; 298; 308,15 ва 318,15 К гузаронида шуд. Натиҷаҳо нишон доданд, ки то ҳароратҳои 308,15 ва 318,15 К таркиби комплексҳои ҳосилшуда тағйир намеёбанд, танҳо рН-и оғозшавии ҳосилшудани онҳо ба тарафи чапи нишондод (камшавии қимати рН майл мекунад, яъне зудтар бавучуд омада, дар ҳудуди рН-и калонтар,

зиёдтар боқӣ мемонанд). Ин вақт барои синтези комплекс дар шакли саҳт ва ҷудо намудни он аз маҳлул шароити беҳтар ва содатар мебошад.

Ҷадвали 3.1. – Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои мис дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O вобаста аз pH дар ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Cu(II)}=0,01; C_{Cys}=0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплексҳои мис бо систеин	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс дар нишондоди pH
1	[Cu(HCys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	1,5 - 7,5
2	[Cu(HCys) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	2,5 - 10,0
3	[CuCys(H ₂ O) ₃] ⁺	4,0 - 9,0
4	[Cu(Cys) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	5,0 - 10,0

Натиҷаҳои таҷрибавӣ бо ёрии барномаи махсуси компютерӣ ҳисоб карда шуда, миқдор, таркиб ва устувории комплексҳои дар система мувофиқи усулҳои муайян гузаронида шуданд. Натиҷаҳо нишон додаанд, ки дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O ҳамагӣ 4 пайвастаҳои координатсионии таркибашон зерин: [Cu(HCys)(H₂O)₃]²⁺; [Cu(HCys)₂(H₂O)₂]²⁺; [CuCys(H₂O)₃]⁺; [Cu(Cys)₂(H₂O)₂]⁰ дар ҳудудҳои pH: (1,5-7,5); (2,5-10,0); (4,0-9,0) ва (5,0-10,0) ҳосил мешаванд.

Барои муайян намудани механизмҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплексӣ дар системаи Cu(II)-систеин-об аз муодилаҳои эҳтимолии ба вуҷуд омадани комплексҳо (муодилаҳои 1-4) истифода мебаранд. Аз муодилаҳои мазкур концентратсияи озоди комплексҳои мис(II) вобаста аз константаҳои ҳосилшавӣ муайян мегарданд (ҷадв. 1).

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Cu}(\text{Cys})]^{2+} \cdot [\text{H}]^+}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}]} \quad (1)$$

$$\beta_{1220} = \frac{[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}]^2} \quad (2)$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{CuCys}]^+}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]} \quad (3)$$

$$\beta_{1020} = \frac{[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]^2} \quad (4)$$

Натиҷаҳои таҷрибавиро истифода намуда, бо тариқаҳои гуногун: функцияи комплексҳосилшавии Беррум [170], Леден [171], потенциали оксидонӣ [169, 172] константаҳои комплексҳои ҳосилшударо бо ёрии барномаҳои гуногуни компютерӣ таъин кардан мумкин аст. Дар ин маврид натиҷаҳои саҳеҳияташон баланд ба даст оварда мешавад.

Баъд аз ин константаҳои комплексҳои ҳосилшуда мувофиқи эҳтимолияти ба вуҷуд омадани онҳо навишта мешаванд (муодилаҳои 1-4). Аз ин муодилаҳо консентратсияи озоди комплексҳои мис вобаста аз константаҳои ҳосилшавӣ муайян мегарданд (ҷадв. 3.2).

Ҷадвали 3.2. – Алоқамандии консентратсияи озоди комплексҳои мис бо константаҳои ҳосилшавии онҳо дар ҳарорати 278,2 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л

№, р/т	Консентратсияи озоди комплексҳои мис бо систеин
1	$[\text{Cu}(\text{HCys})]^+ = \beta_{1110} [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^+]/[\text{H}^+]$
2	$[\text{Cu}(\text{HCys})_2]^{2+} = \beta_{1220} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^+]^2$
3	$[\text{CuCys}]^+ = \beta_{1010} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]$
4	$[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0 = \beta_{1020} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]^2$

Консентратсияи мувозинатии лиганд - $[\text{Cys}^-]$ мувофиқи чунин муодила муайян мегардад:

$$[\text{Cys}^-] = \frac{(C_{\text{NaOH}}^0 - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]) \cdot ([\text{H}^+]^2) + K_1(K_2 + [\text{H}^+])}{K_1(K_2 + [\text{H}^+]) \cdot (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1} \cdot K_2)} \quad (5)$$

дар ин ҷо: K_1 и K_2 – константаи аввал ва дуёми диссоциатсияи систеин; C_{NaOH}^0 – консентратсияи аввалаи ишқор. Акнун метавон бо истифода аз

муодилаҳои ҳамаи реаксияҳо, ки эҳтимолияти баланди гузариш доранд ва инчунин ба мувозинат мувофиқат мекунанд, механизмҳои онҳоро қайд намудан мумкин аст.

Ҷадвали 3.3. – Механизмҳои имконпазирӣ ҳосилшавии комплексҳои систеин дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O дар ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, C_{Cu(II)}=0,01 ва C_{Cys}=0,1 мол/л

№, р/г	Механизми ҳосил шудани комплексҳои систеин бо Cu(II)
1	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
2	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^\pm + \text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
3	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^\pm + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{HCys}^\pm + \text{H}_3\text{O}^+$
4	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^\pm + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \quad [\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^\pm +$ $\text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_2\text{O}$

Аввалин пайвасти комплексӣ аз аквакомплексӣ катиони мис ва свиттер-иони систеин, ки дар ин муҳит зарраҳои асосии базисӣ ба шумор мераванд, ҳосил мешавад (нигаред ба қатори 1, ҷадв. 3.3). Сипас, дар натиҷаи реаксияи аввал, дар система боз як зарраҳои асосии дигар, яъне $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^\pm$ пайдо мешавад. Аз ин рӯ, зинаи дуҷоми комплексҳои ҳосилшавӣ аз ду реаксия ташкил ёфта метавонад (нигаред ба қатори 2, ҷадв. 3.3). Дар зинаи сеюм шумораи зарраҳои базисии асосӣ боз як адад зиёд мешавад, ки инҳоанд: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Мувофиқи онҳо, реаксияҳо метавонанд аз рӯйи се механизм ба амал оянд, ки дар ҳар кадоми онҳо яке аз зарраҳои базисии зикршуда иштирок мекунад (нигаред ба қатори 3, ҷадв. 3.3). Пайвасти комплексии чорум метавонад бо иштироки се зарраҳои дар боло зикршуда ва як зарраҳои дигари таркибаш $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ҳосил шавад. Механизми

умумии реаксияҳо 4 равандро дар бар мегирад (нигаред ба қатори 4, ҷадв. 3.3).

Аз механизмҳои пешниҳодшуда хулоса баровардан мумкин аст, ки дар усули пешниҳодшуда, муайян кардани шумораи умумии механизмҳои равандҳои зинагии комплексҳосилшавӣ қонуният мушоҳида мешавад: дар ҳар марҳилаи минбаъда шумораи умумии зарраҳои асосии базисӣ (зарраҳое ба инобат гирифта мешаванд, ки аз атоми марказии комплексҳосилкунанда таркиб ёфтаанд) як адад зиёд мешаванд. Аз ин рӯ, механизмҳо ба андозаи зарраҳои асосии базисӣ ё шумораи таъсири мутақобила алоқаманд хоҳанд буд. Масалан, марҳилаи аввал танҳо аз як механизм иборат аст. Дар марҳилаи дуюм шумораи зарраҳои базисии асосӣ як адад зиёд мешавад, яъне ду механизмро ташкил медиҳад. Дар сеюм 3 ва дар чорум 4 адад.

Ин қисми мазкур барои ҳисоб кардани константаи ташкилшавии пайваستҳои комплексӣ (β_{qslk}) функсияи ҳосилшавии Беррум истифода шудааст. Функсияи ҳосилшавии Беррум бузургии нисбӣ буда, шумораи миёнаи лигандҳое, ки ба иони марказии комплексҳосилкунанда пайваст аст муайян мекунад ва аз рӯйи муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$n_t = \frac{C_{slc} - [Cys^-]}{Cu^{2+}} \quad (6)$$

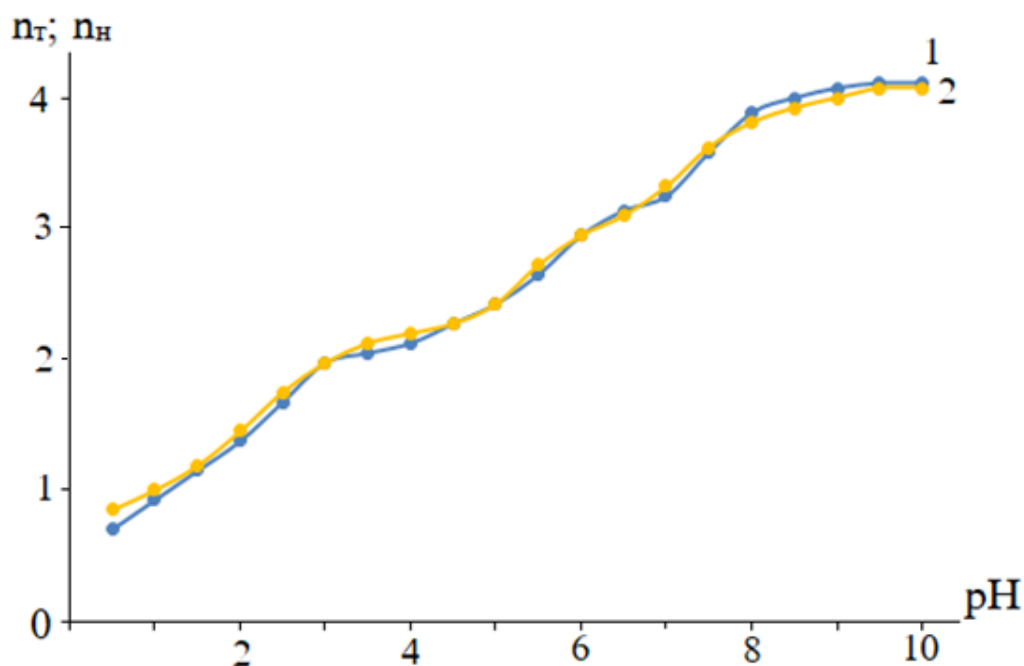
Дар ин муодила: C_{Cys} – консентратсияи умумии лиганд;

$[Cys^-]$ – консентратсияи мувозинатии лиганд;

$C_{Cu^{2+}}$ – консентратсияи умумии катиони металл-комплексҳосилкунанда.

Қиматҳои константаҳои устувори шаклҳои комплексӣ бо усули итератсия (наздиқшавии пайдарпай)-и функсияи таҷрибавӣ (n_t) ва назариявии (n_n) ҳосилшавии Беррум (рас. 3.2) ҳисоб карда мешавад. Функсияи назариявии ҳосилшавӣ бо назардошти ташкилшавии шаклҳои комплекси бо истифодаи муодилаи мувозинатӣ аз рӯйи баробарии зерин муайян карда шудааст: $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$; $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[CuCys(H_2O)_3]^+$; $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$.

$$\bar{n} = (\beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2) / (h^3 + \beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2) \quad (7)$$



Расми 3.2. – Функцияҳои назариявӣ (n_H) (1) ва таҷрибавии (n_T) (2) ҳосилшавии Беррум дар системаи $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 278,2 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л.

Дар натиҷаи пай дар пай наздик шудани қачхатҳои (1 ва 2) расми 3.2 қиматҳои функцияҳои назариявӣ (n_H) ва таҷрибавӣ (n_T) эътимоднок ба даст оварда шуд. Ҳисобҳои қиматҳои ададии константаҳои ҳосилшавии комплексҳо бо барномаи «Excel» амалӣ гаштааст (ҷадв. 3.4).

Ҷадвали 3.4. – Ҳудуди ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии системаи $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ β_{qslk}	
		шакли умумӣ	қимати ададӣ
1	$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	β_{1110}	$4,52 \cdot 10^5 \pm 0,02$
2	$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	β_{1220}	$2,62 \cdot 10^9 \pm 0,02$
3	$[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	β_{1010}	$6,92 \cdot 10^7 \pm 0,03$
4	$[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	β_{1020}	$4,24 \cdot 10^{11} \pm 0,03$

Чадвали 3.5. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии мис бо систеин дар T=278,15 К, I=0,25, C_{Cu(II)}=0,01 ва C_{Cys}=0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаҳои ҳосилшавӣ, β _{qslk}	Константаҳои ноустуворӣ, K _{ноуст.}
1	[Cu(HCys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	4,52·10 ⁵ ±0,02	2,21·10 ⁻⁴ ±0,018
2	[Cu(HCys) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	2,62·10 ⁹ ±0,02	3,81·10 ⁻⁸ ±0,022
3	[CuCys(H ₂ O) ₃] ⁺	6,92·10 ⁷ ±0,03	1,44·10 ⁻¹⁰ ±0,026
4	[Cu(Cys) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	4,24·10 ¹¹ ±0,03	2,36·10 ⁻⁸ ±0,024

Натиҷаҳои бадастомада барои муайян намудани ҳиссаи молӣ (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и комплексҳо вобаста аз рН-и муҳит истифода гардидаанд. Агар таркиби умумии комплексҳои ҳосилшударо чунин ишора намоем M_qH_sCys_l(OH)_k, пас барои системаи омӯхташаванда чунин ифода ба даст оварда мешавад:

$$\sum [\text{Cu}_q\text{H}_s\text{Cys}_l(\text{OH})_k] + [\text{HCys}] + [\text{Cys}]^- = 1$$

Дар ин ҷо: q - миқдори атомҳои метали комплексҳосилкунанда дар пайвасти координатсионӣ; s - миқдори протонҳо дар лиганди координасияшуда; l - миқдори лиганди координатсияшуда; k- миқдори гурӯҳи гидроксил дар сфераи дохилии комплекси ҳосилшуда.

Бо назардошти муодилаҳои дар боло овардашуда, дараҷаи ҷамъшавӣ барои ҳар як комплекс мувофиқи чунин муодилаҳо ҳисоб карда мешавад:

$$\alpha_{[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}}, \% = [\text{Cu}(\text{HCys})]^{2+} / \sum [\text{Cu}_q\text{H}_s\text{Cys}_l(\text{OH})_k] + [\text{HCys}] + [\text{Cys}]^- \quad (8)$$

$$\alpha_{[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}}, \% = [\text{Cu}(\text{HCys})_2]^{2+} / \sum [\text{Cu}_q\text{H}_s\text{Cys}_l(\text{OH})_k] + [\text{HCys}] + [\text{Cys}]^- \quad (9)$$

$$\alpha_{[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+}, \% = [\text{CuCys}]^+ / \sum [\text{Cu}_q\text{H}_s\text{Cys}_l(\text{OH})_k] + [\text{HCys}] + [\text{Cys}]^- \quad (10)$$

$$\alpha_{[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0}, \% = [\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0 / \sum [\text{Cu}_q\text{H}_s\text{Cys}_l(\text{OH})_k] + [\text{HCys}] + [\text{Cys}]^- \quad (11)$$

$$[\text{HCys}]^{\pm} = \frac{K_1 C_{\text{Cys}}}{h} \quad (12)$$

$$[\text{HCys}]^- = \frac{K_1 K_2 C_{\text{Cys}}}{h^2} \quad (13)$$

Концентрацияи ҳар як шакли комплекс ва лигандҳои озод бо ёрии чунин муодилаҳо ҳисоб карда мешаванд:

$$[\text{CuHCys}] = \beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Cys}} / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Cys}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Cys}}^2 + \frac{K_1 C_{\text{Slc}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Slc}}}{h^2}) \quad (14);$$

$$[\text{Cu}(\text{HCys})_2] = \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Cys}}^2 / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Cys}}^2 + \beta_{1111} K_1 h^2 C_{\text{Cys}} + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Cys}} + \frac{K_1 C_{\text{Slc}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Slc}}}{h^2}) \quad (15)$$

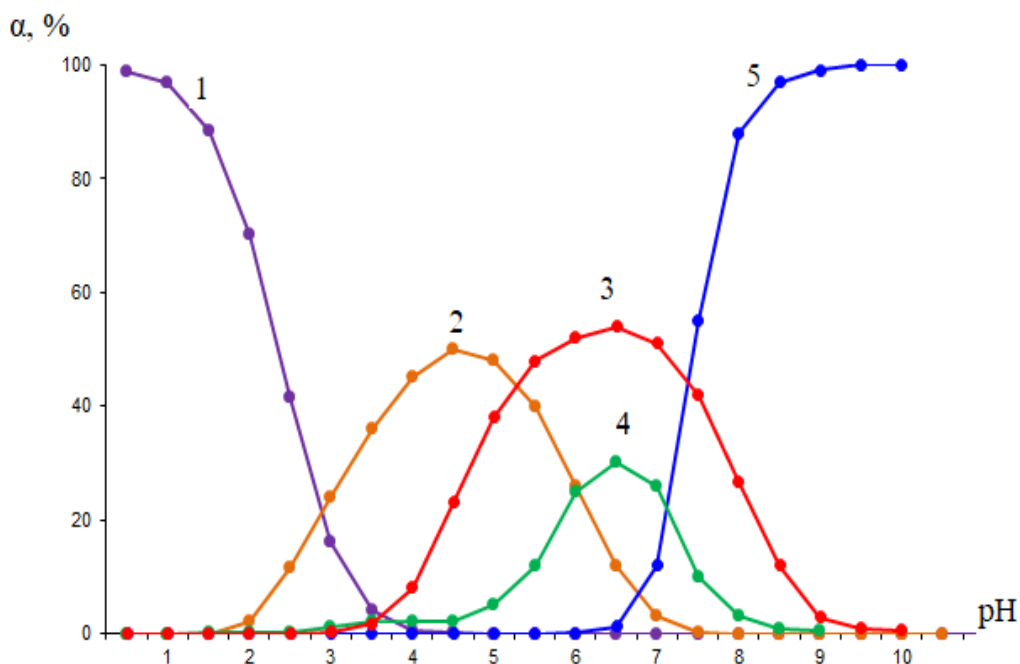
$$[\text{CuCys}] = \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Cys}} / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Cys}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Cys}}^2 + \frac{K_1 C_{\text{Slc}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Slc}}}{h^2}) \quad (16)$$

$$[\text{CuCys}_2] = \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Cys}}^2 / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Cys}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Cys}} + 2\beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Cys}}^2 + \frac{K_1 C_{\text{Slc}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Slc}}}{h^2}) \quad (17)$$

Қиматҳои дараҷаи ҷамъшавии пайвастиҳои координатсионии ҳосилшударо истифода намуда, диаграммаи тақсимшавии онҳо вобаста аз рН сохта шуд (рас. 3.3). Аз ин диаграмма маълум мегардад, ки қачхаттаи 1 ба аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ тааллуқ дорад. Он аз рН-и қавии кислотагӣ (0,25) оғоз ёфта, то рН=4,5 идома меёбад. Дар ҳудуди аз 4,5 воҳиди рН миқдори ин аквакомплекс то 0 % кам мегардад, чунки қисм ба қисм барои ҳосили комплексҳои таркибаш дигар сарф мегардад.

Аввалин комплекс бо свиттер-ион дар ҳудуди (0,5÷8,0) ҳосил мешавад, ки таркиби он $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс ба 50 % баробар аст. Комплекси дуюм- $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, он дар ҳудуди рН 2,5 ÷ 9,5 ҳосил мешавад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс 54 % аст. Таркиби комплекси сеюм - $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ буда, дараҷаи максималии ҷамъшавии он аз 30 % зиёд мебошад. Ин комплекс дар ҳудуди рН 3,5 ÷ 8,5 мавҷуд аст. Комплекси таркибаш $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ дар ҳудуди рН 5,0 ÷ 10,0 мавҷуд мебошад. Дар ҳудуди зиёди нишондиҳандаи рН (7 воҳид) вучуд дошта, дар байни комплексҳои ҳосилшуда, комплекси

таркибаш $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ афзалияти бештар дошта, 100 % -ро ташкил медиҳад.



Расми 3.3. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cys-H}_2\text{O}$ аз рН дар ҳарорати 278,2 К ва қувваи иони маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu}(\text{II})}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л. Качхатгаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд: 1 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 2 - $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; 3 - $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; 4 - $[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; 5 - $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Ин нишондиҳандаҳо имконият медиҳанд, ки чунин комплекс бо баромади баланд (зиёда аз 85 %) ва бидуни мушкилӣ дар ҳолати саҳт аз маҳлул ҷудо гардад.

Диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо аҳамияти калони амалӣ доранд. Натиҷаҳои диаграммаҳо истифода намуда:

- 1) эҳтимолияти дар шакли саҳт ҷудо намудани комплексҳо муайян кардан мумкин аст;
- 2) шароити оптималии ҷудо намудани комплексҳои саҳтро бо баромади максималии амалӣ аниқ менамоянд.

Ғайр аз ин, аз диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо дар кадом рН ҳар як комплекс дорои дараҷаи ҷамъшавии максималӣ дорад, муайян мекунамд (ҷадв. 3.6).

Чадвали 3.6. – Қиматҳои дараҷаи максималии ҷамъшавии комплексҳо дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O аз рН дар ҳарорати 278,2 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, C_{Cu(II)}=0,01 ва C_{Cys}=0,1 мол/л.

№, р/т	Таркиби комплекс	Дараҷаи максималии ҷамъшавӣ, %	рН-и муҳит
1	[Cu(HCys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	50,00	4,5
2	[Cu(HCys) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	54,00	6,5
3	[CuCys(H ₂ O) ₃] ⁺	30,00	6,5
4	[Cu(Cys) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	100,00	9,0

Комплексҳое, ки дорои дараҷаи максималии ҷамъшавии зиёд мебошанд, эҳтимолияти баланди дар ҳолати саҳт ҷудо шудан доранд. Ғайр аз ин, комплексҳои номбурда дорои баромади амалии баланд ҳам мебошанд.

Чадвали 3.7. – Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои мис дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O вобаста аз рН ҳангоми ҳарорати 298,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Cu(II)}= 0,01; C_{Cys} =0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс аз рӯи чадвали рН	Константаи ҳосилшавӣ, β _{gslk}
1	[Cu(HCys)(H ₂ O) ₂] ⁺	1,24-4,20	2,38·10 ² ±0,05
2	[Cu(HCys)(OH)(H ₂ O) ₂] ²⁺	3,50-8,18	6,32·10 ⁷ ±0,04
3	[Cu(Cys)(H ₂ O) ₃] ⁰	7,40-9,00	4,24·10 ⁴ ±0,04
4	[Cu(Cys)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	8,50-10,20	3,52·10 ⁸ ±0,03

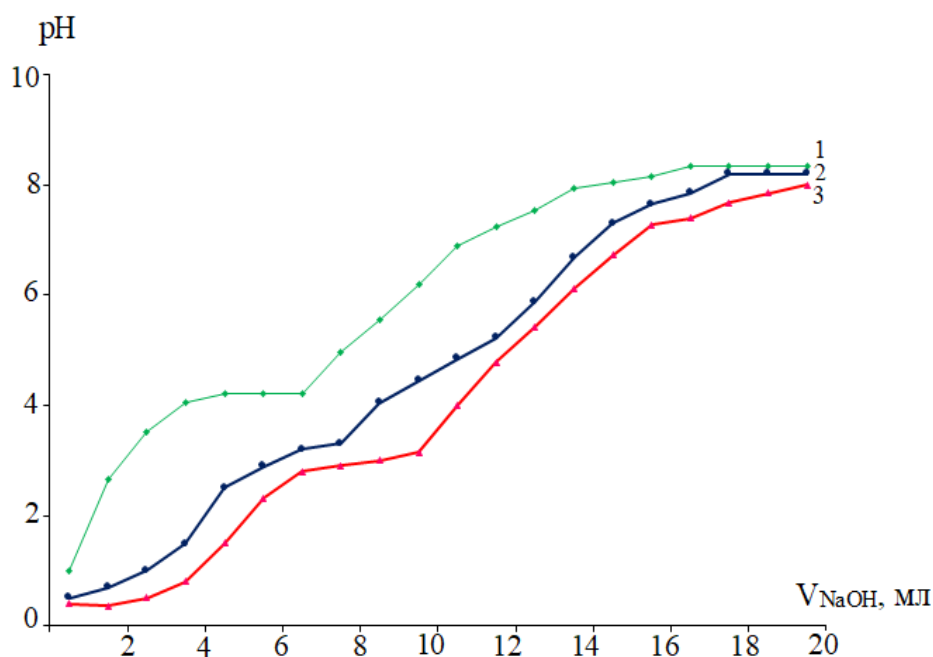
Дар чадвали 3.7. ҳудуди мавҷудияти ва таркиби комплексҳои мис бо систеин оварда шудааст. Аз рӯи чадвали мазкур маълум аст, ки 4 шакли комплекси мис бо ҳиссаи фоизии зиёда аз 30 воҳидӣ бо усулҳои гуногун

дар ҳудуди рН-ҳои аз 1 то 10 дар маҳлул ҳосил мешавад. Ҳамаи ҳисоббаробариҳо бо барномаҳои махсуси компютерӣ коркард шудаанд.

3.2. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Zn(II)-серин-об

Омӯзиши равандҳои комплексҳосилшавии руҳ(II) бо серин дар маҳлули обӣ бо усули рН-метрӣ ҳангоми ҳароратҳои 278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К мавриди таҳқиқ қарор гирифт. Асоси усули титронии рН-метрӣ мувозинати кислотаю асос мебошад [173]. Барои муайян намудани рН-и муҳити маҳлулҳои корӣ электроди шишагӣ истифода шудааст. Электроди хлорнуқрагӣ бошад нақши электроди муқоисавиро иҷро намуд. Доимии қувваи ионии маҳлулҳои корӣ (0,25 мол/л) бо ёрии маҳлули 1 М Na(H)ClO₄ [75, 97, 174] ташкил шуд.

Мувофиқи назарияи тарикаи истифодашуда консентратсияи муайяни маҳлулҳои серин (Ser), атсетати руҳ(II) ва омехтаи онҳо бо маҳлули 0,05 н NaOH титронид шуд. Качхатҳои титронии атсетати руҳ (1), серин (2) ва омехтаи атсетати руҳ бо серин (3) дар расми 3.4 оварда шудаанд.



Расми 3.4. – Качхатҳои титронии атсетати руҳ (1), серин (2) ва омехтаи атсетати руҳ бо серин (3) ҳангоми консентратсияҳои мол/л: $C_{Zn(II)} = 0,01$; $C_{Ser} = 0,1$; қувваи ионии маҳлул 0,25 мол/л ва ҳарорати 278,15 К.

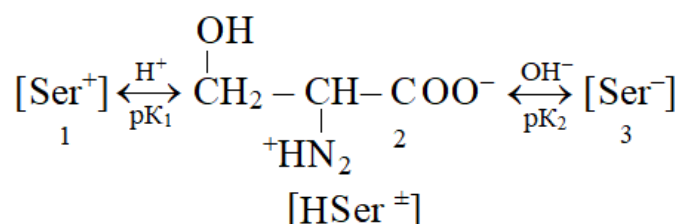
Натиҷаҳои бадастомада бо ёрии барномаи махсуси компютерӣ ҳисоб карда шуда, микдор, таркиб ва устувории комплексҳои дар система ҳосилшударо муайян намуд [81, 167]. Ҳамаи таҳлилҳои вобастагҳои таҷрибавӣ ва ҳисобҳои лозима мувофиқи усулҳои муайян гузаронида шуданд [39, 41]. Натиҷаҳо нишон додаанд, ки дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳамагӣ 5 пайвастаҳои координатсионии таркибашон зерин: [Zn(HSer)(H₂O)₂]⁺; [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; [ZnSer(H₂O)₃]⁺; [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁻ ҳосил мешаванд (ҷадв. 1).

Ҳудуди афзалиятии комплексҳо дар нишондоди pH ва концентратсияҳои озоди онҳо дар ҷадвалҳои 1 ва 2 оварда шудаанд. Дар ин ҷадвалҳо ишораҳои зерин мавҷуданд: HSer[±] - свиттер - ионии серин; Ser⁻ - аниони серин; константаи ҳосилшавии комплекси руҳ бо серин β_{gslk}, дар ин ҷо: g – микдори атомҳои руҳ дар сфераи дохилии координатсионӣ; s – микдори протонҳои лиганд; l – микдори лиганди координатсияшуда ва k – микдори гурӯҳҳои гидроксилӣ дар сфераи дохилии координатсионии комплекс.

Ҷадвали 3.8. – Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O вобаста аз pH ҳангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л

№, p/T	Таркиби комплекс	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс дар нишондоди pH	Константаи ҳосилшавӣ, β _{gslk}
1	[Zn(HSer)(H ₂ O) ₂] ⁺²	1,24 - 4,20	β ₁₁₁₀
2	[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	3,50 - 8,18	β ₁₂₂₀
3	[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺	7,40 - 9,00	β ₁₀₁₀
4	[Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	8,50 - 10,20	β ₁₀₂₀
5	[Zn(Ser)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	9,84 - 12,42	β ₁₀₁₁

Аз пайвастрҳои координатсионии ҳосилшуда дутои аввалааш свиттер-иони серин HSer^\pm дорад: $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, инро натиҷаҳои таҳқиқотҳои мо оиди ҳосиятҳои протолитии серин ва сохтани диаграммаи ҳолати шаклҳои диссотсиатсияшудаи серин исбот мекунад. Дар ҳақиқат, ҳангоми муҳити кислотагии қавӣ свиттер-ион барзиёд аст, он сфераи дохилии пайвастрҳои координатсиониро ташкил мекунад. Се пайвастрҳои комплекси охирион $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ аниони Ser^- доранд:



1 – шакли катионии серин, $[\text{H}_2\text{Ser}^+]$;

2 – шакли свиттер-ионии серин, $[\text{HSer}^\pm]$;

3 – шакли анионии серин, $[\text{Ser}^-]$.

Константаҳои комплексҳои ҳосилшударо мувофиқи муодилаҳои ҳар як комплекс менависем (муод. 1-5). Аз онҳо консентратсияи озоди комплексҳои руҳро вобаста аз константаҳои ҳосилшавӣ муайян менамоем (ҷадв. 2).

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})]^{2+} \cdot [\text{H}]^+}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^\pm]} \quad (18);$$

$$\beta_{1220} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})_2]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^\pm]^2} \quad (19);$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{ZnSer}]^+}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (20);$$

$$\beta_{1020} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})_2]^0}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (21);$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}]^0 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (22)$$

Чадвали 3.9. – Алоқамандии концентратсияи озоди комплексҳои руҳ бо константаҳои ҳосилшавии онҳо ҳангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ мол/л

№, p/г	Концентратсияи озоди комплексҳо
1	$[Zn(HSer)]^{2+} = \beta_{1110} [Zn^{2+}] \cdot [HSer^{\pm}] / [H^+]$
2	$[Zn(HSer)_2]^{2+} = \beta_{1220} \cdot [Zn^{2+}] \cdot [HSer^{\pm}]^2$
3	$[ZnSer]^+ = \beta_{1010} \cdot [Zn^{2+}] \cdot [Ser^-]$
4	$[Zn(Ser)_2]^0 = \beta_{1020} \cdot [Zn^{2+}] \cdot [Ser^-]^2$
5	$[Zn(Ser)OH]^0 = \beta_{1011} \cdot [Zn^{2+}] \cdot [Ser^-] / [H^+]$

Концентратсияи мувозинати лиганд - $[Ser^-]$ мувофиқи чунин муодила муайян шудааст:

$$[Ser^-] = \frac{(C_{NaOH}^0 - [OH^-] + [H^+]) \cdot ([H^+]^2) + K_1(K_2 + [H^+])}{K_1(K_2 + [H^+]) \cdot (1 + \frac{H^+}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1} \cdot K_2)} \quad (23)$$

дар ин ҷо: K_1 ва K_2 – константаи аввал ва дуими диссоциатсияи серин; C_{NaOH}^0 – концентратсияи аввалаи ишқор. Акнун метавон бо истифода аз муодилаҳои ҳамаи реаксияҳои, ки эҳтимолияти баланди гузариш доранд ва инчунин ба баланси материалӣ мувофиқат мекунанд, механизмҳои онҳоро қайд намудан мумкин аст.

Чадвали 3.10. – Механизми ҳосил шудани комплексҳои серин дар системаи $Zn(II)$ - $Ser-H_2O$ ҳангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ мол/л

№, p/г	Механизми ҳосил шудани комплексҳои серин
1	$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + HSer^{\pm} \leftrightarrow [Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+} + H_2O$
2	$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2HSer^{\pm} \leftrightarrow [Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+} + H_2O$ $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+} + HSer^{\pm} \leftrightarrow [Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+} + H_2O$
3	$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + Ser^- \leftrightarrow [Zn(Ser)(H_2O)_3]^+ + H_2O$ $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Zn(Ser)(H_2O)_3]^+ + H_3O^+$ $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow [Zn(Ser)(H_2O)_3]^+ + HSer^{\pm} + H_3O^+$

Хотимаи ҷадвали 3.10.	
4	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_2\text{O}$
5	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Ser}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{HSer}$ $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSer}$ $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{HSer}^\pm$

Аввалин пайвасти комплекси аз аквакомплекси катиони рух ва свиттер-иони систеин, ки дар ин муҳит зарраҳои асосии базисӣ ба шумор мераванд, ҳосил карда мешавад (ниг. банди 1, ҷадв. 3.10). Сипас, дар натиҷаи реаксияи аввал, дар система боз як зарраҳои асосии дигар яъне $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ пайдо мешавад. Аз ин рӯ, зинаи дуҷуми комплексҳо ҳосилшавӣ аз ду реаксия ташкил ёфтааст, яъне механизми раванд аз ду марҳила иборат аст (ниг. банди 2, ҷадв. 3.10). Баъдан зинаи сеюм. Дар ин ҷо, шумораи зарраҳои базисии асосӣ боз як адад зиёд мешавад. Ин зарраҳои комплекси $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ мебошанд. Мувофиқи ин, реаксияҳо метавонанд аз рӯйи се механизм ба амал оянд, ки дар ҳар кадоми онҳо яке аз зарраҳои базисии зикршуда иштирок мекунад (ниг. банди 3, ҷадв. 3.10). Пайвасти координатсионии чорум метавонад бо иштироки се зарраҳои дар боло зикршуда ва як зарраҳои дигари таркибаш $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ҳосил шавад. Механизми умумии реаксияҳо 4 равандро дар бар мегирад (ниг. банди 4, ҷадв. 3.10). Пайвасти панҷуми комплекси таркиби $[\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ метавонад дар натиҷаи таъсири 5 зарраҳои асосии базисӣ ба вучуд ояд: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ва $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (ниг. банди 5, ҷадв. 3.10).

Аз гуфтаҳои боло ва механизмҳои пешниҳодшуда хулоса кардан мумкин аст, ки дар усули пешниҳодшуда барои муайян кардани шумораи умумии механизмҳои равандҳои комплексҳосилшавии зина ба зина, як қонуниятро пайгирӣ кардан мумкин аст: дар ҳар як марҳилаи баъдӣ шумораи умумии зарраҳои асосӣ (зарраҳое, ки атоми агенти комплексҳосилшавии марказиро дар бар мегиранд) ба назар гирифта мешаванд, як ба як зиёд мешавад, аз ин рӯ, механизмҳо ба андозаи зарраҳои асосӣ ё шумораи таъсири мутақобила зиёд хоҳанд буд. Аз механизмҳои пешниҳодшуда хулоса баровардан мумкин аст, ки дар усули таклифшудаи муайян кардани шумораи умумии механизмҳои равандҳои зинагии комплексҳосилшавӣ қонуният мушоҳида мешавад: дар ҳар марҳилаи минбаъда шумораи умумии зарраҳои асосии базисӣ (зарраҳое ба инобат гирифта мешаванд, ки аз атоми марказии комплексҳосилкунанда таркиб ёфтаанд) як адад зиёд мешаванд. Аз ин рӯ, механизмҳо ба андозаи зарраҳои асосии базисӣ ё шумораи таъсири мутақобила хоҳанд буд. Масалан, марҳилаи аввал танҳо аз як механизм иборат аст. Дар марҳилаи дуюм шумораи зарраҳои базисии асосӣ як адад зиёд мешавад, яъне ду механизмро ташкил медиҳад. Дар сеюм -3, дар чорум - 4, дар панҷум - 5 низ.

Барои ҳисоб кардани константаи ташкилшавии пайвастиҳои комплексӣ (β_{gslk}) функсияи ҳосилшавии Беррум истифода шудааст. Ин функсия бузургии нисбӣ мебошад. Онро шумораи миёнаи лигандҳо меноманд, ки бо иони марказии комплексҳосилкунанда пайваст аст ва аз рӯйи муодилаи зерин муайян мегардад:

$$n_t = \frac{C_{Ser} - [Ser^-]}{C_{Zn^{2+}}} \quad (23)$$

Дар ин муодила: C_{Ser} – консентратсияи умумии лиганд;

$[Ser^-]$ – консентратсияи мувозинатии лиганд;

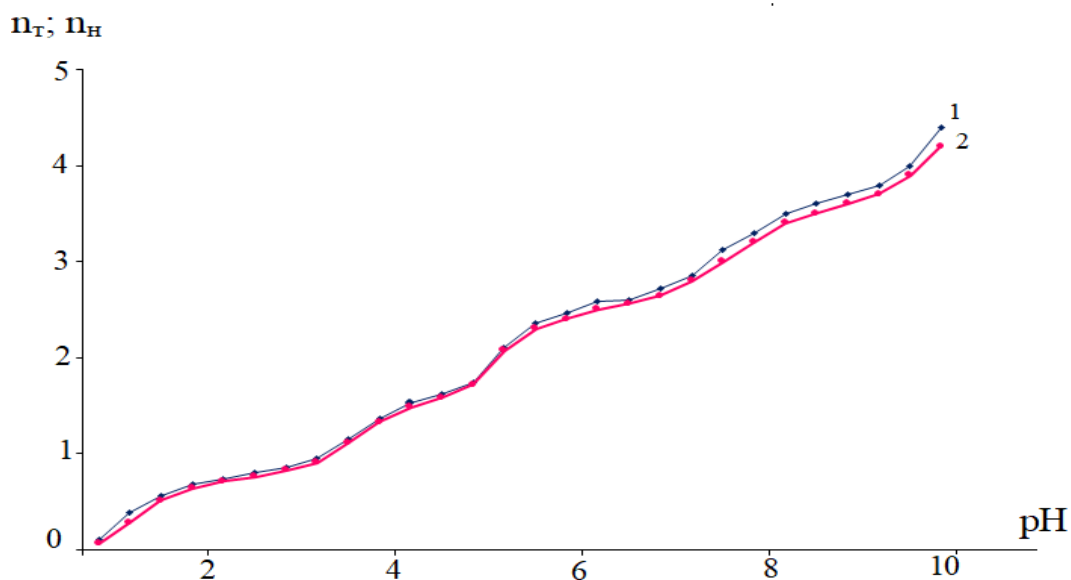
$C_{Zn^{2+}}$ – консентратсияи умумии катиони металл-комплексҳосилкунанда.

Қиматҳои константаҳои устувории шаклҳои комплексӣ бо усули иттерасия (наздиқшавии пайдарпай) функсияи таҷрибавӣ (n_T) ва назариявии

(n_H) ҳосилшавӣ (рас. 3.5) ҳисоб карда мешавад. Функцияи назариявии ҳосилшавӣ бо назардошти ташкилшавии шаклҳои комплексӣ бо истифодаи ифодаи баланси материалӣ аз рӯи муодилаи зерин муайян карда шудааст:
 $[Zn(HSer)(H_2O)_2]^+$; $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$; $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$;
 $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$

$$\bar{n} = (\beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L) / (h^3 + \beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L)$$

(25)



Расми 3.5. – Функцияҳои назариявӣ (1) ва таҷрибавии (2) ҳосилшавии Беррум дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳангоми ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва $C_{Zn(II)} = 0,01$; $C_{Ser} = 0,1$ мол/л.

Чадвали 3.11. – Ҳудуди ҳосилшавии пайваستاҳои координатсионии руҳ бо серин дар шкалаи рН системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳангоми ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва $C_{Zn(II)} = 0,01$; $C_{Ser} = 0,1$ мол/л.

№, р/т	Таркиби комплекс	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс аз рӯи чадвали рН	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}
1	$[Zn(HSer)(H_2O)_2]^+$	1,24-4,20	β_{1110}
2	$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	3,50-8,18	β_{1220}
3	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	7,40-9,00	β_{1010}
4	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	8,50-10,20	β_{1020}
5	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	9,84-12,42	β_{1011}

Ҳисобҳои қиматҳои ададии константаҳои ҳосилшавии комплексҳо бо барномаи «Excel» амалӣ карда шуд (ҷадв. 3.11).

Ҷадвали 3.12. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии руҳ бо серин хангоми $T=278,15$ К; $I=0,25$ ва $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ мол/л.

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}	Константаи ноустуворӣ, $K_{ноуст.}$
1	$[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$	$2,38 \cdot 10^2 \pm 0,05$	$5,00 \cdot 10^{-6} \pm 0,015$
2	$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$;	$6,32 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$1,60 \cdot 10^{-15} \pm 0,015$
3	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	$4,24 \cdot 10^4 \pm 0,04$	$2,70 \cdot 10^{-11} \pm 0,015$
4	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	$3,52 \cdot 10^8 \pm 0,03$	$1,22 \cdot 10^{-9} \pm 0,015$
5	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	$2,64 \cdot 10^{15} \pm 0,05$	$1,33 \cdot 10^{-19} \pm 0,015$

Натиҷаҳои бадастомада барои муайян намудани ҳиссаи молӣ (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и комплексҳо вобаста аз рН-и муҳит истифода гардиданд. Агар таркиби умумии комплексҳои ҳосилшударо чунин ишора намоем $M_gH_sSer_l(OH)_k$, пас барои системаи омӯхташаванда ифодаҳо ба даст меорем:

$$\Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] = 1 \quad (26)$$

Дар ин ҷо ва баъдан: g – миқдори атомҳои метали комплексҳосилкунанда дар пайвасти координатсионӣ; s – миқдори протонҳо дар лиганди координатсияшуда; l – миқдори лиганди координатсияшуда; k – миқдори гурӯҳи гидроксил дар сфераи дохилии комплекси ҳосилшуда.

Бо назардошти муодилаҳои дар боло овардашуда, дараҷаи ҷамъшавӣ барои ҳар як комплекс мувофиқи чунин муодилаҳо ҳисоб карда мешавад:

$$\alpha_{[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}}, \% = [Zn(HSer)]^{2+} / \Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] \quad (27)$$

$$\alpha_{[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}}, \% = [Zn(HSer)_2]^{2+} / \Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] \quad (28)$$

$$\alpha_{[Zn(HSer)(OH)(H_2O)_3]^+}, \% = [Zn(HSer)(OH)]^+ / \Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] \quad (29)$$

$$\alpha_{[ZnSer(H_2O)_3]^+}, \% = [ZnSer]^+ / \Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] \quad (30)$$

$$\alpha_{[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0}, \% = [Zn(Ser)_2]^0 / \Sigma [Zn_gH_sSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] \quad (31)$$

$$\alpha_{[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{O}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]^{0+}}, \% = [\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})] / \Sigma [\text{Zn}_g\text{H}_s\text{Ser}_l(\text{OH})_k] + [\text{HSer}] + [\text{Ser}] \quad (32)$$

$$[\text{HSer}^{\pm}] = \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h}, \quad (33)$$

$$[\text{HSer}^{-}] = \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}, \quad (34)$$

Концентрацияи ҳар як шакли комплекс ва лигандҳои озод бо ёрии чунин муодилаҳо ҳисоб карда мешаванд:

$$[\text{ZnHSer}] = \beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (35)$$

$$[\text{Zn}(\text{HSer})_2] = \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1111} K_1 h^2 C_{\text{Ser}} + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (36)$$

$$[\text{ZnSer}] = \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (37)$$

$$[\text{ZnSer}_2] = \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (38)$$

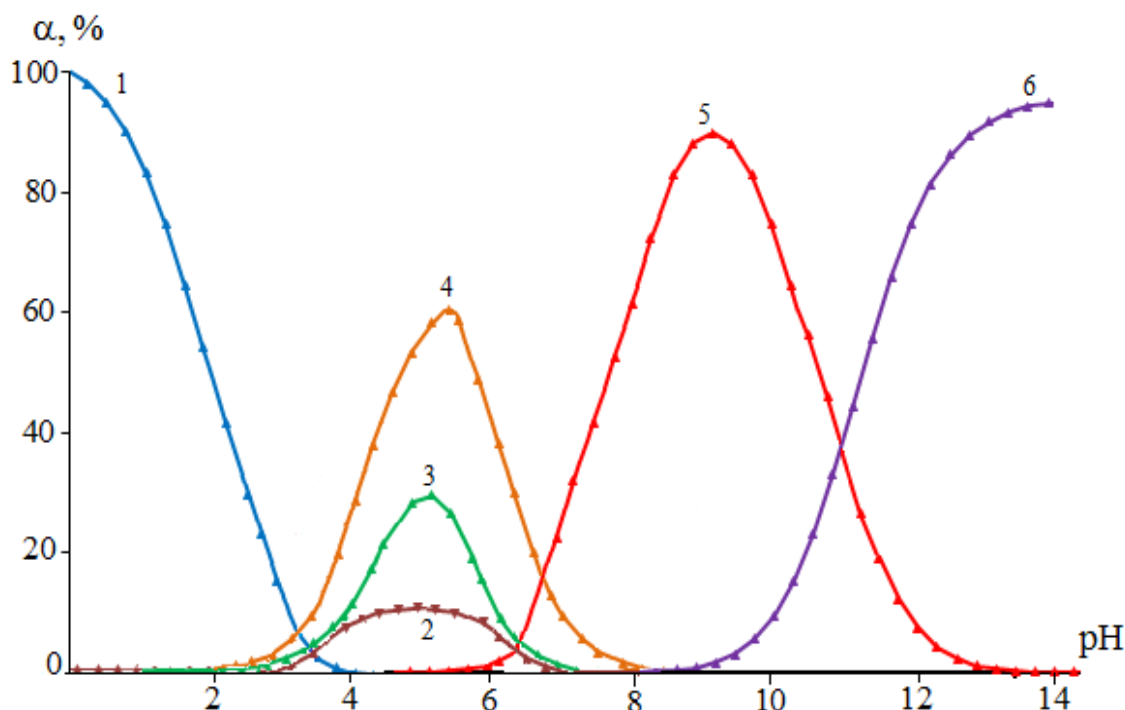
$$[\text{ZnSer}(\text{OH})] = \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (39)$$

$$[\text{HSer}] = (\frac{K_1 C_{\text{LSer}}}{h}) / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{L}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (40)$$

$$[\text{Ser}] = (\frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) / (\beta_{1110} K_1 h^3 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{\text{Ser}} + 2 \beta_{1020} K_1^2 K_2^2 C_{\text{Ser}}^2 + \beta_{1011} K_1 K_2 h C_{\text{Ser}} + \frac{K_1 C_{\text{Ser}}}{h} + \frac{K_1 K_2 C_{\text{Ser}}}{h^2}) \quad (41)$$

Қиматҳои дараҷаи чамъшавии пайвастиҳои координатсионии ҳосилшударо истифода намуда, диаграммаи тақсимшавии онҳо вобаста аз рН сохта шуд (рас. 3.6). Аз ин диаграмма маълум мегардад, ки қачхаттаи 1 ба

аквакомплекс $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ тааллук дорад. Он аз рН -и қавии кислотагӣ (0,24) оғоз ёфта, то рН=4,0 идома меёбад. Дар ҳудуди камтар аз 4,0 воҳиди рН миқдори ин аквакомплекс аз 100 то 0 % кам мегардад, чунки қисм ба қисм ба комплексхосилкунӣ сарф мегардад. Аввалин комплекс бо свиттер-ион дар ҳудуди қавии кислотагӣ ва нейтралӣ (0,4-7,0) ҳосил мешавад, ки таркиби он $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$ мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс чандон баланд набуда, ба 12 % баробар аст. Комплекси дуюм - $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$, он дар ҳудуди рН 1,0 ÷ 7,0 ҳосил мешавад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс 31 % аст. Ҳудуди вучуд доштани он 6,0 воҳиди рН-ро ташкил мекунад. Таркиби комплекси сеюм бошад, чунин $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$ мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс аз 70 % зиёд аст. Дар ҳудуди зиёди ҷадвали рН (8 воҳид) вучуд дошта, дар байни комплексҳои ҳосилшуда афзалияти бештар дорад. Комплекси таркибаш $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ дар ҳудуди рН 5,0÷14,0 вучуд дошта метавонад.



Расми 3.6. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи Zn(II)-Ser-H₂O аз рН хангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л.

Қаҷхаттаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллук доранд: 1 - $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$; 2 - $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$; 3 - $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; 4 - $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$; 5 - $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$; 6 - $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$.

Дараҷаи максималии ҷамъшавии он 95 % мебошад. Дар ҳудуди зиёди ҷадвали рН (9 воҳид) вучуд дорад. Ин нишондиҳандаҳо имконият медиҳанд, ки чунин комплекс бо баромади баланд (зиёда аз 85 %) ва бидуни мушкилӣ дар ҳолати саҳт аз маҳлул ҷудо гардад. Охири комплекс чунин таркиб дорад $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$. Он нейтрал аст, дар сфераи дохилии координатсионӣ гидроксигурӯҳ дорад, пайвасти омехталиганд (систеин ва гидроксигурӯҳ) мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии он 100 % аст. Дар ҳудуди зиёди ҷадвали рН (9 воҳид) вучуд дорад.

Диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо аҳамияти калони амалӣ доранд. Натиҷаҳои диаграммаҳо истифода намуда: 1) эҳтимолияти дар шакли саҳт ҷудо намудани комплексҳо муайян кардан мумкин аст; 2) шароити оптималии ҷудо намудани комплексҳои саҳтро бо баромади максималии амалӣ аниқ намудан мумкин аст. Ғайр аз ин, аз диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо дар кадом рН ҳар як комплекс дорои дараҷаи ҷамъшавии максималӣ мебошад, муайян мекунамд (ҷадв. 3.13).

Ҷадвали 3.13. – Қиматҳои дараҷаи максималии ҷамъшавии комплексҳо дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳангоми ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Дараҷаи максим. ҷамъшавӣ, %	рН-и муҳит
1	$[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$	9,94	5,0
2	$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	30,00	5,2
3	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	59,42	5,6
4	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	95,00	9,4
5	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	100,00	12,7

Комплексҳое, ки дорои дараҷаи максималии ҷамъшавии зиёд мебошанд, эҳтимолияти баланди дар ҳолати саҳт ҷудо шудан доранд. Ғайр аз ин, комплексҳои номбурда дорои баромади амалии баланд ҳам мебошанд.

Таҳқиқи равандҳои ҳосил шудани пайвастиҳои координатсионӣ дар системаи Zn(II)-Serin-H₂O бо усули титронии потенциометрӣ [72, 175] дар ҳарорати 288,15 К нишон дод, ки дар ҳудуди мавҷудии рН (0,22-13,95) миқдор ва таркиби зарраҳои комплекси тағйир намеёбанд. Мисли ҳарорати 278,15 К дар системаи зикргашта 5 пайвастиҳои комплекси таркибашон чунин: [Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; [Zn(Ser)(H₂O)₃]⁰; [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰ ва Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂⁰ ҳосил мешаванд. Танҳо шароити ҳосил шудани комплексҳо каме тағйир меёбад. рН-и оғозшавии раванди умумии комплексҳосилшавӣ ва ҳар яке аз пайвастиҳо каме ба тарафи чапи чадвали рН майл мекунад. Аз ҳисоби ин қимати константаҳои ҳосилшавии комплексҳо кам бошад ҳам дигар мешаванд (ҷадв. 3.14). Қаҷҳатҳои диаграммаи тақсимшавии комплексҳои руҳ бо лиганди серин каме ба тарафи қиматҳои пасти рН (0,15÷0,18) майл мекунад, лекин параметрҳои моделии онҳо зиёд тағйир намеёбанд.

Ҷадвали 3.14. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳангоми ҳарорати 288,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л.

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β _{gslk}	Константаи ноустуворӣ, K _{ноуст.}
1	[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺	0,56 · 10 ² ± 0,04	1,79 · 10 ⁻² ± 0,05
2	[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ ;	2,44 · 10 ⁷ ± 0,05	4,10 · 10 ⁻⁸ ± 0,03
3	[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁰	0,18 · 10 ⁴ ± 0,03	5,55 · 10 ⁻⁴ ± 0,04
4	[Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	0,26 · 10 ⁸ ± 0,04	3,85 · 10 ⁻⁸ ± 0,05
5	[Zn(Ser)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	6,82 · 10 ¹⁴ ± 0,05	4,66 · 10 ⁻¹⁵ ± 0,03

Таҳқиқи равандҳои ҳосил шудани пайвастиҳои комплекси руҳ бо серин дар системаи Zn(II)-Serin-H₂O бо усули титронии потенциометрӣ [75, 76] дар ҳарорати 298,15 К нишон дод, ки дар ин шароит миқдори зарраҳои

комплексӣ ба як адад кам шуд. Дар система 4 пайвастиҳои комплекси таркибашон чунин: $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$; $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ва $Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$ ҳосил мешаванд. Комплекси якум $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$, ки дар ҳарорати 278,15 К ҳосил мешуду дараҷаи максималии ҷамъшавии паст (ҳамагӣ 10,94 %) дошт ва ноустувор буд, дар ҳарорати 298,15 К ба вуҷуд намеояд.

Ҷадвали 3.15. – Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O вобаста аз рН ҳангоми ҳарорати 298,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser} =0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс дар ҷадвали рН	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}
1	$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	1,00 - 6,20	β_{1220}
2	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^+$	1,54 - 7,00	β_{1010}
3	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	7,30 - 11,20	β_{1020}
4	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	7,40 - 11,40	β_{1011}

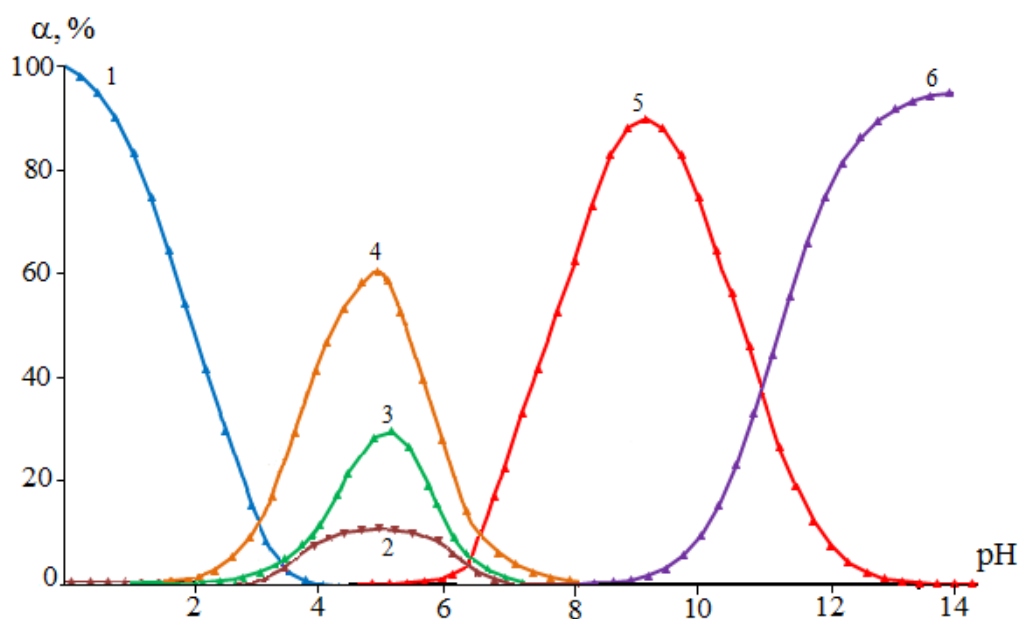
Ҷадвали 3.16. – Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O вобаста аз рН ҳангоми ҳарорати 308,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser} =0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Ҳудуди ҳосилшавии комплекс дар ҷадвали рН	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}
1	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^+$	1,54 - 7,00	β_{1010}
2	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	7,30 - 11,20	β_{1020}
3	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	7,40 - 11,40	β_{1011}

Ба ҳамин монанд графикҳои вобастагӣ ва тартиб додани ҷадвалу ифодаҳо дар диагр шароитҳои таҷрибавӣ барои комплексҳосилкунии руҳ бо серин оварда шудааст.

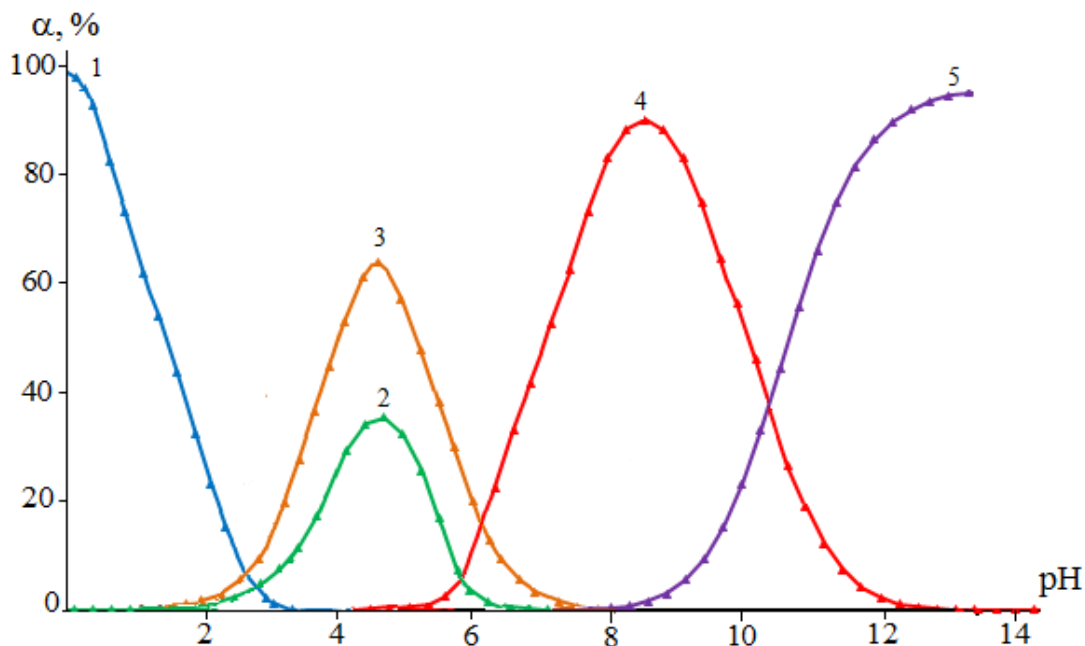
Чадвали 3.17. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O хангоми ҳарорати 308,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л.

№ р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β _{gslk}	Константаи ноустуворӣ, K _{ноуст.}
1	[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺	2,38·10 ² ±0,03	5,00·10 ⁻⁶ ±0,015
2	[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ ;	6,32·10 ⁷ ±0,04	1,60·10 ⁻¹⁵ ±0,017
3	[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁰	4,24·10 ⁴ ±0,04	2,70·10 ⁻¹¹ ±0,011
4	[Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	3,52·10 ⁸ ±0,03	1,22·10 ⁻⁹ ±0,013
5	[Zn(Ser)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	2,64·10 ¹⁵ ±0,05	1,33·10 ⁻¹⁹ ±0,019



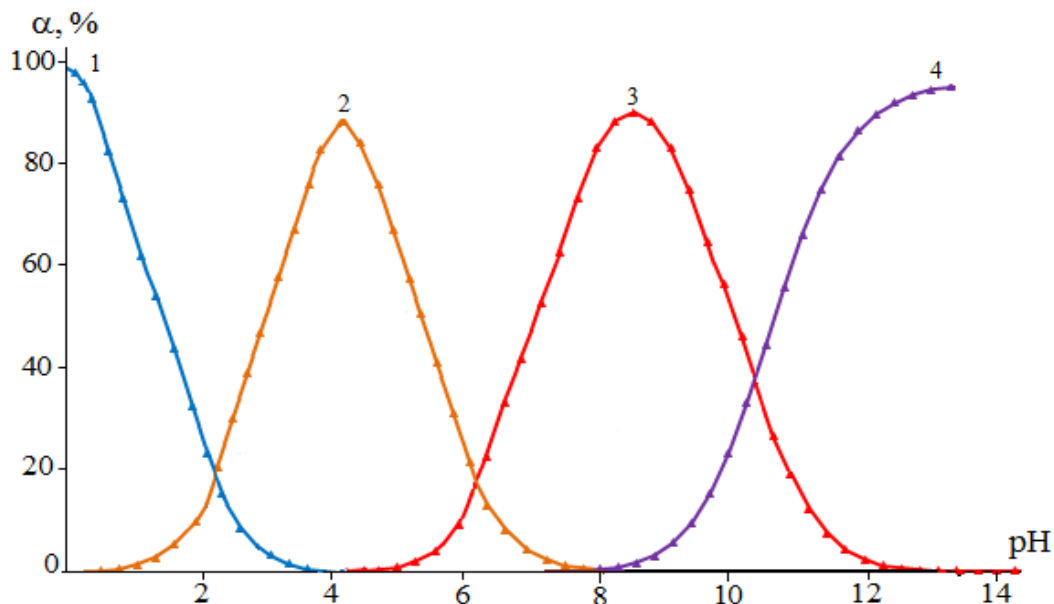
Расми 3.7. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи Zn(II)-Ser-H₂O аз pH хангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л. Качхаттаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд: 1 - [Zn(H₂O)₄]²⁺; 2 - [Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; 3 - [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; 4 - [Zn(Ser)(H₂O)₃]⁰; 5 - [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; 6 - [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰.

Аз графикҳои маълум аст, ки шаклҳои комплексҳои руҳ бо серин дар ҳудудҳои гуногун ва бо усулҳои гуногун ҳосил мешаванд, ки қиматҳои онҳо дар чадвалҳо пешниҳод шудааст.



Расми 3.8. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи Zn(II)-Ser-H₂O аз pH хангоми ҳарорати 298,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л.

Қаҷхаттаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд: 1 - [Zn(H₂O)₄]²⁺; 2 - [Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; 3 - [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; 4 - [Zn(Ser)(H₂O)₃]⁰; 5 - [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; 6 - [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰.



Расми 3.9. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи Zn(II)-Ser-H₂O аз pH хангоми ҳарорати 308,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л.

Қаҷхаттаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд: 1 - [Zn(H₂O)₄]²⁺; 2 - [Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; 3 - [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; 4 - [Zn(Ser)(H₂O)₃]⁰; 5 - [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; 6 - [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰.

Ҷадвали 3.18. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии руҳ бо серин ҳангоми ҳарорати 288,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва $C_{Zn(II)}= 0,01$; $C_{Ser}=0,1$ мол/л.

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}	Константаи ноустуворӣ, $K_{ноуст.}$
1	$[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$	$0,56 \cdot 10^2 \pm 0,04$	$1,79 \cdot 10^{-2} \pm 0,05$
2	$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2,44 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$4,10 \cdot 10^{-8} \pm 0,03$
3	$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	$0,18 \cdot 10^4 \pm 0,03$	$5,55 \cdot 10^{-4} \pm 0,04$
4	$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	$0,26 \cdot 10^8 \pm 0,04$	$3,85 \cdot 10^{-8} \pm 0,05$
5	$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	$6,82 \cdot 10^{14} \pm 0,05$	$4,66 \cdot 10^{-15} \pm 0,03$

Маълум гарид, ҳарорат ба раванди комплексҳосилшавии руҳ бо серин таъсир расонида, ба ҳудуди ҳосилшавӣ ва константаҳои он низ таъсири бевоситаи ҳудро мерасонад. Ҳарорат ҳамчун омили калидӣ ба ду ҷанбаи асосии ин раванд таъсир мерасонад: мувозинати химиявӣ (константаи устуворӣ) ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳо, ки мо онро дар натиҷаи гузаронидани таҷрибаҳо мушоҳида намудем. Константаи устуворӣ нишон медиҳад, ки комплекси ҳосилшуда то чӣ андоза мустаҳкам аст. Вобастагии константа аз ҳарорат дар системаи мазкур чуни насту: бо баланд шудани ҳарорат, константаи устувории комплекси руҳ бо серин одатан кам мешавад. Ин маънои онро дорад, ки дар ҳарорати баланд комплекс заифтар гашта, майли диссоциатсия дар он зиёд мешавад.

Ҳудуди ҳосилшавӣ дар фосилаи рН кам мешавад. Ин боиси он мегардад, ки гурӯҳҳои аминӣ ва карбоксилии серин дар рН-и пастрар депротонизатсия шаванд. Оғози комплексҳосилшавӣ дар системаи мазкур дар ҳарорати баланд зудтар ба шакли фаъол (аГузаронидани таҳқиқот дар ҳароратҳои гуногун имкон медиҳад, ки нақши энталпия ва энтропия дар ҳосилшавии комплекси руҳ-серин муайян карда шавад. Ба таври таҷрибавӣ муайян гардид, ки комплекси руҳ бо систеин нисбат ба серин устувортаранд. Таъсири ҳарорат ба комплекси систеинӣ бо сабаби қавитар

будани банди Zn-S (дар серин) нисбат ба Zn-O (дар систеин) метавонад каме фарқ кунад, вале қонуниятҳои умумии камшавии устуворӣ бо баланд шудани ҳарорат дар ҳарду маврид боқӣ мемонад. Ҳарорат раванди комплексҳосилшавиро "тезонида", ҳудуди мавҷудияти комплексҳоро ба самти муҳити кислотагии пастар мебарад.

3.3. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи Ag(I)-метионин-об

Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии нукра(I) дар маҳлули обии метионин бо усули титронии pH-метрий дар чор ҳарорат 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 K сурат гирифт. Комплексҳосилшавии нукра(I) бо метионин танҳо дар ҳарорати 298,15 K аз ҷониби муаллифи кори [176] омӯхта шудааст.

Усули титронии pH-метрий ба реаксияи мувозинати кислотагӣ-асосӣ асос ёфтааст [177]. Дар асоси усули титронии pH-метрий реаксияи мувозинати кислотагӣ-асосӣ [177] ҷойгир аст. Ҳангоми чен кардани қиматҳои pH-и маҳлулҳои корӣ электроди шишагӣ ва ба сифати электроди муқоисавӣ бошад электроди хлорнукрагӣ истифода шуд. Маҳлулҳои 1 M Na(H)ClO₄ электролитҳои манзарӣ буданд ва бо ёрии онҳо қувваи ионии маҳлулҳои корӣ 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 ва 1,00 мол/л ба вучуд оварда шуданд. Ҳангоми гузаронидани ҳамаи таҷрибаҳо қувваи ионии маҳлулҳо қимати доимӣ дошт. Бо истифода аз барномаи махсуси компютерӣ «Excel ва Sigma. Plotelo», дар натиҷаи коркарди маълумоти таҷрибавӣ [44], таркиб, миқдор ва доимиҳои ҳосилшавии ҳамаи пайваستҳои мураккаби системаи омӯхташуда муқаррар карда шуданд. Ҳамаи маълумоте, ки мо дар шароити гуногуни консентратсияи таҷрибавӣ ба даст овардем, коркард карда шуданд ва вобастагҳои зарурӣ сохта шуданд. Дар кори [177-181], дар ҳарорати 298,15 K, нишон дода шуд, ки дар система чор зарраи мураккаб пайдарпай ҳосил мешавад: [Ag(HMet)H₂O]⁺; [Ag(HMet)₂]⁺; [Ag(Met)(H₂O)]⁰ и [AgMet₂]⁻.

Ҳамаи маълумотҳое, ки мо дар шароити гуногуни консентратсионии озмоишҳо ба даст овардем, коркард ва вобастагии зарурӣ сохта шудаанд.

Дар қор [176, 177] дар ҳарорати 298,15 К нишон дода шудааст, ки дар система: нукра(I)-метионин-Н₂О пай дар пай чор заррачаи комплексӣ ба вуҷуд меоянд. Онҳо чунин таркиб доранд: [Ag(HMet)H₂O]⁺; [Ag(HMet)₂]⁺; [Ag(Met)(H₂O)]⁰ ва [AgMet₂]. Дар муҳити турши қавӣ пайвасти комплекси таркиби [Ag(HMet)H₂O]⁺ ба вуҷуд меояд. Дар ҳақиқат, тавре ки таҳқиқоти хосиятҳои протолитии метионин дар шароити комплексҳосилшавӣ нишон доданд, дар ҳолати қиматҳои турши қавии рН дар маҳлул катиони метионин мавҷуд аст, аммо дар айни замон, аллақай иони свиттер вуҷуд дорад. Миқдори он ба таври назаррас меафзояд ва дар фосилаи зиёди рН баргардӣ дорад.

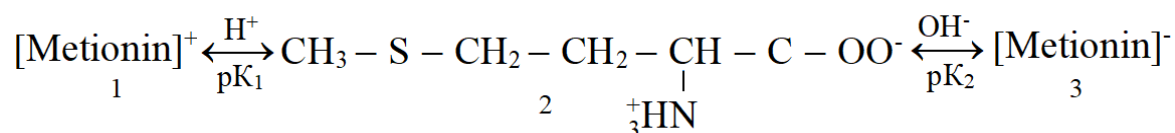
Дар ин ҷо ва минбаъд ҷадвалҳо баъзе аломатҳоро дар бар мегиранд: HMet ± -свиттер-иони метионин; met - аниони метионин; βgslk константҳои ҳосилшавии комплекси нукра, ки дар индекс дорои: g шумораи атомҳои нукра; s шумораи протонҳои метионин; l шумораи молекулаҳои пайвастшудаи метионин дар шакли лиганди мувофиқ вобаста ба рН муҳит ва k шумораи гурӯҳҳои он, ки доираи сфераи дохилии комплексро ташкил медиҳанд.

Омӯзиши реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо дар система:

Ag(I)-CH₃-S-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH-Н₂О ҳангоми ҳарорат 308,15 К.

Таҳқиқотҳо нишон доданд, ки дар таркиби аввалин комплекси ҳосилшуда нақши лигандро свиттер-иони метионин иҷро мекунад.

Реаксияи ҳосилшавии шакли свиттер-ионии метионин, ки дар муҳити турш ва нейтралӣ афзалият дорад, дар зер оварда шудааст:



1 – шакли катионии метионин, [Met]⁺;

2 – шакли свиттер-ионии метионин, [Met][±];

3 – шакли анионии метионин, [Met]⁻;

Дар сфераи дохилии пайвасти комплексӣ аввал иони свиттер дохил мешавад. Комплекси охирин, $[AgMet_2]^-$ дорои ду аниони Met^- мебошад, аз ин рӯ ин зарра заряди минуси якро дорад.

Аз рӯйи натиҷаҳои маълумоти гирифташуда модели химиявӣ (ҷадв. 3.19) дар маҳлули дар мувозинат мавҷудбуда, он барои ба зудӣ ва боэътимод ҳисобҳо кӯмак мекунад. Илова бар ин, модели химиявии мувозинати система ба ошкор кардани механизм, пайдо кардани таркиби дақиқи комплекси ҳосилшуда мусоидат мекунад, зеро дар ҳар як сатр ва сутун қиматҳои рақамии ҳамаи зарраҳои базисии ҳамзист дода мешаванд.

Интервали мавҷудияти комплекси таркиби овардашуда аз рӯйи ҳудуди рН, инчунин минтақаи бартарии онҳо, муодилаҳои концентратсияи озод ва механизмҳои равандҳои ҳосилшавии онҳо дар ҷадв. 3.20 ва 3.21 оварда шудаанд.

Ҷадвали 3.19. – Модели химияии мувозинатҳои ионии системаи Ag(I)-метионин-об дар $T = 308,15\text{ K}$ ва $I = 0,25$; $C_{Ag(I)} = 0,01$; $C_{Met} = 0,1$ мол/л.

№, р/г	Зарраҳои моделии система				Таркиби комплексҳо
	Ag(I)	H ⁺	Met ⁻	OH ⁻	
	g	s	l	k	
1	1	2	2	0	$[Ag(HMet)_2]^+$
2	1	1	1	0	$[Ag(Met)(H_2O)]^0$
3	1	2	2	0	$[Ag(Met)_2]^-$

Якум комплексе, ки дар ҳарорати 298,15 K ҳосил мешавад таркибаш чуни аст $[Ag(HA)_2(H_2O)]^+$. Аммо дар ҳарорати 308,15 K он ҳосил намешавад, чунки бо зиёд шудани ҳарорат энергияи зарраҳои базисии система баланд шуда, ҳаракати онҳо меафзояд. Қувваҳои теладиҳи низ зиёд мегардад. Бо истифода аз бузургҳои зарраҳои асосӣ, мо метавонед ба осонӣ формулаи умумии комплекси ҳосилшударо нависем. Масалан, дар сатри аввал g ба 1

баробар аст, s ва 1 ба 2 баробар аст ва k ба 0 баробар аст, аз ин рӯ комплекс таркиби $[Ag(HA)(H_2O)]^+$ дорад.

Чадвали 3.20. – Таркиб ва ҳудуди афзалияти комплексҳои системаи Ag(I)-метионин-об аз рН дар $T=308,15\text{ K}$; $I=0,25$; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1\text{ мол/л}$

№, р/т	Таркиби комплексҳо	Мавҷудияти комплексҳо дар ҳудуди рН	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}
1	$[Ag(HMet)_2]^+$	1,22-6,80	β_{1220}
2	$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	1,93-6,85	β_{1010}
3	$[Ag(Met)_2]^-$	4,96-8,91	β_{1020}

Дар сутунҷаи охири чадвал ифодаи умумии константаи комплексҳо (β_{gslk}) бо қиматҳои ададии зарраҳои базисӣ оварда шудааст.

Чадвали 3.21. – Механизми ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Ag(I)-Met- H_2O ҳангоми $T=308,15\text{ K}$; $I=0,25$; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1\text{ мол/л}$

№, р/т	Механизми ҳосилшавии комплексҳо
1	$[Ag(H_2O)_2]^+ + 2HMet^\pm \leftrightarrow [Ag(HMet)_2]^+ + 2H_2O$
2	$[Ag(H_2O)_2]^+ + Met^- \leftrightarrow [Ag(Met)(H_2O)]^0 + H_2O$ $[Ag(HMet)_2]^+ + 3H_2O \leftrightarrow [Ag(Met)(H_2O)]^0 + Met^- + 2H_3O^+$
3	$[Ag(H_2O)_2]^+ + 2HMet^\pm \leftrightarrow [Ag(Met)_2]^- + 2H_3O^+$ $[Ag(HMet)_2]^+ + 2H_2O \leftrightarrow [Ag(Met)_2]^- + 2H_3O^+$ $[Ag(Met)(H_2O)]^0 + HMet^\pm \leftrightarrow [Ag(Met)_2]^- + H_3O^+$ $[Ag(Met)(H_2O)]^0 + Met^- \leftrightarrow [Ag(Met)_2]^- + H_2O$

Муодилаҳои чадвали 3.22-ро барои муайяни консентратсияҳои мувозинати комплексҳо истифода намудан лозим аст.

Чадвали 3.22. – Концентратсияи мувозинатии комплексҳои ҳосилшудаи нукра дар системаи Ag(I)-Met-H₂O ҳангоми T=308,15 K; I=0,25; C_{Ag(I)}= 0,01; C_{Met}=0,1 мол/л

№, p/т	Концентратсияи мувозинатии комплексҳо
1	$[Ag(HMet)_2]^+ = \beta_{1220} \cdot [Ag^+] \cdot [HMet^+]^2$
2	$[Ag(Met)(H_2O)]^0 = \beta_{1010} \cdot [Ag^+] \cdot [Met^-] \cdot [H_2O]$
3	$[AgMet_2]^- = \beta_{1010} \cdot [Ag^+] \cdot [Met^-]$

Барои ҳисоб кардани ҳолати мувозинатии равандҳои комплексҳосилшавӣ таҳқиқотчиёни зиёд аз функсияи ҳосилшавии Беррум (n) истифода мекунанд [73, 179-189]. Ин функсияро мо ҳам барои муайян намудани константаҳои пайвастиҳои координатсионии нукра бо метионин истифода намудем.

Функсияи ҳосилшавии Беррум шумораи миёнаи лигандҳо мебошад, ки бо атоми марказии металлҳои комплексҳосилкунанда ҳамоҳанг карда шудаанд. Он аз андозаи нисбӣ иборат аст ва аз рӯи баробарии зерин, ҳисоб карда мешавад:

$$n_t = \frac{C_{Met} - [Met]}{Ag^+} \quad (42)$$

дар ин ҷо:

[Met⁻] – концентратсияи мувозинатии лиганд;

C_{Met} – миқдори умумии (концентратсия) лиганд;

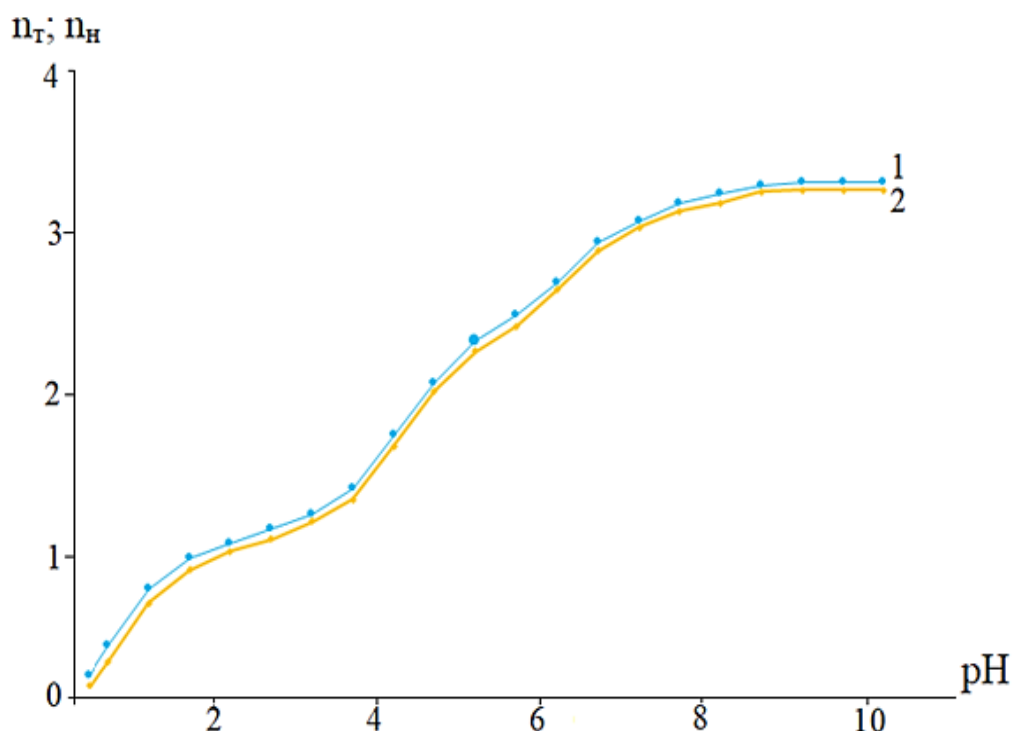
C_{Ag⁺} – концентратсияи умумии Ag(I).

Концентратсияи мувозинатии [Met⁻] лигандро мумкин аз рӯи муодилаи зерин дарёфт:

$$[Met^-] = \frac{(C_{NaOH}^0 - [OH^-] + [H^+]) \cdot ([H^+]^2) + K_1(K_2 + [H^+])}{K_1(K_2 + [H^+]) \cdot (1 + \frac{H^+}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1} \cdot K_2)} \quad (43)$$

Дар ин ҷо: K₁ - константаи зинаи якум ва K₂ - зинаи дуҷуми диссоциатсияи метионин мебошад; C_{NaOH}⁰ – концентратсияи аввалаи ишқори натрий. Сипас, бо истифода аз муодила, ҳисоб кардани функсияи ҳосилшавии Беррум (n_T) осон аст. Бо истифода аз усули итератсия (тақрибан пай дар пай)-и ё

функсияи ҳосилшавии назариявӣ ва (n_H) функсияи ҳосилшавии таҷрибавӣ (n_T) функсияи ҳосилшавии Беррум (рас. 3.10), доимиҳои устувории зарраҳои мураккаби нуқра (I) ҳисоб карда шуданд.



Расми 3.10. – Наздикшавии максималии назариявӣ (n_H) ва таҷрибавии (n_T) функсияи Беррум аз pH барои системаи $Ag(I)$ -Met- H_2O хангоми $T=308,15$ K; $I=0,25$; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л

Барои таъмини эътимоднокии маълумоти ҳисобшуда, функсияи назариявии ҳосилшавӣ n_T бояд таркиби дақиқи ҳамаи пайвастиҳои комплексиру, ки дар система ҳосил шудаанд, инчунин константаҳои ҳосилшавии онҳо ва доимиҳои диссоциатсияи протолитии лигандро дар бар гирад. Мо таркиби се комплекси ҳосилшударо ба назар гирифтем: $[Ag(HMet)_2]^+$, $[Ag(Met)(H_2O)]^0$, $[Ag(Met)_2]^-$

Сипас, бо назардошти ифодаи тавозуни моддӣ ва ҳар як доимиҳои комплекси шаклҳои мураккаб, бузургҳои функсияи назариявии ҳосилшавӣ бо истифода аз муодилаи зерин ҳисоб карда мешаванд:

$$\bar{n}_H = \frac{(2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{Met}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{Met} + \beta_{1020} K_1 K_2 h^2 C_{Met})}{(2 \beta_{1220} K_1^2 h^2 C_{Met}^2 + \beta_{1010} K_1 K_2 h^2 C_{Met} + \beta_{1020} K_1 K_2 h^2 C_{Met})} \quad (44)$$

Қиматҳои ададии доимии ҳосилшавии зарраҳои мураккаб (ҷадв. 3.22) бо истифода аз барномаи Excel ҳисоб карда шуданд.

Ҷадвали 3.22. – Қиматҳои адабии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи **Ag(I)-Met-H₂O** ҳангоми **T=308,15 K**; **I=0,25**; **C_{Ag(I)}=0,01**; **C_{Met}=0,1 мол/л**

№, p/T	Таркиби комплекс	Константаи устувории комплекс, β_{gslk}	Константаи ноустувории комплекс, $K_{ноуст.}$
1	$[Ag(HMet)_2]^+$	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,35 \cdot 10^{-7} \pm 0,06$
2	$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,62 \cdot 10^{-8} \pm 0,07$
3	$[Ag(Met)_2]^-$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$	$1,38 \cdot 10^{-10} \pm 0,06$

Маълумоти бадастомада барои муайян кардани фраксияҳои молӣ (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и зарраҳои комплекс вобаста ба pH-и муҳит истифода шуданд. Вақте ки таркиби зарраҳои комплекси металии ҳосилшударо дар шакли умумӣ чунин $Ag_g H_s Met_l (OH)_k$ ифода мекунем, пас барои система чунин шаклро мегирад:

$$\Sigma [Met^-] + [HMet^+] + [Ag_g H_s Met_l (OH)_k] = 1 \quad (45)$$

дар ин ҷо: g-шумораи атомҳои марказии металии комплексҳосилкунанда дар зарраи комплексӣ аст; l - миқдори лигандест, ки ба металл пайваस्त шудааст; k-шумораи гурӯҳҳои OH⁻ мебошад, ки сфераи дарунии зарраи комплексиро ташкил медиҳанд.

Дараҷаи ҷамъшавии ҳар як комплексҳои ҳосилшуда, бо назардошти муодилаҳои аллакай додашуда, аз рӯи ифодаҳои муайян карда мешавад:

$$\alpha_{[Ag(HMet)_2]^+}, \% = [Ag(HMet)_2]^+ / \Sigma [Ag_g H_s Met_l (OH)_k] + [HMet^+] + [Met^-] \quad (46)$$

$$\alpha_{[Ag(Met)(H_2O)]^0}, \% = [AgMet]^+ / \Sigma [Ag_g H_s Met_l (OH)_k] + [HMet^+] + [Met^-] \quad (47)$$

$$\alpha_{[AgMet_2]^-}, \% = [AgMet_2]^- / \Sigma [Ag_g H_s Met_l (OH)_k] + [HMet^+] + [Met^-] \quad (48)$$

$$[HMet^+] = \frac{K_1 C_{Met}}{h} \quad (49)$$

$$[Met^-] = \frac{K_1 K_2 C_{Met}}{h^2} \quad (50)$$

Маълум аст, ки як молекулаи об дар сфераи дохилӣ қисми хеле ками массаи умумии онро ташкил медиҳад. Аз ин рӯ, барои осон ҳосил кардан, мо формулаҳоро барои комплексҳо бидуни молекулаи об менависем. Концентрацияҳои ҳар як шакли комплекс бо истифода аз ифодаҳои зерин ҳисоб карда мешаванд:

$$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ = \frac{2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2}{(2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}} + \beta_{1020}K_1K_2^2h^2C_{\text{Met}}^2)} \quad (51)$$

$$[\text{AgMet}]^+ = \frac{\beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}}}{(2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}} + \beta_{1020}K_1K_2^2h^2C_{\text{Met}}^2)} \quad (52)$$

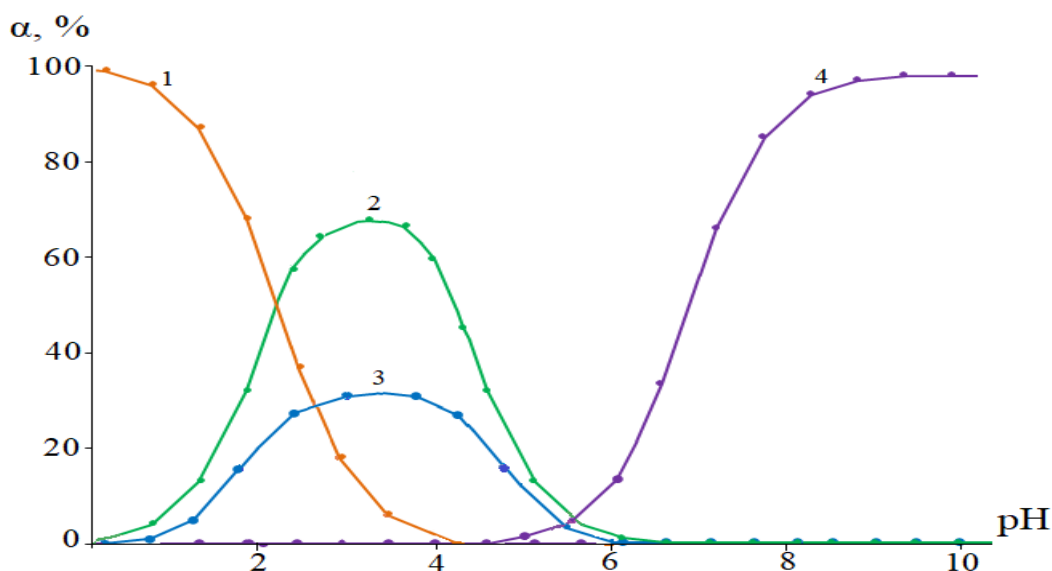
$$[\text{AgMet}_2]^+ = \frac{\beta_{1020}K_1K_2^2h^2C_{\text{Met}}^2}{(2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}} + \beta_{1020}K_1K_2^2h^2C_{\text{Met}}^2)} \quad (53)$$

Концентрацияи шаклҳои озоди (мувозинатӣ)-и лигандҳо ва свиттер-иони метионин бо муодилаҳои зерин муайян карда мешаванд:

$$[\text{HMet}^\pm] = \left(\frac{K_1C_{\text{Met}}}{h} \right) / (2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2 + \beta_{1111}K_1h^2C_{\text{Met}} + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}}) + \frac{K_1C_{\text{Met}}}{h} + \frac{K_1K_2C_{\text{Met}}}{h^2} \quad (54)$$

$$[\text{Met}^-] = \left(\frac{K_1K_2C_{\text{Met}}}{h^2} \right) / (2\beta_{1220}K_1^2h^2C_{\text{Met}}^2 + \beta_{1111}K_1h^2C_{\text{Met}} + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_{\text{Met}}) + \frac{K_1C_{\text{Met}}}{h} + \frac{K_1K_2C_{\text{Met}}}{h^2} \quad (55)$$

Қиматҳои ададии фраксияҳои молӣ (дараҷаҳои ҷамъшавӣ) дар тамоми ҳудуди мавҷудияти комплексҳо дар шкалаи рН пайдо шуданд. Ғайр аз ин, қачхатҳои тақсимои онҳо (рас. 3.11) дар асоси натиҷаҳо дар шкалаи рН сохта шуданд.



Расми 3.11. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ аз pH ҳангоми $T=308,15 \text{ K}$; $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1 \text{ мол/л}$.

**Қаҷхатгаҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд:
 1- $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; 2- $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$; 3- $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$; 4- $[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$.**

Диаграммаи тақсимшавии овардашуда нишон медиҳад, ки ҳар се комплекс дар нишондоди pH ба таври гуногун тақсим шудаанд. Хати аввали диаграммаи тақсими комплексо ба комплекси аква нуқрагин $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ тааллуқ дорад. Комплекси аввал, $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$, аллақай дар ҳудуди pH-и турши қавӣ бартарӣ дорад; дараҷаи максималии ҷамъшавӣ то 68,0% меафзояд ва сипас тадричан кам мешавад. Ин комплекс дар ҳудуди pH аз 0,3 то 6,6 мавҷуд аст. Комплекси дуюм, $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$, аз дигарон бо параметрҳои моделии худ фарқ мекунад. Ин зарра то 35,0% системаро дар муҳитҳои турши заиф ва бетараф дар pH аз 0,5 то 5,8 ташкил медиҳад. Комплекси охирин, $[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$, дорои ду молекулаи лиганд аст ва миқдори он пас аз баланд шудани pH аз 6,0 то 9,0 якбора меафзояд; ҳиссаи максималии молии он (дараҷаи ҷамъшавӣ) ба 98,0% баробар аст. Дар асоси маълумоти диаграммаи тақсими комплексо, ҷадвали фраксияҳои максималии молярӣ (ҷадв. 3.23) (дараҷаҳои ҷамъшавӣ)-и зарраҳои комплекси тартиб дода шуд.

Чадвали 3.23 – Дараҷаи ҷамъшавии комплексҳои Ag(I) бо метионин дар ҳарорати 308,15 К; I=0,25; C_{Ag(I)}=0,01; C_{Met}=0,1 мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Дараҷаи ҷамъшавии максималии комплексҳо, %	pH
1	[Ag(HMet) ₂] ⁺	68,0	3,8
2	[Ag(Met)(H ₂ O)] ⁰	35,0	3,5
3	[Ag(Met) ₂] ⁻	98,0	8,4

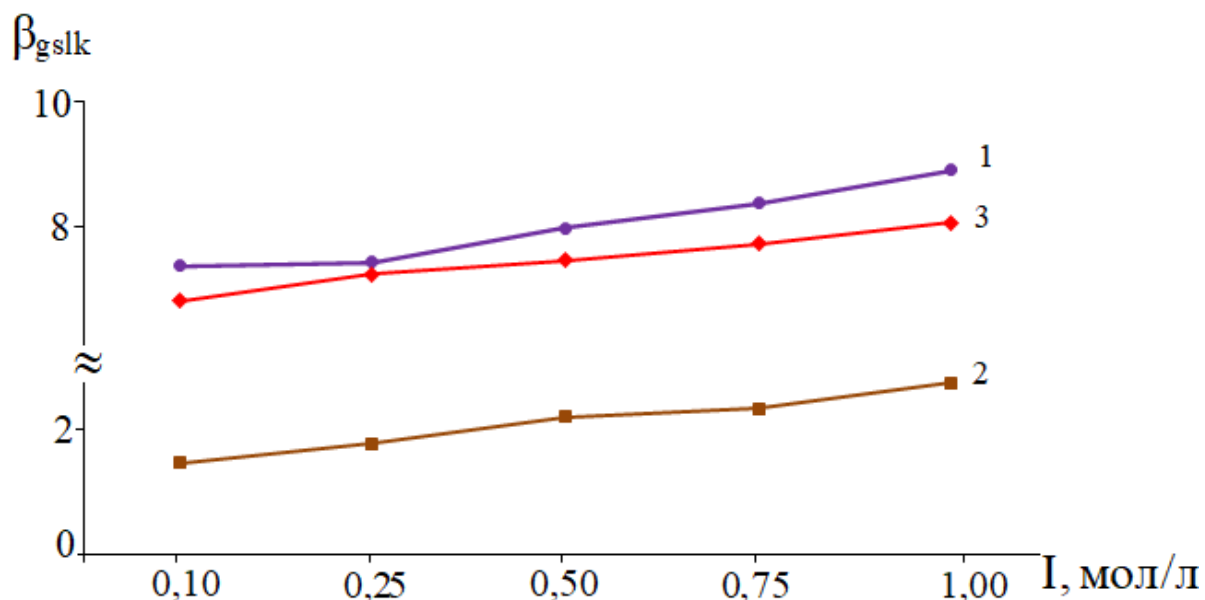
Маълумотҳои дар чадвал овардашуда нишон медиҳад, ки аз пайвастиҳои координатсионии ҳосилшуда, комплексҳо бо таркиб дараҷаи баландтарини ҷамъшавӣ доранд: [Ag(HMet)₂]⁺; [Ag(Met)(H₂O)]⁰; [Ag(Met)₂]⁻, мувофиқан, 68,0; 35,0 ва 98,0 %. Дараҷаи ҷамъшавии максималии комплекси сеюм 98,0 % аст. Он имконият медиҳад, ки чунин комплекс аз маҳлул дар ҳолати сахт бо баромади хуб дар ҳолати сахт ҷудо гардад.

Мувофиқи маълумотҳои дар боло зикршуда, ҳамаи корҳои таҷрибавӣ дар қувваҳои ионии маҳлулҳои кори: I=0,10; 0,25; 0,50; 0,75 ва 1,00 мол/л гузаронида шудаанд. Константаҳои комплексҳои ҳосилшуда бо истифодаи функцияи ҳосилшавии Беррум муайян гашт (чадв. 3.24). Муқоисаи қиматҳои константаҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии қувваи ионии маҳлули корӣ устувории пайвастиҳои координатсионӣ баланд мешаванд. Сабаб – қувваҳои боҳамтаъсиркунӣ (кашишии электростатикӣ)-и зарраҳои базисии система афзуда комплексҳо устувор мегарданд. Ионҳои мусбат ва манфии дар маҳлули корӣ буда қабатҳои (абрҳои) ионии муқобилзаряд ҳосил намуда устувор мегарданд.

Чадвали 3.24. – Қиматҳои ададии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ ҳангоми $T=308,15 \text{ K}$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1$ ва қувваҳои ионии маҳлул дар ҳудуди $0,10 \div 1,00$; мол/л

№, р/т	Қувваи ионии маҳлул	$[\text{Ag(HMet)}_2]^+$	$[\text{Ag(Met)(H}_2\text{O)}]^0$	$[\text{Ag(Met)}_2]^-$
1	0,10	$6,86 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$1,54 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,84 \cdot 10^9 \pm 0,03$
2	0,25	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$
3	0,50	$7,82 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,96 \cdot 10^7 \pm 0,06$	$7,65 \cdot 10^9 \pm 0,04$
4	0,75	$8,04 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$2,34 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$8,02 \cdot 10^9 \pm 0,06$
5	1,00	$8,72 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$2,62 \cdot 10^7 \pm 0,03$	$8,41 \cdot 10^9 \pm 0,05$

Вабастагии қиматҳои ададии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлули корӣ мауҷиб шуд (рас. 3.12). Ин вобастагиро ростхатта мебошанд.



Расми 3.12. – Вобастагии графיקии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ аз қувваи ионии маҳлул ҳангоми $T=308,15 \text{ K}$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

Барои се таркиби гуногуни комплексҳо $[Ag(HMet)_2]^+$; $[Ag(Met)(H_2O)]^0$ $[Ag(Met)_2]^-$ муодилаҳои регрессиони таъин гашт (муод. 56-58). Зарибҳо (коэффисиентҳо)-и муодилаи (56) ба 1,7655 ва 7,0820 баробар мебошанд.

$$y = 1,7655 x + 7,082 \quad (56)$$

$$R^2 = 0,9847 \text{ ё } 98,47 \%$$

Саҳеҳии ҳисобҳои кардашуда 98,47 % -ро ташкил мекунад. Айнан зарибҳо ва саҳеҳияти муодилаи (57) муайян шуд. Нишондиҳандаи зарурӣ саҳеҳият мебошад, барои муодилаи зикршуда он ба 97,05 % баробар аст.

$$y = 1,2946 x + 6,7768 \quad (57)$$

$$R^2 = 0,9705 \text{ ё } 97,05 \%$$

Охирон муодила барои комплекси дуто аниони метионин дошта тааллуқ дорад. Зарибҳояш ба 1,3606 ва 1,4005 баробар мебошад, саҳеҳияташ – 97,22 %-ро ташкил дод.

$$y = 1,3606 x + 1,4005 \quad (58)$$

$$R^2 = 0,9722 \text{ ё } 97,22 \%$$

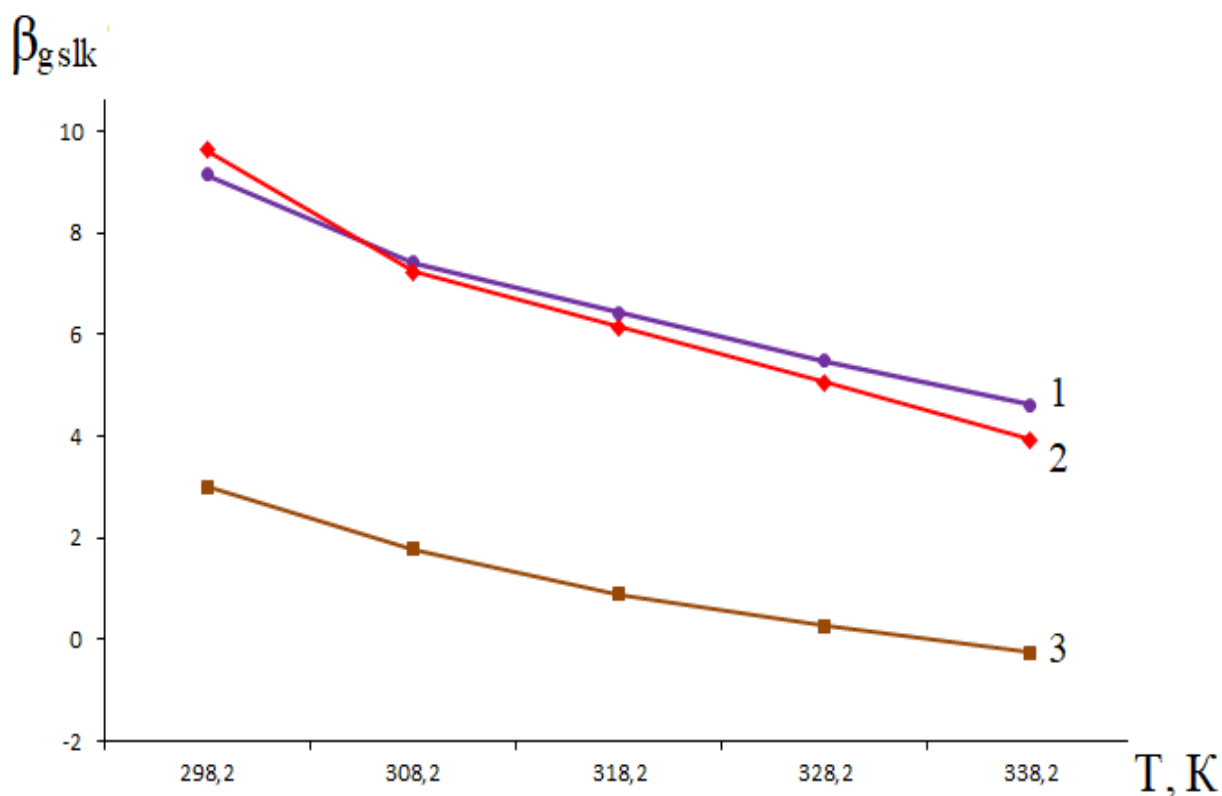
Наздикшавии максималии назарияви (n_H) ва таҷрибавии (n_T) функцияи Беррум аз pH барои системаи Ag(I)-Met-H₂O ҳангоми T=318,15 K; I=0,25; C_{Ag(I)}=0,01; C_{Met}=0,1 мол/л дар расми 3.13 оварда шудааст.

Ҷадвали 3.25. – Қиматҳои ададии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи Ag(I)-Met-H₂O ҳангоми I=0,25; C_{Ag(I)}=0,01; C_{Met}=0,1 мол/л ва ҳароратҳои 298,15÷338,15

№, p/T	T, K	$[Ag(HMet)_2]^+$	$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	$[Ag(Met)_2]^-$
1	298,15	$9,15 \cdot 10^6 \pm 0,02$	$3,01 \cdot 10^7 \pm 0,02$	$9,63 \cdot 10^9 \pm 0,02$
2	308,15	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$
3	318,15	$6,42 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$0,9 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,14 \cdot 10^9 \pm 0,03$
4	328,15	$5,48 \cdot 10^6 \pm 0,05$	$0,28 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,06 \cdot 10^9 \pm 0,05$
5	338,15	$4,62 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$0,06 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$3,94 \cdot 10^9 \pm 0,04$

Комплексҳосилшавӣ мувофиқи қорҳои таҷрибавӣ дар ҳароратҳои гуногуни муҳит: 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 K; I=0,25 мол/л гузаронида

шудааст. Константаҳои комплексҳои ҳосилшуда бо истифодаи функсияи ҳосилшавии Беррум муайян гашт (ҷадв. 3.25). Муқоисаи қиматҳои константаҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии ҳарорати муҳит устувории пайвастаҳои координатсионӣ кам мешаванд. Сабаб – қувваҳои боҳамтаъсиркуни (таладиҳии электростатикӣ)- и зарраҳои базисии система афзуда комплексҳо ноустувор мегарданд. Қачхатҳои 1, 2 ва 3 ба комплексҳои таркибашон $[Ag(HMet)_2]^+$; $[Ag(Met)(H_2O)]^0$ ва $[Ag(Met)_2]^-$ тааллуқ доранд. Ҳамаи нуктаҳои онҳо хати ростро бо як қонуниятӣ муайян ташкил мекунад. Барои онҳо муодилаҳои регрессиони муайян шудааст (муод. 59, 60 ва 61).



Расми 3.13. – Вобастагии графикии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи Ag(I)-Met-H₂O аз ҳарорат ҳангоми I=0,25; C_{Ag(I)}=0,01; C_{Met}=0,1 мол/л

Зарибҳо (коэффисиентҳо)-и муодилаи (59) ба -0,11 ва 41,62 баробар мебошанд.

$$y = -0,11 x + 41,62 \quad (59)$$

$$R^2 = 0,9773 \text{ ё } 97,73 \%$$

Саҳеҳии ҳисобҳои кардашуда 97,73%-ро ташкил мекунад. Айнан зарибҳо ва саҳеҳияти муодилаи (60) муайян шудаанд. Зарибҳои ин муодила ба 1,2946 ва 6,7768 баробаранд. Нишондиҳандаи зарури - саҳеҳият мебошад, барои муодилаи зикршуда он 97,05 %-ро ташкил мекунад.

$$y = 1,2946 x + 6,7768 \text{ (60)}$$

$$R^2 = 0,9705 \text{ ё } 97,05 \%$$

Охирон муодила барои комплекси дуто аниони метионин дошта тааллуқ дорад. Зарибҳои ба 1,3606 ва 1,4005 баробар мебошад, саҳеҳияташ – 97,22 % аст.

$$y = 1,3606 x + 1,4005 \text{ (61)}$$

$$R^2 = 0,9722 \text{ ё } 97,22 \%$$

$$y = -0,1354 x + 49,4820 \text{ (62)}$$

$$R^2 = 0,9639 \text{ ё } 96,39 \%$$

$$y = -0,0804 x + 26,725 \text{ (63)}$$

$$R^2 = 0,9701 \text{ ё } 97,01 \%$$

3.4. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ барои раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ

“Функсияҳои термодинамикӣ, аз қабилӣ энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс аз нишондиҳандаҳои, мебошанд, ки раванди термодинамикии комплексҳои ҳосилшавандаро муайян менамоянд. Қимати функсияҳои термодинамикӣ дар бештари ҳолатҳо бо усули потенциометрӣ дар ҳароратҳои гуногун ва ё бо усули калориметрӣ дар ҳарорати доимӣ муайян карда мешавад” [190-192]. “Таҳлили маълумоти адабиёт [193] нишон медиҳад, ки оид ба константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаи метионин дар ҳароратҳои гуногун маълумоти кофӣ мавҷуд нест”.

Бинобар ин, равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нуқра(I) бо метионин бо мақсади муайян намудани бузургии параметрҳои термодинамикӣ тавассути титронии потенциометрӣ дар фосилаҳои гуногуни ҳарорат ($T = 298,15 - 338,15 \text{ K}$) гузаронида шуданд. Дар асоси натиҷаҳои титронии потенциометрӣ дар системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ ҳароратҳои гуногун ($298,15 \div 338,15$) ва коркарди маълумотҳои таҷрибавӣ бо ёрии барномаҳои компютерӣ нишон дод, ки қимати константаҳои шаклҳои комплексҳои нуқра дар системаи мазкур чунин мешавад, ки онҳо дар ҷадвали 3.26 оварда шудааст.

Тавре ки аз маълумоти ҷадвали 3.25 бармеояд, бо баланд шудани ҳарорат қимати константаҳои он коҳиш меёбад. Ин далели таҷрибавӣ аз таъсири ҳарорат ба равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳои обӣ шаҳодат медиҳад. Баланд шудани ҳарорат метавонад ҳам ба константаҳои устувории комплексҳо ва ҳам ба миқдори заррачаҳои ҳосилшаванда дар маҳлулҳои обӣ таъсир расонад.

Сарфи назар аз ин, таҳлили маълумоти бадастомада дар фосилаҳои ҳароратии таҳқиқшаванда нишон медиҳад, ки боло рафтани ҳарорат танҳо ба константаҳои устувории комплексҳо таъсир расонад, ба миқдори заррачаҳои дар маҳлул ҳосилшаванда таъсир намекунад. Тасвири графикаи маълумоти таҷрибавии бадастомада дар ҳароратҳои гуногун барои раванди комплексҳосилшавӣ дар расми 3.13 оварда шудааст.

Қиматҳои энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс бо истифода аз муодилаҳои зерин: $\Delta G^0 = -2,33 \cdot R \cdot T \cdot \text{Log}K$, $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ ҳисоб карда шуданд. Қиматҳои ҳисобшудаи функцияҳои термодинамикӣ дар ҷадвалҳои 3.26 ва 3.27 оварда шудаанд.

Чадвали 3.26. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ дар раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ, ҳангоми $I=0,25$: К; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л ва $T = 298,15$ К

Комплексҳо	Функсияҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(HMet)_2]^+$	-92,48	-312,22	-737,01
$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	-99,35	-334,17	-787,59
$[Ag(Met)_2]^-$	-132,64	-413,15	-412,70

Чадвали 3.27. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ дар раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ, ҳангоми $I=0,25$: К; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л ва $T = 308,15$ К

Комплексҳо	Қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(HMet)_2]^+$	-94,38	-343,11	-807,17
$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	-99,61	-366,13	-864,90
$[Ag(Met)_2]^-$	-135,44	-434,23	-969,62

Чадвали 3.28. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ дар раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ, ҳангоми $I=0,25$: К; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л ва $T = 318,15$ К

Комплексҳо	Қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(HMet)_2]^+$	-96,56	-373,13	-869,30
$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	-98,64	-384,21	-897,59
$[Ag(Met)_2]^-$	-138,83	-466,19	-1028,94

Аз маълумоти чадвалҳои 3.26, 3.27 ва 3.28 бармеояд, ки ҳамаи қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ бо зиёд шудани ҳарорат манфӣташон зиёд шуда истодааст. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳамаи марҳилаҳои мавҷуда хусусияти экзотермӣ дорад. Ҳосилшавии комплексҳои таркибашон $[Ag(HMet)_2]^+$, $[Ag(Met)(H_2O)]^0$ ва $[Ag(Met)_2]^-$ аз ҷиҳати термодинамикӣ устувортар мегарданд. Воридшавии

лиганди дуҷум ба пайвастагии координасионии нуқра нисбат ба лиганди аввал аз ҷиҳати энергетикӣ камтар мувофиқ мебошад. Барои тамоми марҳилаҳо энергияи озоди Гиббс қимати манфиро мегирад, ки ин ҳолат аз худбахудгузариҳои реаксияҳои комплексҳосилшавии мазкур далолат мекунад. Аз рӯйи бузургии энергияи озоди Гиббс гуфтан мумкин аст, ки дар система равандҳои комплексҳосилшавӣ дар шароитҳои мавҷуда пурра мегузаранд. Энтропияи система меъёри бетартибии равандҳоро тавсиф менамояд. Азбаски ин параметр барои ҳамаи марҳилаҳо манфӣ мебошад, метавон гуфт, ки дар раванди комплексҳосилшавӣ дараҷаи бетартибии система меафзояд, чунки дар ҳар марҳилаҳои он лиганд ба система, яъне ба раванди комплексҳосилшавӣ ворид мешавад.

Вобаста ба ҳисоби функсияҳои термодинамикӣ чунин хулоса кардан мумкин аст, ки қимати энергияи озоди Гиббс барои ҳамаи комплексҳо манфӣ аст, яъне хурд ан сифр аст, ки ин устувории термодинамикии онҳо ва худбахуд гузаштани раванди комплексҳосилкуниро нишон медиҳад. Зиёдшавии ҳарорат ба раванди ҳосилшавии ҳамаи комплексҳо экзотермӣ аст чунки қимати энталпия дар ҳамаи ҳолатҳо аз сифр хурдтаранд, бо зиёд шудани ҳарорат константаҳои устуворӣ кам мешавад, ки ин ба принципи Ле-Шателе комилан мувофиқат мекунад.

БОБИ 4. БО УСУЛИ ПОТЕНСИАЛИ ОКСИДОНӢ ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ ҲОСИЛШАВИИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСӢ

4.1. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи гетеровалентии Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH

Барои таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионӣ дар системаи оксиду-барқароршавии Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH усули потенциали оксидонии Кларк - Николский истифода шудааст [174]. Қувваи ионии маҳлулҳои корӣ дар фосилаи 0,10÷1,0 мол/л ва ҳарорати 298,15 К тағйир дода шуд. Таҷрибаҳо бо усули дар зер тавсифшуда гузаронида шудаанд.

Вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭХ-и система аз тағйирёбандаҳои концентратсионӣ: рН, рС_{Mn(IV)}, рС_{Mn(II)}, рС_{Ac} мувофиқи усулҳои дар қорҳо тавсифшуда [76, 88, 94-99] ба даст оварда шудаанд. Занҷири электролитӣ бо ёрии элементҳои галваний (I) ва (II) тартиб дода мешавад. Элементи якум барои чен кардани системаи ҚЭХ лозим аст. Ин элемент аз электроди платинагӣ сохта мешавад ва ҳамчун электроди ёрирасон хлорнукрагӣ истифода мегардад. Элементи дуюм рН-и маҳлулро дар ячейка бо ёрии электроди ёрирасони хлорнукрагӣ (ё ин ки каломелӣ) ва шишагӣ чен мекунад.

Гирифтани вобастагии таҷрибавии системаи ҚЭХ аз рН-и муҳит. Дар ду колбаҳои ҳаҷмашон 50 мл маҳлулҳои корӣ омода карда мешаванд. Онҳо бояд аз омехтаи эквимолекулавии намакҳои Mn^{II} ва Mn^{IV} иборат бошанд. Намакҳо набояд ба реаксияи комплексҳосилшавӣ ворид шаванд. Таҷрибаҳо дар доимии қувваи ионии маҳлулҳои корӣ гузаронида мешаванд. Дар маҳлули кории аввала доимии қувваи ионӣ бо илова кардани кислотаҳои нитрат ё хлорат ба даст оварда мешавад. Дар маҳлули кории дуюма қувваи ионӣ бо намакҳои NaNO₃ ё NaClO₄ нигоҳ дошта мешавад.

Муҳити маҳлули колбаи аввала турш аст ва он ба ячейка гузошта мешавад. Маҳлули колбаи дуюма дорои ҳамаи компонентҳо чун колбаи

аввала аст, аммо муҳити он ишқорӣ аст, зеро қимати доимии қувваи ионии маҳлул бо нитрат ё перхлорати натрий нигоҳ дошта мешавад. Дар баробари ин, ҳангоми титронии маҳлули аввала бо маҳлули дуома, рН-и маҳлул тадричан зиёд мегардад. Зарур аст, ки гази инертӣ пайваста тавассути маҳлул гузарад.

Сипас, ҚЭХ-и элементҳои (I) ва (II) чен карда шуда, қиматҳои бадастомадаи электродҳо гирифта мешаванд. Бо маҳлули дуома титронӣ идома меёбад. Бояд дар хотир дошт, ки баъди ҳар як иловаи маҳлули дуома ба маҳлули кории аввала маҳлути реаксионӣ ҳатман бо ёрии омехтакунаки магнитӣ омезиш меёбад.

Қиматҳои ченшудаи ҚЭХ-и системаро барои сохтани вобастагии он аз рН-и маҳлул истифода мебаранд. Ҳамаи ҳисобҳо ва графикҳои вобастагии E аз рН бо ёрии барномаи компютери «Excel» [70, 71, 74, 106-113] ба даст оварда мешаванд.

Бо ёрии вобастагии ҚЭХ-и система аз нишондиҳандаи консентратсияи шакли оксидшудаи манган $pC_{Mn(IV)}$ ядроникии пайвастаҳои комплекси $Mn(IV)$ ҳисоб карда мешавад. Моили ростхаттаи қитъаҳои нишондодашуда аз рӯйи қачхатта муайян карда мешавад. Бузургии расандаи қачхаттаҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Mn(IV)}$ ядроникии комплекси ҳосилшударо нисбат ба мангани (IV) нишон медиҳад.

Пеш аз тайёр намудани маҳлулҳои корӣ, бояд таҳлили пурраи ҚЭХ аз рН гузаронида шавад. Қиматҳои рН-и миёнаи қитъаҳои ростхатта навишта шуда, маҳлулҳои кории баъдӣ маҳз бо ин қиматҳои рН омода карда мешаванд. Чун ҳарвақта ду маҳлули корӣ истифода мешавад.

Қиматҳои гирифташуда консентратсияи омехтаи эквимолекулавии металлҳои Mn^{IV} , Mn^{II} , лиганд ва кислотаи нитрат (хлорат) маҳлули кории аввала қиматҳои қувваи иониро ба доимӣ мерасонад. Дар муқоиса бо маҳлули аввала, маҳлули дуома дорои қиматҳои муайяншудаи консентратсияи омехтаи эквимолекулавии Mn^{IV} , Mn^{II} ва лиганд мебошад. Ба воситаи гидроксиди натрий қимати қувваи ионии маҳлул доимӣ нигоҳ дошта мешавад. Ҳамин тариқ, ду маҳлули баробар ба даст

оварда мешавад. Дар маҳлули кории аввала электролити индифферентӣ кислотаи нитрат (хлорат) ва дар маҳлули дуома гидроксиди натрий ба ҳисоб меравад. Аз ин рӯ, рН-и маҳлулҳои корӣ аз ҳамдигар фарқ мекунад. Сипас маҳлулҳои дорои қиматҳои доимии рН тайёр карда мешаванд.

Баъдан 100 мл маҳлули кории авваларо ба ячейкаи электролитӣ гирифта, бо маҳлули дуома то қимати ҚЭХ-и элементи галванӣ титр мекунад. Маҳлули ҳосилшуда барои тайёр кардани ду маҳлул бо консентратсияи минималӣ ва максималии шакли оксидшудаи металл Mn^{IV} истифода мегардад.

Ба колбаи ченақдори ҳаҷмаш 50 мл миқдори минималии муайяншудаи намаки мангани чорвалента (масалан, $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) гирифта шуда, то нишонаи колба бо маҳлули кории аввала пур карда мешавад. Маҳлул барои титр кардан дар ячейка омода мешавад.

Титрант чунин омода карда мешавад. Ба колбаи ченақдор миқдори максималии намаки шакли оксидшудаи металл Mn^{IV} гирифта, онро бо маҳлули аввалаи корӣ то нишонаи колба пур намудан лозим аст. Титрант ба микробюретка тоза рехта мешавад. Дар ячейка 50 мл маҳлули кории аввала гирифта мешавад. Ячейкаро қаблан бо оби муқаттар ва сипас бо маҳлули корӣ тоза мекунад. Дар давоми 20-30 дақиқа аз ячейка гази инертӣ гузаронида шуда, омехтакунаки магнитӣ васл карда мешавад. Электродҳои шишагӣ ва каломелиро пайваст карда, қимати аввали ҚЭХ –ро чен мекунад. Сипас, титронӣ бо миқдори ками титрант оғоз шуда, қимати ҚЭХ –и система дар ҳар нуқтаи озмоиш муайян карда мешавад. Агар қимати ҚЭХ –и система дар муддати 2-3 дақиқа доимӣ монад, пас онро ҳамчун қимати мувозинатӣ қабул мекунад ва менависанд. Консентратсияи умумии ионҳои мангани Mn^{IV} аз рӯи ифодаи зерин муайян карда мешавад:

$$\bar{c} = (V_2 C_2 + V_1 C_1) / (V_1 + V_2) \quad (1)$$

дар ин ҷо: C_1 , C_2 , V_1 ва V_2 – консентратсияи ибтидоӣ ва ҳаҷми ионҳои Mn^{IV} дар ячейка ва бюретка.

Мувофиқи назарияи усули классикии оксредметрии Кларк-Николский, ядроники пайвастҳои комплекси шакли оксидшудаи металл Mn^{IV} бо

таҳлили ҳосилаи хусусии системаи ҚЭХ аз pC_{ox} [76, 88, 95-99] ҳангоми доимӣ будани ҳамаи дигар параметрҳои концентратсионӣ муайян карда мешавад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}} \right)_{pC_{red}, pH, pC_L} = - \frac{v}{nq} \quad (2)$$

Ҳангоми тангенси кунҷи моили қачхатгаи $E-pC_0$ ба $-v$ баробар будан, муодилаи (15) намуди $-v = - \frac{v}{q}$ -ро мегирад, яъне $q=1$. Аз ин $p\bar{u}$, ҳангоми $pH=0,5 \div 3,5$ будан, $n=1$ аст. Дар ин фосилаи pH танҳо комплекси моноядроии мангани (IV) ҳосил мешавад.

Сипас вобастагии таҷрибавии ҚЭХ -и системаи таҳқиқшавандаро аз нишондиҳандаи концентратсионии ионҳои $pC_{Mn(II)}$ ба даст овардан лозим аст. Марҳилаи навбатӣ муайян кардани шумораи (адади) порчаҳои хаттии қачхаттаҳои нишондодашударо дар бар мегирад.

Муайян кардани қиматҳои ададии тангенси кунҷи расандаи вобастагии онҳо, мувофиқи назарияи усул ядронокии комплекси бартаридоштаро нишон медиҳад [40, 76, 79, 88, 95-98].

Таҳлил аз қачхатгаи ҚЭХ аз pH оғоз мегардад. Қиматҳои pH -и миёнаи порчаҳои хаттии қачхатгаи таҷрибавии вобастагии ҚЭХ аз pH навишта мешавад. Баъдан, чун ҳамеша, ду маҳлули корӣ тайёр карда мешавад. Маҳлули аввала бояд дорои қиматҳои муайяни (муқарраршуда) концентратсияи эквимолекулавии омехтаи $Mn(II)/Mn(IV)$, лиганд бошад ва бо ёрии кислотаи нитрат (хлорат) қимати қувваи ионӣ ба қимати доимӣ расонида мешавад.

Маҳлули кории дуюма аз маҳлули аввала кам фарқ мекунад. Он ҳамчунин дорои қиматҳои концентратсияи муайяндештаи омехтаи эквимолекулавии $Mn(II)/Mn(IV)$, лиганд буда, танҳо бо гидроксиди натрий қимати қувваи ионӣ доимӣ карда мешавад. Ҳамин тариқ, ду маҳлули якхела ба даст оварда мешавад. Ин маҳлулҳо танҳо бо он фарқ мекунанд, ки дар маҳлули кории аввала кислотаи нитрат (хлорат) индифферентӣ ба ҳисоб меравад. Дар маҳлули кории дуюма гидроксиди натрий индифферентӣ мебошад, аз ин $p\bar{u}$ ин ду маҳлул қиматҳои гуногуни pH доранд. Баъдан, титронии як маҳлул бо маҳлули дигар, маҳлулҳои дорои қиматҳои

доимии рН, ки аз рӯйи моилҳои қачхаттаҳои таҷрибавӣ муайян карда шудаанд, омода мегарданд.

Ба ячейкаи электролитӣ 50 мл маҳлули кори аввала гирифта шуда, бо маҳлули дуюма то қимати ҚЭХ-и элементи галванӣ (II), ки ба арзиши муайяни рН дар моили миёнаи қачхаттаи таҷрибавӣ мувофиқат мекунад, титр карда мешавад. Маҳлули омодашуда барои ба даст овардани ду маҳлули кори дигар бо консентратсияи минималӣ ва максималии шакли барқароршудаи металл Mn^{II} истифода мебаранд. Ба колбаи ченқори ҳаҷмаш 50 мл миқдори ҳисобшуда, зарурӣ, аммо минималии (масалан, $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) намаки ибтидоии мангани (II) гирифта мешавад. Бо маҳлули кори аввала то нишокаи колба бо доимии рН пур карда мешавад. Ин маҳлул ба ячейка рехта мешавад ва барои озмоиш омода аст.

Титрантро чунин омода мекунад. Ба колбаи ченақдор миқдори максималии намаки Mn^{II} гирифта, онро бо маҳлули аввалаи корӣ то нишокаи колба пур намудан лозим аст. Титрант ба микробюреткаи тоза рехта мешавад. Дар ячейка 50 мл маҳлули кори аввала гирифта мешавад. Ячейкаро қаблан бо оби муқаттар ва сипас бо маҳлули корӣ мечайқонанд. Барои оксид нашудани металлҳои комплексҳосилкунанда, аз ячейка дар давоми 20-30 дақиқа гази инертӣ гузаронида мешавад. Ба ячейка электродҳои шишагӣ ва каломелӣ гузошта мешавад. Омехтакунаки магнитӣ васл мегардад ва аввалин қимати ҚЭХ –ро чен мекунад.

Ҳангоми титронӣ бо миқдори ками титрант, қимати ҚЭХ –и система дар ҳар нуқтаи озмоиш муайян карда мешавад. Қиматҳои мувозинатии ҚЭХ интиҳоб мегардад. Агар қиматҳои ҚЭХ дар муддати 2-3 дақиқа тағйир наёбанд, пас онро ҳамчун қимати мувозинатӣ қабул мекунад ва менависанд. Маълумоти гирифташуда бояд бо санаи озмоиш ва тамоми маълумоти миқдорӣ сабт карда шавад. Аз рӯйи ифодаи дар зер овардашуда консентратсияи умумии ионҳои мангани дувалентӣ муайян карда мешавад:

$$\bar{C} = (V_2 C_2 + V_1 C_1) / (V_1 + V_2) \quad (3)$$

дар ин ҷо: C_1 ва C_2 – консентратсияҳои ибтидоӣ ва ҳаҷми ионҳои $Mn(II)/Mn(IV)$, дар ячейка ва бюретка, мутаносибан. Аз натиҷаҳо чадвал тартиб дода мешавад. Тамоми қачхаттаҳои таҷрибавии $E-pC_T$ ҳангоми

нишондодҳои гуногуни рН ба даст оварда шудаанд. Ҳамаи онҳо як моил дошта, ба ν баробар аст.

Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонии Кларк-Николский, ин аз ҳосилшавии комплекси моноядроии Mn(II) дар тамоми фосилаи рН шаҳодат медиҳад. Исботи ин ба воситаи ҳосилаи хусусии муодилаи системаи ҚЭХ аз pC_r ҳангоми доимӣ будани ҳамаи дигар параметрҳо мебошад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{red}} \right)_{pC_{ox}, pH, pC_L} = \frac{g}{nq} - \nu = \frac{\nu}{\rho} \quad (4)$$

Моили ҳамаи қачхатҳои таҷрибавии вобастагӣҳои бадастомада ба $\nu = 1$ баробар аст, яъне дар тамоми ҳудуди омӯхташудаи рН танҳо комплексҳои моноядроии Mn(II) ҳосил мешавад, зеро $\rho = 1$ аст.

Акнун шумораи (миқдор)-и лигандҳои координатсияшударо дар пайвастиҳои комплексӣ муайян кардан мумкин аст. Барои ин, таҳлили вобастагии таҷрибавии системаи ҚЭХ аз pC_{Ac} ҳангоми доимӣ будани ҳамаи тағйирёбандаҳои дигар: қувваи ионии маҳлул, ҳарорат, рН, pC_0 , pC_r гузаронида мешавад.

Маҳлулҳои кории таркибашон гуногунро тайёр мекунам. Ду маҳлули корӣ дорои омехтаи эквимолекулавии $C_{Mn(II)}/C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-3}$ ва концентратсияҳои гуногуни лиганд мебошанд. Бояд қайд кард, ки фосилаи таҷрибавии pC_{Ac} ҳатман қиматҳои рН-ро, ки ҳангоми гирифтани қачхатҳои вобастагии Е-рН гирифта шудааст, дар бар гирад. Дар хотир дошт, ки ҳар як нишондоди рН бояд ба қитъаи ростхаттаи миёнаи ҳар як қачхаттаи ҚЭХ аз рН мувофиқат ва баробар бошад.

Барои ба даст овардани маълумоти боэътимод, маҳлули корӣ бо миқдори ками кислотаи атсетат тайёр карда мешавад. Дар аввал ба колбаи ченакдори ҳаҷмаш 50 мл миқдори $C_{Mn(II)}/C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-3}$ ва 0,1 мол/л лиганд гирифта мешавад. Миқдори намакҳои гирифташуда барои нигоҳ доштани доимии қувваи ионии маҳлули 0,1 мол/л кислотаи нитрат ва 0,9 мол/л нитрати натрий зарур аст. Маҳлули кории дигар дар зарфи ҳаҷмаш 50 мл

омода карда мешавад. Бояд миқдори $C_{Mn(II)}/C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-3}$ ва 0,1 мол/л лиганд гирифта шавад.

Дар ячейкаи электролитӣ маҳлули аввала, электроди шишагӣ ва купрукчаи электролитии бо агар-агар пуркардашуда ҷой дода мешавад. Ба он ҷо кам-кам маҳлули дуюма рехта мешавад, то он даме ки ҚЭХ-и элементи галванӣ ба қимати зарурии рН мувофиқат кунад. Ин маҳлули тайёркардашуда барои омода намудани маҳлули кории аввала истифода мешавад.

Ба колбаи ҳаҷмаш 50 мл миқдори ҳисобшудаи нитрат (перхлорат) $C_{Mn(II)}/C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-3}$ илова карда мешавад. Баъдан бо маҳлули қаблан омодашудаи кислотаи атсетат, ки қиматҳои муайяни рН ва консентратсия дорад, то нишонаи колба пур карда мешавад. Маҳлули дигар низ ҳамин тавр омода мегардад. Ягона тафовут дар он аст, ки барои сероб гардидан маҳлул бояд миқдори максималии кислотаи атсетат дошта бошад. Масалан, 1 ё 2 мол/л.

Барои ба даст овардани вобастагии ҚЭХ аз нишондиҳандаи консентратсияи лиганд pC_{Ac} ба ячейка (V_0) миқдори муайяни маҳлули кории аввала рехта мешавад. Муддати 30 дақиқа дар гази инертӣ нигоҳ дошта, сипас қиматҳои ҚЭХ-и элементҳои галваниии (I) ва (II) гирифта, ҷадвал сохта мешавад.

Ба ячейка аз микробюретка миқдори ками маҳлули дуюма (V_i) илова карда мешавад. Маҳлул бо омехтакунаки магнитӣ омезиш дода мешавад. Қимати ҚЭХ-и элементҳои галваниии якум(I) ва дуюм(II) чен карда мешавад. Миқдори кислотаи атсетат (C_i) бо илова кардани маҳлули дуюм аз рӯйи ифодаи зерин муайян мегардад:

$$C_i = (V_i C_j + V_0 C_0) / (V_0 + V_i) \quad (5)$$

дар ин ҷо: C_0 ва C_j - консентратсияи ибтидоии кислотаи атсетат дар ячейка ва бюретка. Ҳамаи натиҷаҳои бадастомадаи таҷриба ба ҷадвали 4.1 гузаронида мешавад.

Шумораи лигандҳои координатсияшудаи кислотаи атсетат дар сфераи дохилии комплекс бо ёрии вобастагии ҳосилаи хусусии таҷрибавии ҚЭХ аз нишондиҳандаи консентратсияи лиганда- pC_{Ac} муайян карда мешавад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L} \right)_{pC_{Ox}, pH, pC_{red}} = \frac{v}{n} \left(\frac{sl}{\rho} - \frac{sx}{q} \right) \quad (6)$$

Қаҷхатҳои таҷрибавӣ дорои моилҳои v , $2v$ буда, ҳангоми муқоиса бо муодилаи (19) маълум мегардад, ки дар сфераи дохилии комплекс пай дар пай як, ду кислотаи атсетат пайваст мешаванд.

Илова бар ин, аз қаҷхатҳои таҷрибавии вобастагии E - pH , шумораи умумии лигандҳоро [79, 88, 93-99] муайян кардан мумкин аст, ки ба атоми марказии комплексҳосилкунанда пайваст шудаанд. Ҳосилаи хусусии якумаи муодилаи умумии ҚЭХ-и система аз pH ҳангоми доимии pC_0 , pC_T ва pC_{Ac} чунин намуд дорад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{pC_{Ox}, pC_L, pC_{red}} = \frac{v}{n} \left(\frac{(sl + g)}{\rho} - \frac{(sx + y)}{q} \right) \quad (7)$$

Мувофиқи ин муодила шумораи умумии лигандҳои координатсияшуда, аз ҷумла гидроксогурӯҳро муайян кардан мумкин аст.

Вобастагии ҚЭХ-и системаи таҳқиқшавандаро бо истифода аз ду маҳлули корӣ ба даст овардан мумкин аст. Маҳлулҳои корӣ дар колбаи ченақдори ҳаҷмаш 50 мл омода карда мешавад. Ин маҳлулҳо аз миқдори муайяни омехтаи эквимолекулавии намакҳои мангани дувалента ва чорвалента, масалан, $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л таркиб ёфтаанд.

Барои саҳеҳ гузаштани таҷриба анионҳои намакҳои интихоб гардид, то ки ба реаксияи комплекҳосилшавӣ дохил нашаванд. Масалан, нитратҳо, перхлоратҳо. Консентратсияи намакҳои мангани чорвалента ва дувалентаро дар ҳудуди $1 \cdot 10^{-4}$ ÷ $1 \cdot 10^{-2}$ ва кислотаҳо аз $1 \cdot 10^{-1}$ то $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л тағйир додан мумкин аст, то ки раванди гидролиз ба вучуд наояд. Маҳлули кории аввала барои мувофиқ овардани доимии қувваи ионӣ аз кислотаи нитрат ё хлорат

иборат мебошад. Маҳлул ба ячейка рехта мешавад ва рН - и он бояд муҳити турши қавӣ бошад.

Ҳамаи он компонентҳое, ки дар маҳлули аввала мавҷуданд, маҳлули кории дуюма низ онро доро мебошад. Танҳо қувваи ионии маҳлули кории дуюма бо ёрии перхлорат (нитрат)-и натрий ва гидроксиди натрий ба қимати доимӣ мувофиқ карда мешавад. Бинобар ин, дар маҳлули кории дуюма қимати рН зиёдтар мебошад.

Маҳлули кории дуюма муҳити ишқорӣ дорад. Аз ин рӯ, ҳангоми титр намудани маҳлули аввала бо маҳлули дуюма рН тадричан ба муҳити ишқорӣ мегузарад. Маҳлули аввалаи корӣ ба ячейкаи электролитӣ гузошта мешавад. Дар давоми 15-20 дақиқа дар гази инертӣ нигоҳ дошта мешавад. Танҳо баъд аз он ҚЭҲ-и элементҳои галваники (I) ва (II) чен карда мешаванд.

Баъдан титронии потенциометрӣ идома меёбад. Дар аввал ҚЭҲ-и система чен карда мешавад. Сипас, бо истифода аз барномаи компютери «Excel» графикаи вобастагии ҚЭҲ аз рН-и маҳлул сохта мешавад [35]. Интихоби дурусти таносуби координатҳо бояд назорат карда шавад. Танҳо дар ин ҳолат вобастагии графикӣ дақиқ буда, натиҷаҳои бозътимод ба даст меояд.

Вобастагии графикаи ҚЭҲ аз рН ҳангоми тағйирёбии ададии бузургҳои параметрҳои концентратсионӣ ба ҳудуди турш ё ишқорӣ мегузарад. Агар системаи омӯхташуда барнагарданда шавад, маҳлул амалан тира мегардад ё таҳшини қаҳваранг пайдо мешаванд.

Муайян кардани шумораи атомҳои шакли оксидшудаи металл дар сфераи дохилии комплекс. Барои иҷрои чунин кор дар аввал қачхаттаи ҚЭҲ аз рН аниқ таҳлил карда шуда, вобастагии таҷрибавии ҚЭҲ-и система аз нишондиҳандаи pC_{ox} ба даст оварда мешавад. Сипас, шумораи қитъаҳои ростхаттаи вобастагиро муайян карда, қиматҳои рН-и миёнаи ин қитъаҳо навишта шуда, моилҳои онҳо ҳисоб карда мешаванд. Бо ин қиматҳои рН маҳлулҳои корӣ омода карда мешаванд. Дар кор 2 маҳлули корӣ истифода мешаванд. Чун ҳамеша, маҳлули якума дорои қиматҳои ҳисобшудаи

концентрацияи омехтаи эквимолекулярӣ $[Mn(IV)]=[Mn(II)]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, лиганд буда, кислотаи нитрат (хлорат) қувваи ионро доимӣ нигоҳ медорад.

Маҳлули кори дуюма аз қиматҳои муқаррарии омехтаи эквимолекулярӣ $[Mn(IV)]=[Mn(II)]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, лиганд ташкил шуда, ба воситаи гидроксидаи натрий қимати қувваи ионии маҳлул ба доимӣ расонида мешавад. Ҳамин тавр, ду маҳлули баробар ба даст оварда мешавад. Онҳо танҳо бо электролитҳои индеферентӣ фарқ мекунад. Дар маҳлули аввала электролити индеферентӣ кислотаи нитрат (хлорат) ва дар маҳлули дуюма гидроксидаи натрий ба ҳисоб меравад. рН дар маҳлулҳо қиматҳои гуногун доранд. Аз маҳлулҳои кори омодашуда, маҳлулҳои дорои қиматҳои доимии рН тайёр карда мешаванд.

100 мл маҳлули кори авваларо ба ячейкаи электролитӣ гирифта шуда, бо маҳлули дуюма то қимати рН-и зарурӣ титр мекунад. Аз ин маҳлул ду маҳлули дигар бо концентрацияи минималӣ ва максималии шакли оксидшуда $[Mn(IV)]$ ба даст оварда мешавад. Ба колбаи ченақдори ҳаҷмаш 50 мл миқдори минималии ($1 \cdot 10^{-3}$ мол/л) намаки мангани чорвалента гирифта, то нишонаи колба бо маҳлули кори аввала, ки қимати доимии рН дорад, пур карда мешавад. Маҳлули барои ячейка омода мебошад.

Тайёр намудани титрант. Ба колбаи ченақдор бояд намакҳои $Mn(IV)$ гирифта шавад. То нишонаи колба бо маҳлули кори аввала пур карда мешавад. Ба ячейка 50 мл маҳлули аввалаи корӣ рехта мешавад. Дар давоми 20-30 дақиқа аз ячейка гази инертӣ гузаронида мешавад. Дар ячейка электродҳо гузошта шуда, қимати аввалини ҚЭХ чен карда мешавад. Титронӣ бо миқдори ками титрант оғоз шуда, қимати ҚЭХ –и система дар ҳар нуктаи таҷрибавӣ муайян мегардад. Қимати ҚЭХ дар система бояд дар мувозинат бошад ва дар муддати 2-3 дақиқа бетағйир монад. Концентрацияи умумии ионҳои $Mn(IV)$ аз рӯи муодилаи зерин муайян карда мешавад:

$$C_{\text{ум.}} = (V_2 C_2 + V_1 C_1) / (V_1 + V_2) \quad (8),$$

дар ин ҷо: C_1 ва C_2 – концентрацияи ибтидоӣ ва ҳаҷми ионҳои $Mn(IV)$ дар ячейка ва бюретка.

Графики вобастагии ҚЭХ - $pC_{Mn(IV)}$ аз натиҷаҳои бадастомада сохта мешавад.

Ядронокии пайвастиҳои комплекси ҳосилшудаи $Mn(IV)$ мувофиқи назарияи усули оксредметрии Кларк-Николский, бо таҳлили ҳосилаи хусусии системаи ҚЭХ аз шакли оксидшудаи металл [76, 88, 161, 174] ҳангоми доимӣ будани ҳамаи дигар параметрҳои концентратсионӣ муайян мегардад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(IV)}} \right)_{pC_{Mn(IV)}, pC_{Ad}, pH} = - \frac{v}{nq} \quad (9)$$

Агар тангенс кунчи моили қачхаттаи $E-pMn(IV)$ ба $-v$ баробар бошад, муодилаи намуни $-v = -\frac{v}{q}$ -ро мегирад, яъне $q=1$. Дар ин ҳолат дар система

комплекси моноядрой ҳосил мешавад. Моили қачхатта ҳангоми $v/2$. $-v/2 = -\frac{v}{q}$, яъне $q=2$ будан, аз ҳосил шудани комплекси биядроии шакли

оксидшудаи металл шаҳодат медиҳад.

Муайян кардани шумораи атомҳои шакли барқароршудаи металл дар сфераи дохилии комплекс. Барои ин, вобастагии таҷрибавии ҚЭХ-и системаро аз $pC_{Mn(II)}$ ба даст оварда, моили қитъаҳои ростхаттаро муқаррар намудан лозим аст [158, 159].

Одатан ду маҳлули корӣ омода карда мешавад. Дар маҳлули кории аввала омехтаи эквимолекулавии $pC_{Mn(II)}=pC_{Mn(IV)}$, лиганд мавҷуд буда, бо кислотаи нитрат (хлорат) қимати қувваи ионии маҳлул доимӣ нигоҳ дошта мешавад. Маҳлули дуюм ҳам аз омехтаи эквимолекулавии $pC_{Mn(II)}=pC_{Mn(IV)}$, лиганд таркиб ёфта, гидроксидаи натрий барои доимӣ нигоҳ доштани қимати қувваи ионии маҳлул истифода мешавад. Маҳлулҳо бояд қимати pH -и гуногун дошта бошанд. Сипас, маҳлулҳои дорои қиматҳои доимии додашудаи pH омода карда мешаванд.

Ба ячейкаи электролитӣ 100 мл маҳлули кории аввала рехта мешавад. Бо маҳлули дуюма то қимати зарурии pH титр карда мешавад. Он барои омода кардани маҳлулҳои минбаъда бо концентратсияи минималӣ ва максималии шакли барқароршудаи металл $pC_{Mn(II)}$ истифода мегардад. Ба

колбаи ченақдори ҳаҷмаш 50 мл миқдори минималии маҳлули ибтидоии ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) намаки мангани дувалента интиҳоб карда мешавад.

Тайёр кардани титрант. Ба колбаи ченақдор миқдор максималии намаки барқароршудаи манган гирифта шуда, бо маҳлули кории аввала то нишокаи колба расонда мешавад. Ба ячейка 50 мл маҳлули кории аввала рехта мешавад. Муддати 20-30 дақиқа аз он гази инертӣ мегузарад. Сипас, қимати аввалини ҚЭХ-ро чен мекунамд. Титронӣ бо миқдори ками титрант гузаронида мешавад. Қимати мувозинатии ҚЭХ дар ҳар нуқтаи система муайян мегардад. Концентратсияи умумии шакли барқароршудаи манган аз рӯйи муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$C_{\text{ум}} = (V_2 C_2 + V_1 C_1) / (V_1 + V_2) \quad (10)$$

дар ин ҷо: C_1 ва C_2 концентратсияи ибтидоӣ ва ҳаҷми ионҳои шакли барқароршудаи манган дар ячейка ва бюретка ба шумор мераванд.

Шумораи атомҳои шакли барқароршудаи металл (манган) дар сфераи дохилии комплексо санҷидан мумкин аст. Аввалин ҳосилаи хусусии системаи ҚЭХ-ро аз нишондиҳандаи концентратсияи шакли барқароршудаи металл (манган(II)) ҳангоми доимӣ будани ҳамаи боқимондаҳо муайян мегардад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \rho C_{\text{Mn(II)}}} \right)_{\rho C_{\text{Mn(IV)}}, \rho \text{H}, \rho C_{\text{Ac}}} = \frac{v}{n\rho} \quad (11)$$

Ба даст оварда мешавад: $-v = -\frac{v}{\rho}$ ва ё $\rho = 1$, аз ифодаи боло бар меояд, ки

дар тамоми фосилаи омӯхташудаи рН танҳо комплексҳои моноядроии шаклҳои барқароршудаи манган ҳосил мегардад. Баъд аз он таҳлили қачхаттаи таҷрибаии ҚЭХ аз нишондиҳандаи концентратсияи лиганд гузаронида мешавад.

Муайян кардани адади лигандҳои координатсияшуда дар комплекс. Барои амалӣ намудани ин мақсад таҳлили қачхаттаи вобастагии ҚЭХ аз ρC_{Ac} гузаронида мешавад. Дар баробари ин ҳамаи параметрҳои дигар

доимӣ боқӣ мемонанд, ба мисли ҳарорат, қувваи ионии маҳлул, рН, $pC_{Mn(IV)}$, $pC_{Mn(II)}$. Ҳоло ду маҳлули корӣ омода карда мешавад. Онҳо аз омехтаи эквимолекулавии $[Mn(IV)=Mn(II)]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва концентратсияҳои гуногуни ионҳои атсетат иборат мебошанд. Тайёр кардани маҳлул бо миқдори ками лиганд оғоз меёбад. Ба колбаи ченақдори ҳаҷмаш 100 мл $[Mn(IV)=Mn(II)]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва 0,1 мол/л кислотаи атсетат рехта мешавад. Қувваи ионии маҳлулро бо кислотаи нитрати 0,1 ва 0,9 мол/л нитрати натрий нигоҳ медоранд.

Дар колбаи ҳаҷмаш 100 мл маҳлули асосии $[Mn(IV)=Mn(II)]=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва 0,1 мол/л кислотаи атсетат омода шуда, доимии қувваи ионӣ бо NaOH нигоҳ дошта мешавад. Миқдори ибтидоии перхлорат (нитрат)-и $[Mn(IV)=Mn(II)]$ ба колбаи ҳаҷмаш 50 мл рехта мешавад. Бо маҳлули дорои қимати муайяни рН ва концентратсияи кислотаи атсетат ба колба илова карда, то нишона оварда мешавад. Маҳлули дуҷум комилан якхела омода карда мешавад. Танҳо он бояд миқдори максималии кислотаи атсетат (1 - 2 мол/л) дошта бошад.

Таҷриба чунин гузаронида мешавад. Вобастагии ҚЭҲ аз pC_{Ac} бояд ба даст оварда шавад. Ба ячейка миқдори муайяни маҳлули аввала (V_0) рехта шуда, дар муддати ним соат гази инертӣ аз ин маҳлул гузаронида мешавад. Баъд аз он ҚЭҲ-и система ба қайд гирифта мешавад. Аз бюретка ба ячейка миқдори ками додашудаи маҳлули дуҷум (V_i) илова мегардад. ҚЭҲ-и система чен карда мешавад. Бузургии концентратсияи кислотаи атсетат (C_i) бо илова кардани маҳлули дуҷум аз рӯйи муодила муайян мегардад:

$$C_i = (V_i C_j + V_0 C_0) / (V_0 + V_i) \quad (12),$$

дар ин ҷо: C_0 и C_j – концентратсияҳои ибтидоии кислотаи атсетат дар ячейка ва бюретка.

Вобастагии ҚЭҲ-и системаи омӯхташуда аз нишондиҳандаҳои концентратсионии кислотаи атсетат - pC_{Ac} сохта мешаванд. Масалан, ҳангоми расандаи қачхаттаҳо ба v , $2v$ ва $3v$ баробар будан, бо зиёд шудани концентратсияи ионҳои атсетат дар сфераи дохилӣ пайдарпай як, ду ва

баъдан се лиганд координатсия мешаванд. Чунин далели таҷрибавӣ метавонад бо муайян кардани аввалин ҳосилаи хусусии муодилаи умумии системаи ҚЭХ аз нишондиҳандаи концентратсияи кислотаи атсетат - pC_{Ac} шарҳ дода шавад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Ac}} \right)_{pC_{Mn(IV)}, Mn(II), pH_{Ac}} = \frac{v}{n} \left(\frac{l}{\rho} - \frac{x}{q} \right) \quad (13)$$

Он метавонад ба v , $2v$ ва $3v$ баробар бошад.

Бояд дар хотир дошт, ки аз қачхаттаи таҷрибавии вобастагии E - pH ҳамеша имкон дорад, ки шумораи умумии лигандҳое [13], ки ба металл (атоми марказӣ) - и комплексҳосилкунанда координатсия карда шудаанд, ёфта шаванд.

Ҳосилаи хусусии якуми муодилаи умумии ҚЭХ-и система аз pH дар доимии $pC_{Mn(II)}$, $pC_{Mn(IV)}$ ва pC_{Ac} бо ифодаи зерин ёфта мешавад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{pC_{Mn(IV)}, Mn(II), pH_{Ac}} = \frac{v}{n} \left(\frac{(l + g)}{\rho} - \frac{(x + y)}{q} \right) \quad (14)$$

ҚЭХ (потенсиали оксидонӣ)-и системаҳои гетерогенӣ ва гомогенӣ дар ҳарорати доимӣ (T) ва қувваи ионии маҳлул (I) аз чор тағйирбанди концентратсионӣ вобаста аст:

$$pH = -\lg a_{H^+}; \quad (15)$$

$$pC_{Mn(IV)} = -\lg C_{Mn(IV)} \quad (16)$$

$$pC_{Mn(II)} = -\lg C_{Mn(II)} \quad (17)$$

$$pC_{Ac} = -\lg C_{Ac} \quad (18)$$

Ҳангоми таҳлили якҷояи қачхаттаҳои таҷрибавии ҚЭХ аз ҳамаи параметрҳои концентратсионии пайвастиҳои координатсионии ҳосилшуда таркиб, ҳудуди мавҷудият ва афзалияти онҳо муайян карда мешаванд:

$$ҚЭХ - pH \text{ (ҳангоми } T; I; pC_{Mn(IV)}; pC_{Mn(II)}; pC_{Ac(L)} = \text{const)} \quad (19)$$

$$ҚЭХ - pC_{Mn(IV)} \text{ (ҳангоми } T; I; pH; pC_{Mn(II)}; pC_{Ac} = \text{const)} \quad (20)$$

$$ҚЭХ - pC_{Mn(II)} \text{ (ҳангоми } T; I; pH; pC_{Mn(IV)}; pC_{Ac} = \text{const)} \quad (21)$$

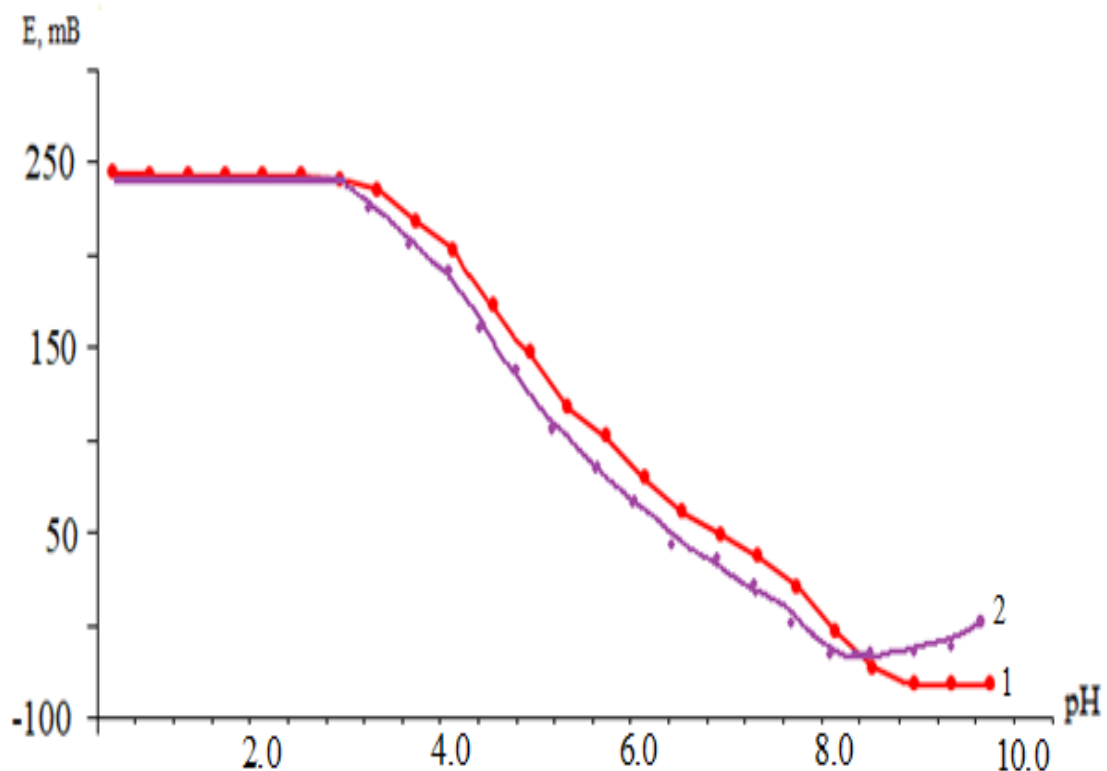
$$ҚЭХ - pC_{Ac} \text{ (ҳангоми } T; I; pH; pC_{Mn(IV)}; pC_{Mn(II)} = \text{const)} \quad (22)$$

Мувофиқи назарияи усул, дар аввал аз рӯйи натиҷаҳои таҷрибавӣ вобастагии ҚЭҲ-и система аз рН-и маҳлул ба даст оварда шуд (ҷадв. 4.1). Намакҳои Mn(IV) дар об ҳал намешаванд. Аз ин рӯ, барои гузаронидани ҳамаи таҷрибаҳо маҳлули намакҳои шакли оксидшуда ва барқароршудаи манган дар спирти этил истифода гардид [239, 240].

Ҷадвали 4.1. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Қиматҳои ҚЭҲ аз рН дар қувваи ионии маҳлул 1,0, C_{НАС}=1·10⁻⁴, C_{Mn(II)} =C_{Mn(IV)} =1·10⁻³ мол/л ва ҳарорати 298,15 К

№, р/т	рН	Е, мВ	№, р/т	рН	Е, мВ
1	0,5	220	11	5,5	25
2	1,0	220	12	6,0	0
3	1,5	220	13	6,5	-23
4	2,0	200	14	7,0	-35
5	2,5	175	15	7,5	-40
6	3,0	165	16	8,0	-50
7	3,5	162	17	8,5	-80
8	4,0	110	18	9,0	-75
9	4,5	80	19	9,5	-82
10	5,0	50	20	10,0	-90

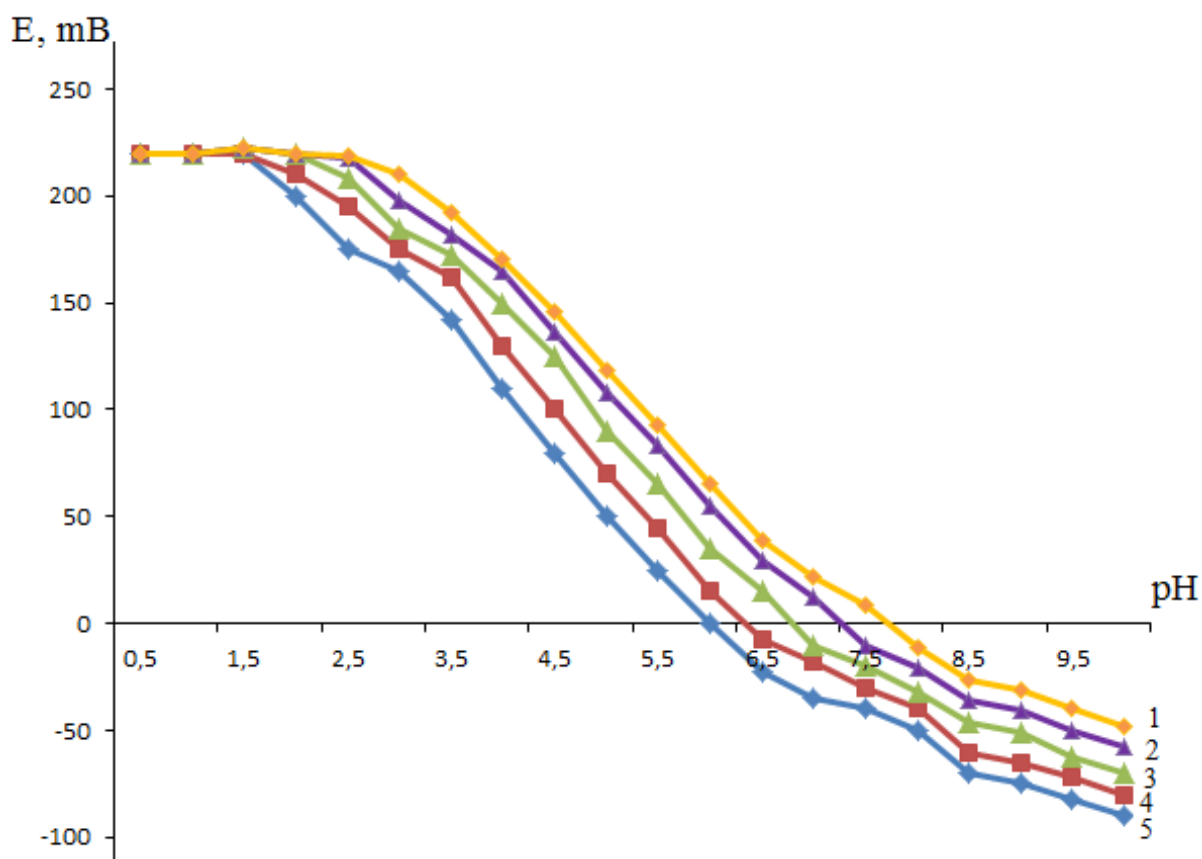
Тибқи маълумоти овардашуда, графикаи вобастагии ҚЭҲ-и система аз рН сохта шуд (рас. 4.1), ки оид ба ҳудуди равандҳои комплексҳосилшавӣ аз рӯйи ҷадвали рН маълумоти пурра медиҳад.



Расми 4.1. – Вобастагии ҚЭҲ аз рН ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0 дар системаи $\text{Mn(II)}\text{--Mn(IV)}\text{-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $C_{\text{Mn(II)}}=C_{\text{Mn(IV)}}=1.10^{-4}$; $C_{\text{HAc}}=1\cdot 10^{-3}$ мол/л. Качхаттаҳо тааллуқ доранд ба ҳароратҳо, К: 1- 298,15; 2-308,15.

Дар расми 4.1 қачҳои вобастагии ҚЭҲ аз рН дар ду ҳароратҳои гуногун оварда шудаанд. Аз расм маълум аст, ки ба чараёни қачхаттаҳо ҳарорат таъсир мерасонад, яъне бо баланд шудани ҳарорат раванди комплексҳосилшавӣ тезтар суръат мегирад.

Бо баланд шудани ҳарорат, қачхаттаи Е-рН ба тарафи қиматҳои хурдтари рН майл мекунад, зеро энергияи фаъолшавии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ кам мешавад ва ҳосилшавии комплексҳо зудтар ба амал меояд. Таҷрибаҳо овардашудаи мо нишон доданд, ки ба рафти қачхаттаҳои ҚЭҲ аз рН ба ғайр аз ҳарорат қувваи ионии маҳлул низ таъсир мерасонад (рас. 4.2).



Расми 4.2. – Вобастагии ҚЭҶ аз рН дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, хангоми $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,15. Қачхатгаҳо тааллуқ доранд ба қувваи ионии маҳлул, мол/л: 1- 0,10; 2- 0,25; 3-0,50; 4-0,75 и 5-1,00.

Дар ҷадвалҳои 4.2-4.5 маълумоти таҷрибавӣ гузаронида мешавад: қиматҳои ададии ҚЭҶ-и система вобаста ба бузургии рН-и маҳлули қорӣ. Аз вобастагиҳои графикаи сохташуда дида мешавад, ки ҳар нуқтаи рН-и маҳлул қимати ҚЭҶ-и худро дорад.

Ин нишон медиҳад, ки қувваи ионии маҳлул ба ҚЭҶ-и маҳлули қорӣ таъсири калон мерасонад, зеро дар маҳлул мувозинати ионии гуногун бо ҳосилшавии пайдарпайи пайвастиҳои комплекси таркиби гуногундошта ба амал меояд.

Дар ҳудуди қувваҳои ионии маҳлул аз 0,10 ÷ 1,00 мол/л вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭҶ-и системаҳои таҳқиқшуда аз қувваи ионии маҳлул омӯхта шудаанд (рас. 4.1, ҷадв. 4.2-4.5). Дар ин вобастагиҳои таҷрибавӣ мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ [172] то рН=2,4 раванди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси дида намешаванд.

Аз ин рӯ, ҚЭХ-и система тағйир намеёбад. Қимати ҚЭХ ба 230 mV баробар аст. Бо зиёд шудани рН-и муҳит ҚЭХ кам мешавад. Мувофиқи муодилаи Нернст ин аз кам гаштани концентратсияи (миқдори) шакли оксидшудаи метали марказии комплексҳосилкунанда алоқаманд аст.

Қисми катиони метали шакли оксидшуда барои ташкили комплекс сарф карда мешавад. Дар ин қитъа расандаи қачхатта ба -29 mV ва ё -v (рас. 4.2, қисми дуёми қитъаи ростхатта) баробар аст. Пас аз рН 5,0 то 7,0 вобастагӣ кам мешавад, дар ин ҳолат расандаи қачхатта ба -2v баробар мешавад (рас. 4.2, қисми сеюми қитъаи ростхатта) ё ин ки 58-59 mV.

Дар ҳудуди таҳлилшудаи рН танҳо пайвастаҳои комплекси шакли оксидшудаи манган ба вучуд меоянд. Ҳангоми зиёдшавии рН, расандаи қачхаттаи таҷрибавӣ ба v меафзояд ва ба -v баробар мешавад, ки ин аз ҳосилшавии марҳилаи нави комплексҳосилшавӣ дар система бо ҳосилшавии пайвасти комплекси таркиби нав шаҳодат медиҳад. Дар чадвалҳои поёни қиматҳои таҷрибавии потенциали система (Қувваи электроҳаракатдиҳанда) аз рН дар раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ дар қувваҳои ионии гуногун оварда шудааст.

Чадвали 4.2. – Системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$. Қиматҳои ҚЭХ аз рН дар қувваи ионии маҳлул 0,1, $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-4}$, $C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-5}$ мол/л ва ҳарорати 298,15 К

№, р/т	рН	Е, mV	№, р/т	рН	Е, mV
1	0,5	220	11	5,5	93
2	1,0	220	12	6,0	65
3	1,5	222	13	6,5	39
4	2,0	220	14	7,0	22
5	2,5	219	15	7,5	9
6	3,0	210	16	8,0	-11
7	3,5	192	17	8,5	-26
8	4,0	170	18	9,0	-31
9	4,5	146	19	9,5	-40
10	5,0	118	20	10,0	-48

Ҷадвали 4.3. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Қиматҳои ҚЭХ аз рН дар қувваи ионии маҳлул 0,25, C_{НАс}=1·10⁻⁴, C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)} =1·10⁻⁵ мол/л ва ҳарорати 298,15 К

№, р/т	рН	Е, мВ	№, р/т	рН	Е, мВ
1	0,5	220	11	5,5	83
2	1,0	220	12	6,0	55
3	1,5	222	13	6,5	29
4	2,0	220	14	7,0	12
5	2,5	218	15	7,5	-10
6	3,0	198	16	8,0	-21
7	3,5	182	17	8,5	-36
8	4,0	165	18	9,0	-41
9	4,5	136	19	9,5	-50
10	5,0	108	20	10,0	-58

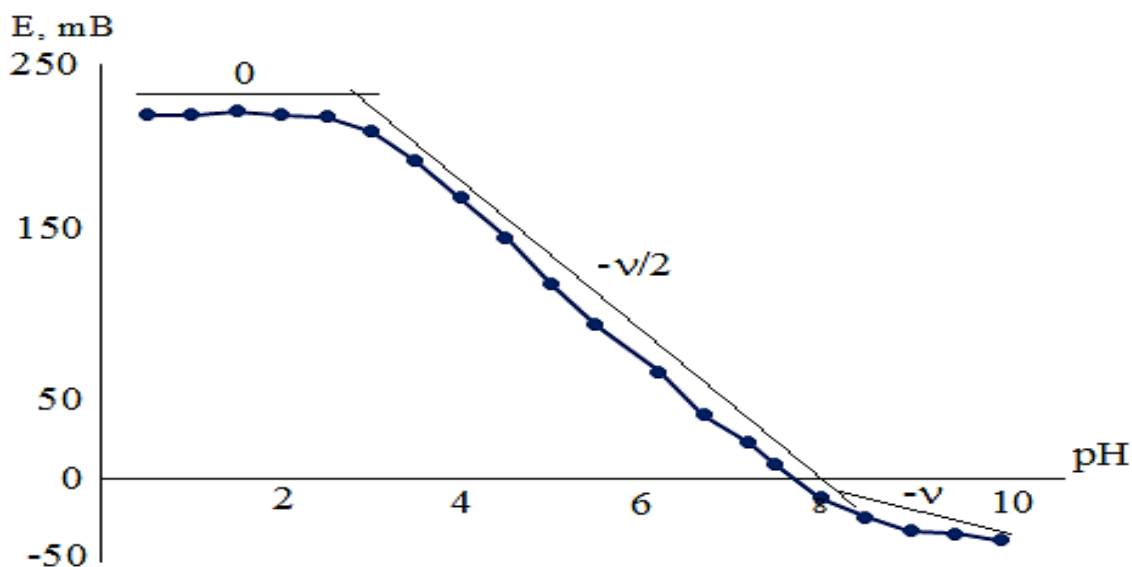
Ҷадвали 4.4. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Қиматҳои ҚЭХ аз рН дар қувваи ионии маҳлул 0,5, C_{НАс}=1·10⁻⁴, C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)} =1·10⁻⁵ мол/л ва ҳарорати 298,15 К

№, р/т	рН	Е, мВ	№, р/т	рН	Е, мВ
1	0,5	220	11	5,5	65
2	1,0	220	12	6,0	35
3	1,5	222	13	6,5	15
4	2,0	220	14	7,0	-10
5	2,5	208	15	7,5	-20
6	3,0	185	16	8,0	-32
7	3,5	172	17	8,5	-46
8	4,0	150	18	9,0	-51
9	4,5	125	19	9,5	-62
10	5,0	90	20	10,0	-70

Чадвали 4.5. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Қиматҳои ҚЭХ аз рН дар қувваи ионии маҳлул 0,75, C_{НАс}=1·10⁻⁴, C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)} =1·10⁻⁵ мол/л ва ҳарорати 298,15 К

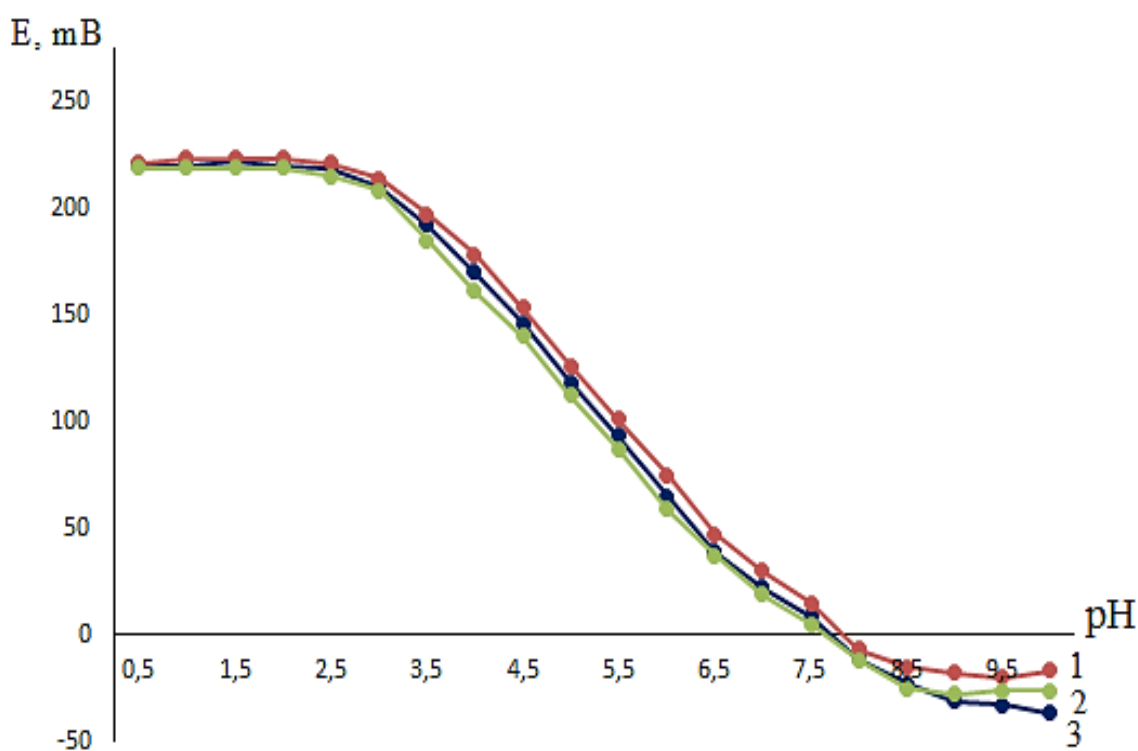
№, р/т	рН	E, мВ	№, р/т	рН	E, мВ
1	0,5	220	11	5,5	45
2	1,0	220	12	6,0	15
3	1,5	220	13	6,5	-7
4	2,0	210	14	7,0	-18
5	2,5	195	15	7,5	-30
6	3,0	175	16	8,0	-40
7	3,5	162	17	8,5	-60
8	4,0	130	18	9,0	-65
9	4,5	100	19	9,5	-72
10	5,0	70	20	10,0	-80

Вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭХ-и системаҳои таҳқиқшуда, ки дар фосилаи қувваҳои ионии маҳлул аз 0,10÷1,00 мол/л ба даст оварда шудаанд (рас. 4.3, чадв. 4.1-4.5), тибқи назарияи усули потенциали оксидонӣ [241-244], нишон медиҳанд, ки то рН=2,4 раванди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси дар системаи омӯхташуда вучуд надорад. Аз ин рӯ, ҚЭХ-и система бетағйир мемонад.



Расми 4.3. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Вобастагии ҚЭХ (E, мВ) аз рН дар қувваи ионии маҳлул 1,0; C_{Mn(II)}= C_{Mn(IV)} =1.10⁻⁴; C_{НАс}=1.10⁻³ мол/л; ҳарорати 298,15 К

Ба равандҳои ҳосилшавии комплексо параметрҳои концентратсионӣ низ таъсир мерасонанд (рас. 4.4, қач. 1-3): Тавре аз расми пешниҳодшуда дида мешавад, бо зиёд шудани концентратсияи шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи манган, инчунин кислотаи ацетат, қачхатҳои ҚЭХ аз рН ба тарафи чап майл мекунад, яъне комплексо зудтар ҳосил мешаванд. Аз ин рӯ, қобилияти комплексошавии зарраҳои базисии система меафзояд ва ҳосилшавии комплексо то муҳити заифи ишқорӣ, яъне то рН=10 идома меёбад. Сипас раванди гидролиз оғоз ёфта, ҚЭХ-и система яку яқбора кам мешавад.



Расми 4.4. – Системаи Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH.

Вобастагии ҚЭХ (E, мВ) аз рН дар қувваи ионии маҳлул 1,0 мол/л; ҳарорати 298,15 К.

Қачхатҳои тааллуқдоранд ба концентратсияҳо, мол/л:

1 - $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-2}$;

2 - $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-2}$;

3 - $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-1}$.

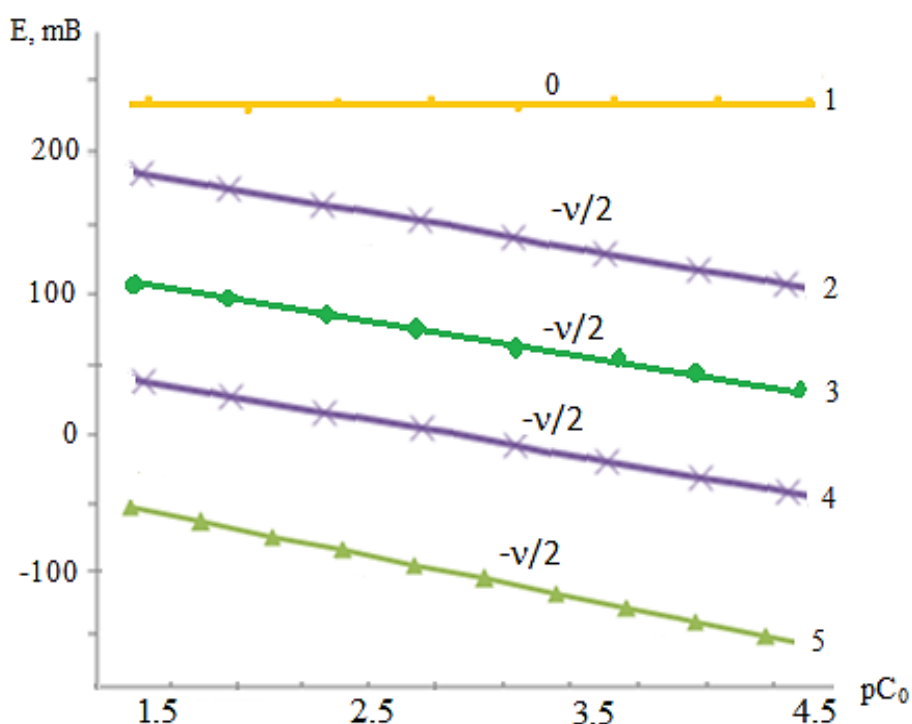
Аз қачхатҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ аз рН маълум аст, ки раванди ҳосилшавии комплексо пас аз рН-и 2,2 оғоз ёфта, то рН-и 10,0 идома меёбад.

Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ [174, 245-247], барои муайян намудани ядроникии комплексҳои мангани (II) ва мангани (IV) зарур аст, ки вобастагии таҷрибавии қачхатҳои ҚЭХ аз консентратсияи шакли оксидшуда ва барқароршудаи металл-комплексилкунанда ба даст оварда шавад. Пас аз он адади расандаҳо қачхатта дар ин вобастагиҳо муайян карда мешаванд (рас. 4.5 ва 4.6).

Аз вобастагии $E-pC_0$ бармеояд, ки он аз қитъаҳои ростхатта бо тангенсӣ кунҷи моил $-v/2$ (-29 мВ) иборат аст ва дар маҳлулҳои таҳқиқшаванда пайвастиҳои комплекси моноядроии $Mn(IV)$ ба вуҷуд меоянд. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ аз рӯи консентратсияи $Mn(IV)$ чунин намуд дорад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(IV)}} \right)_{pCr, pH, pC_{Ac}} = \frac{v}{nq} = 29 \text{ мВ} \quad (23)$$

танҳо ҳангоми $g = 1$



Расми 4.5. – Системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$.

Вобастагии ҚЭХ (E , мВ) аз $pC_{Mn(IV)}$ дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К;

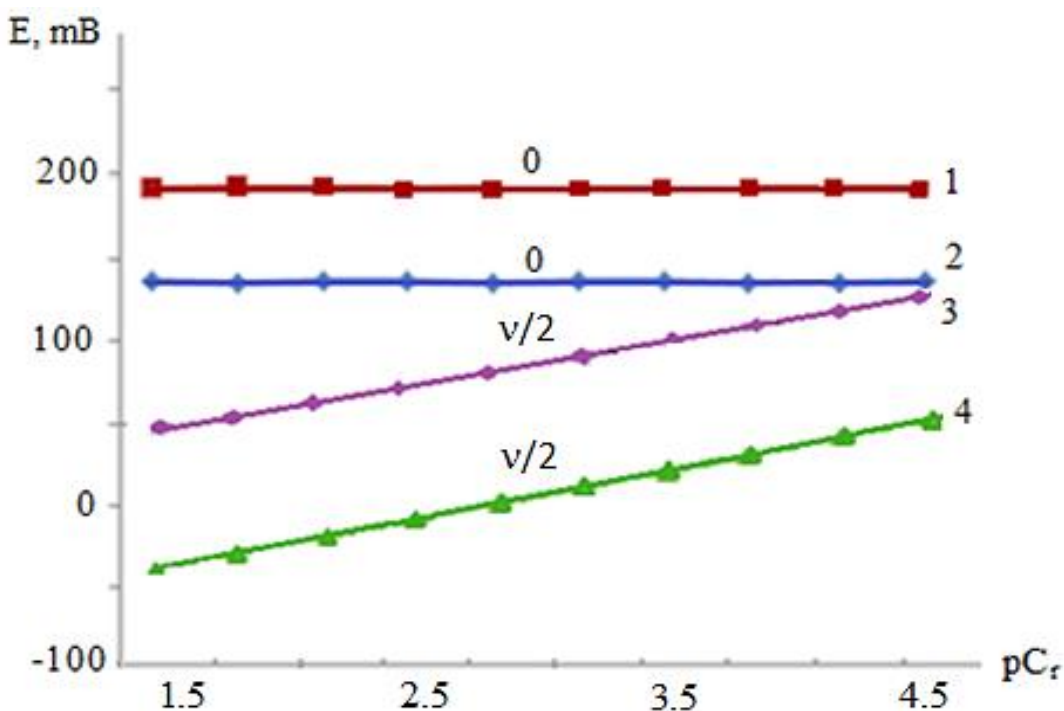
Қачхатҳо тааллуқ доранд ба pH: 1-2,0; 2-3,5; 3-5,5; 4-7,0; 5-9,5.

Дар марҳилаи навбатӣ, ҳангоми қиматҳои гуногуни рН аз рӯи расандаҳои нуқтаҳои таҷрибавии вобастагии $E-pC_{Mn(II)}$ шумораи атомҳои шакли барқароршудаи металлро дар сфераи дохилии координатсионии комплекси ҳосилшуда муайян кардан лозим аст (рас. 4.6). Тавре ки аз расми пешниҳодшуда дида мешавад, дар ҳамаи қачхатҳо, дар тамоми ҳудуди омӯхташудаи рН як порчаи хаттиро бо моили $v/2$ (29 мВ) гузаронидан мумкин аст. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ аз рӯи консентратсияи $Mn(II)$ чунин шакл дорад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(II)}} \right)_{pC_0, pH, pC_{Ac}} = \frac{v}{n\rho} = 29 \text{ мВ} \quad (24)$$

тнхҳо ҳангоми $p = 1$ ()

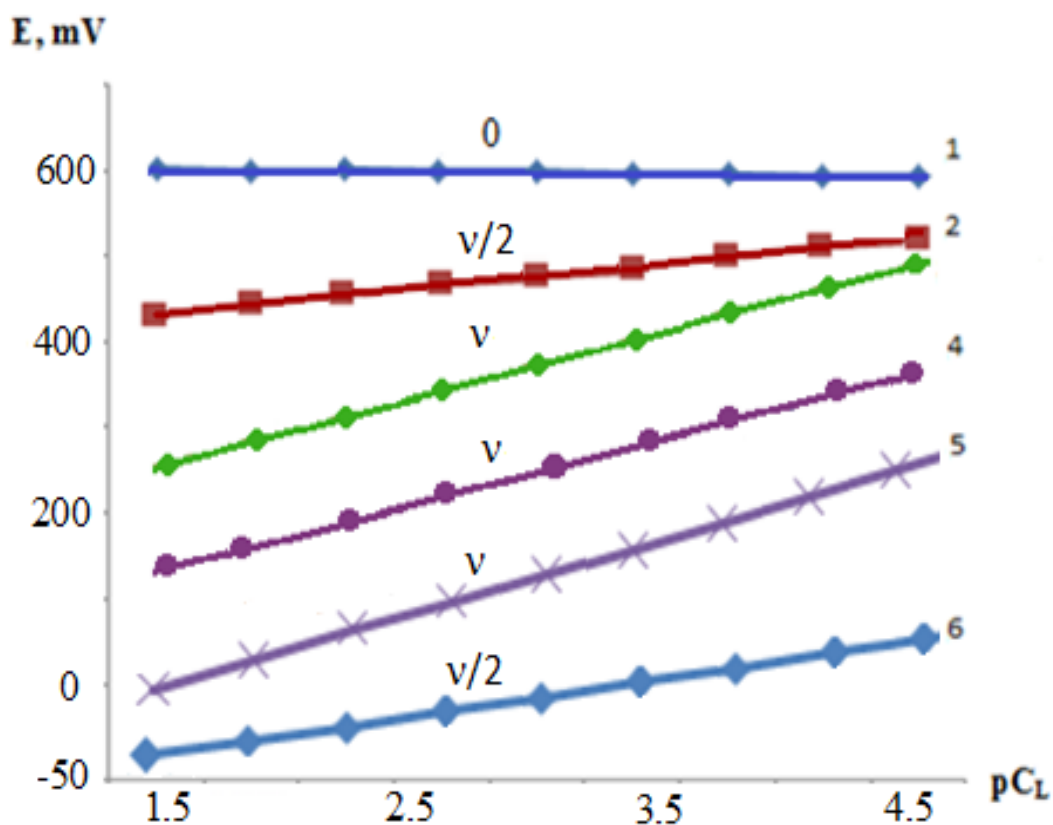
Ҳосилаи бадастомада ба ҳосилшавии комплекси моноядроии мангани (II) ҷавобгӯ аст, зеро заррачаи базисии $p=1$.



**Расми 4.6. – Системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$.
 Вобастагии ҚЭХ (E , мВ) аз $pC_{Mn(II)}$ дар қувваи ионии маҳлул 1,0;
 $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К;
 Қачхатҳо тааллуқ доранд ба рН: 1 – 3,0; 2 – 5,0; 3 – 7,0; 4 – 9,0.**

Шумораи ионҳои атсетат, ки ҳамчун лиганд ба сфераи дохилии комплекс ворид мегарданд, дар асоси таҳлили расандаҳо аз вобастагии таҷрибавии $E-pC_L$ муайян карда мешавад (рас. 4.7). Дар қачхатҳои зикршуда порчаҳои хаттиро бо коэффитсиентҳои кунҷии $v/2$, v (29 ва 58 mV) ҷудо кардан мумкин аст. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭҲ-и система аз рӯи нишондиҳандаи консентратсияи лиганд чунин намуд доранд:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Ac}} \right)_{pC_0, pCr, pH} = \frac{v}{n} \left(\frac{\ell}{p} - \frac{x}{q} \right) = v/2 \text{ ва } v \quad (25)$$



Расми 4.7. – Системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$.

Вобастагии ҚЭҲ (E , мВ) аз pC_{Ac} дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4} C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К;

Қачхатҳои тааллуқ доранд ба pH: 1-2,0; 2-4,5; 3-6,5; 4-7,5; 5-9,0; 6-10,0.

Пайдошавии пайдарпайи порчаҳои хаттӣ бо тангенсҳои кунҷҳои моил баробар ба 0, $v/2$, v , $v/2$, тибқи назарияи усули оксредметрӣ, аз комплексҳосилшавии зинагӣ дар системаи гомогении оксиду-барқароршавии

Mn(II)-Mn(IV) шаҳодат медиҳад. Муқоисаи натиҷаҳои озмоиш нишон медиҳад, ки дар системаи омӯхташуда, бо зиёд шудани консентратсияи иони атсетат, ба таркиби сфераи дарунии комплексҳо як ва ду лиганд дохил мешаванд.

Ба вобастагии ҚЭХ аз рН, ки тавассути он шумораи умумии лигандҳои бо иони марказӣ пайваستшуда муайян карда мешавад, бар мегардем. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ-и система аз рН дар доимии ҳамаи тағйирёбандаҳои дигар чунин намуд доранд:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \rho H} \right)_{\rho C_{Mn(IV)}, Mn(II), \rho C_{Ac}} = -v \left(\frac{(l + g)}{\rho} - \frac{(x + y)}{q} \right)$$

$$= -v \text{ ва } \ddot{e} - 2v, \ddot{e} \text{ ин ки } -v \quad (26)$$

Бинобар ин, дар қачхатгаи зикршуда расандаҳои $-v$, $-2v$, $-v$ ба даст оварда мешаванд. Аз рӯйи натиҷаҳои бадастомада модели химиявии мувозинати ионии системаи таҳқиқгардида тартиб дода мешавад, ки аз чадвали сутундор (шумораи умумии зарраҳои базисӣ, ки барои осонӣ g , p , l ва k нишон дода шудаанд) ва сатрдор (шумораи вариантҳои имконпазири ададӣ) (чадв. 4.6 ва 4.7) иборат мебошад.

Чадвали 4.6. – Системаи Mn(II)– Mn (IV) – CH₃COOH-C₂H₅OH. Модели химиявии реаксияи ҳосилшавии комплексҳои Mn(IV) дар қувваи ионии маҳлул 1,0; C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)}=1·10⁻⁴; C_{HAc}=1·10⁻³ мол/л; ҳарорати 298,15 К

№, р/т	Mn ⁴⁺	Mn ²⁺	Ac ⁻	OH ⁻	Таркиби комплексҳо
	q	p	l	k	
1	1	0	1	0	[Mn ^{IV} Ac(C ₂ H ₅ OH) ₅] ³⁺
2	1	0	1	1	[Mn ^{IV} Ac(OH)(C ₂ H ₅ OH) ₄] ²⁺
3	1	1	2	2	Mn ^{IV} Mn ^{II} (Ac) ₂ (OH) ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₆] ²⁺

Таҳлили пурраи расандаҳои қачхатгаҳои таҷрибавӣ ва моделҳои химиявии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо ташкилшавии таркиби зерини пайваستҳои координатсионии шакли оксидшудаи манганро дар системаи

омӯхташаванда нишон доданд: $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$. Пайвастаи охири гетеровалентӣ ба шумор меравад, ки ҳам шаклҳои оксидшуда ва ҳам барқароршудаи манганро дар бар мегирад. Ғайр аз ин, заррачаи комплекси зикршуда омехтаи лигандӣ, гидроксоатсетатӣ мебошад, зеро дар муҳити ишқории заиф ионҳои гидроксилӣ бо лигандҳои атсетатӣ барои ишғол дар сфераи координатсионии дохилӣ рақобат мекунанд. Натиҷаҳо аз рӯи моилҳои қачхатҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ аз $\text{C}_{\text{Mn(II)}}$ таҳлил карда, матритсаи модели химиявии комплекси шакли барқароршудаи манган тартиб дода мешавад (ҷадв. 4.7).

Ҷадвали 4.7. – Системаи $\text{Mn(II)}\text{--Mn(IV)}\text{--CH}_3\text{COOH}\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Модели химиявии реаксияи ҳосилшавии комплексҳои Mn(II) дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $\text{C}_{\text{Mn(II)}} = \text{C}_{\text{Mn(IV)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

№, р/т	Mn^{2+}	Mn^{4+}	Ac^-	OH^-	Таркиби комплексҳо
	р	қ	l	к	
1	1	0	1	0	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$
2	1	0	1	1	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$
3	1	1	2	2	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$

Модели химиявии тартибдодашуда нишон медиҳад, ки шакли барқароршудаи манган се комплекси зеринро ташкил медиҳад: $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$, $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$ ва $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$.

Комплекси охири гетеровалентӣ аст, зеро дар сфераи координатсионии дохилии ин зарра як атоми шакли оксидшуда ва як атоми шакли барқароршудаи манган мавҷуд аст. Ба ғайр аз он, он комплекси гидроксоатсетатии омехталигандӣ ба шумор меравад. Муодилаҳои реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Mn(II) ва Mn(IV) (механизмҳои имконпазири ташкилшавии пайвастиҳои координатсионӣ) дар ҷадвалҳои 4.8 ва 4.9 оварда шудаанд. Онҳо бо назардошти иштирок дар

омехтаи реаксионии гексоаквакомплексҳои шакли оксидшуда ва тетрааквакомплексҳои шакли барқароршудаи манган, инчунин ионҳои атсетат ва гидроксил ҳамчун зарраҳои базисӣ бо тартиб навишта шудаанд.

Ҷадвали 4.8. –Механизмҳои имконпазири ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси, вариантҳои реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Mn(IV)$ дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К дар системаи $Mn(II) - Mn(IV) - CH_3COOH - C_2H_5OH$.

№, р/т	Механизмҳои имконпазири реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Mn(IV)$
1	$[Mn(H_2O)_6]^{4+} + Ac^- \leftrightarrow [MnAc(H_2O)_5]^{3+} + H_2O$
2	$[Mn(H_2O)_6]^{4+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_3O^+$ $[MnAc(H_2O)_5]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(H_2O)_4]^{2+} + H_3O^+$
3	$[Mn(H_2O)_6]^{4+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + 4H_3O^+$ $[MnAc(OH)(H_2O)_4]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2Ac^- + H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + H_3O^+$ $[MnAc(H_2O)_5]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + 3H_3O^+$

Ҷадвали 4.9. – Системаи $Mn(II) - Mn(IV) - CH_3COOH - C_2H_5OH$. Механизмҳои имконпазири химиявии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Mn(II)$ дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

№, р/т	Механизмҳои имконпазири реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Mn(II)$
1	$[Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [MnAc(H_2O)_3]^+ + H_2O$
2	$[Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(H_2O)_2]^0 + 2H_3O^+$ $[MnAc(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(H_2O)_2]^0 + 2H_3O^+$
3	$[Mn(H_2O)_4]^{2+} + [Mn(H_2O)_6]^{4+} + 2Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow$ $[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + 4H_3O^+$ $[Mn(H_2O)_4]^{2+} + [MnAc(OH)(H_2O)_4]^{2+} + 2Ac^- + H_2O \leftrightarrow$ $[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + H_3O^+$ $[Mn(H_2O)_4]^{2+} + [MnAc(H_2O)_5]^{3+} + Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow$ $[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+} + 3H_3O^+$

Барои ҳисоби константаҳои ташкилшавии пайвастиҳои координатсионии функсияи оксидонӣ истифода гардидааст [248-250]. Аввал бо ёрии муодилаи (28) қиматҳои функсияи оксидонии таҷрибавии f_n ҳисоб карда мешаванд. Сипас, қиматҳои функсияи оксидонии назариявӣ бо назардошти таркиби комплекси ҳосилшуда мувофиқи муодилаи зерин муайян мегарданд, муодилаи мазкур бо истифода аз барномаи Excel навишта шудааст:

$$f_T^0 = (\text{СУММПРОИЗВ}(h^6 + \beta_{01010} K_1 C_{a1} h^5 + \beta_{01011} K_1 C_{a1} h^4 + 2\beta_{11022} K_1^2 C_{a1}^2 [Mn^{2+}]_p) / (h^6 + \beta_{10010} K_1 C_{a1} h^5 + \beta_{110011} K_1 C_{a1} h^4 + 2\beta_{11022} K_1^2 C_{a1}^2 [Mn^{4+}]_g)) \quad (27)$$

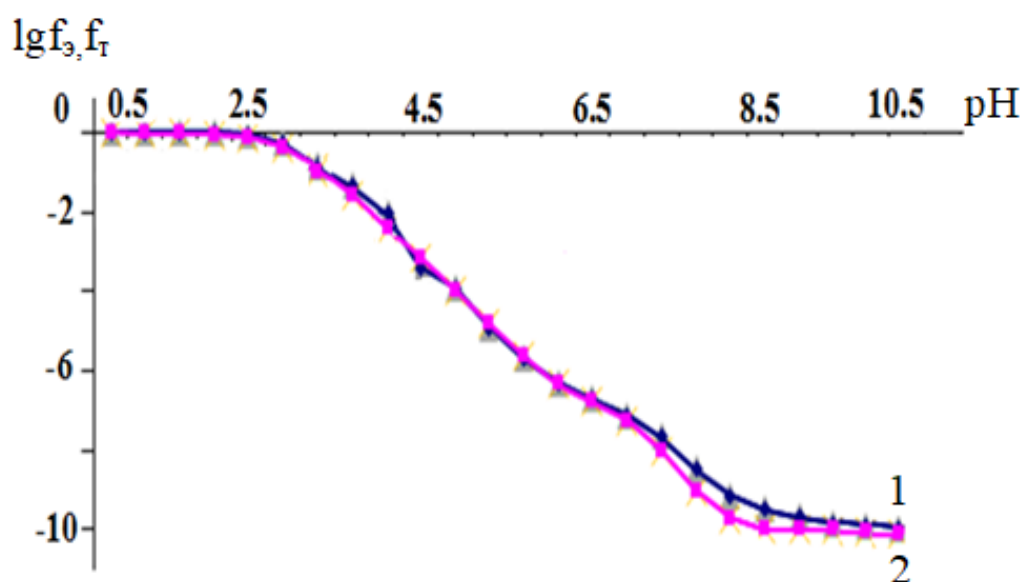
Вобастагии функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ аз рН ё логарифмҳои он сохта мешавад. Нишондодҳои таҷрибавии функсияи зикршуда (f_T) ё логарифмҳои он ($\lg f_T$) бо функсияи оксидонии назариявӣ ё логарифмҳои он ($\lg f_n$) дар аввал ҳисоб гардида, дар ҷадвали 4.10 оварда шудаанд, наздик мешаванд. Қимати аниқи стандартии ҚЭХ (E^0) ба 220 мВ баробар аст.

Ҷадвали 4.10. – Системаи Mn(II)–Mn(IV)–CH₃COOH–C₂H₅OH. Қиматҳои ҚЭХ-и назариявӣ (f_n^0) ва таҷрибавии (f_T^0) функсияи оксидонӣ дар қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

№, р/Т	рН	Е, мВ	f_T	f_n	$\lg f_T$	$\lg f_n$
1	0,5	220	1	9,95E-01	0	-0,002
2	1,0	220	1	9,87E-01	0	-0,006
3	1,5	220	1	9,65E-01	0	-0,015
4	2,0	220	1	9,06E-01	0	-0,04
5	2,5	176	0,85	7,46E-01	-0,07	-0,13
6	3,0	164	0,53	4,24E-01	-0,27	-0,37
7	3,5	130	0,14	1,32E-01	-0,85	-0,88
8	4,0	100	0,04	2,65E-02	-1,35	-1,58
9	4,5	82	0,01	4,46E-03	-2,03	-2,35

Хотимаи ҷадвали 4.10.						
10	5,0	68	4,0E-04	7,01E-04	-3,39	-3,15
11	5,5	42	1,20E-04	1,05E-04	-3,89	-3,98
12	6,0	-18	1,22E-05	1,53E-05	-4,91	-4,82
13	6,5	-24	2,02E-06	2,35E-06	-5,69	-5,63
14	7,0	-32	4,95E-07	4,52E-07	-6,30	-6,34
15	7,5	-40	1,94E-07	1,74E-07	-6,71	-6,76
16	8,0	-48	7,61E-08	5,61E-08	-7,12	-7,25
17	8,5	-56	2,18E-08	1,00E-08	-7,66	-7,99
18	9,0	-70	3,35E-09	1,00E-09	-8,47	-8,99
19	9,5	-82	7,04E-10	2,00E-10	-9,15	-9,69
20	10,0	-92	3,22E-10	1,00E-10	-9,49	-10,0

Бо усули итератсия (наздиқшавии пайдарпай) функцияҳои оксидонӣ (расми 4.8) қиматҳои ададии константаҳои ҳосилшавии комплексҳо муайян карда шуданд. Илова бар ин, порчаҳои хаттии қачхаттаҳо ҳудуди афзалияти комплексҳои ташаккулёфта аз рӯи ҷадвали рН аниқтар муқаррар мекунад.



Расми 4.8. – Системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$. Вобастагии логарифмаҳои таҷрибавӣ (f_T) (қач. 1) ва назариявӣ (f_n) (қач. 2) функцияи оксидонӣ аз рН дар қувваи ионии маҳлул $1,0$; $C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати $298,15$ К.

Константаи устувории комплексхоро чунин меёбанд. Функцияи оксидонии таҷрибавӣ (f_T^0) бо функцияи назариявӣ (f_H^0) пайдарпай наздик карда мешавад. Барои ҳар нуқта бо қиматҳои гуногуни рН $f_{\text{таҷ}}^0$ аз рӯи тағйирёбии қиматҳои ченшудаи ҚЭХ бо ифодаи зерин муайян мегардад:

$$f_m^0 = C_r/C_o \exp(E - E^0) n/v \quad (28)$$

дар ин ҷо: $v=2,303RT/nF$, дар шароити стандартӣ $v=58$ мВ (ҳангоми $n=1$); $n=2$; $v=58:2=29$ мВ; E^0 - бузургии стандартии ҚЭХ; E - бузургии ченшудаи ҚЭХ; \exp - асоси логарифми натуралӣ (\ln); n - шумораи электрононхое, ки дар раванди оксиду барқароршавӣ иштирок мекунад.

Сипас, вобастагии функцияи оксидонии таҷрибавӣ (f_T^0) аз рН бояд сохта шавад. Ин вобастагиро дар шакли логарифмӣ тасвир кардан беҳтар аст. Он гоҳ нуқтаҳои каткунии қатъаттаи вобастагии f_T^0 аз рН хеле аниқ хоҳанд буд. Худи вобастагӣ эътимодноктар ва дақиқтар хоҳад буд.

Баъдан функцияи оксидонии назариявӣ (f_H^0) ҳисоб карда мешавад. Бо истифода аз муодилаи умумии функцияи оксидонии назариявӣ, функцияи назариявии система бо назардошти таркиби пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда ва ҳамаи мувозинатҳои ионии дар система мавҷудбуда ҳисоб карда мешавад:

$$f_T^0 = \frac{C_r}{C_o} \cdot \frac{\left\{ \sum_1^p \sum_0^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_s L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_s L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}} \quad (29)$$

дар ин ҷо: f_H^0 – функцияи оксидонии назариявӣ; C_r – консентратсияи шакли барқароршудаи металл, $[Mn(II)]$; C_o – консентратсияи шакли оксидшудаи металл $[Mn(IV)]$; q ва p – адади атомҳои $Mn(IV)$ ва $Mn(II)$ дар сфераи дохилии комплекс; s – миқдори протонҳо дар лиганд; l – шумораи (умумӣ) лиганд дар сфераи дохилӣ; k – шумораи гурӯҳҳои гидроксилӣ дар сфераи дохилии комплекс; β_{qpslk} – константаи умумии зарраи комплексӣ; G_{qpslk} – консентратсияи комплексҳои полиядроӣ; H – иони гидроген; L –

молекулаи лиганд; n – ионизатсияи зинагии кислотаи поликарбонӣ; M – атоми марказии комплексҳосилкунанда; z – заряди M (L); e – шумораи электронҳое, ки дар раванди оксиду барқароршавӣ иштирок намудаанд.

Бояд қайд кард, ки итератсия (наздиқшавии пайдарпайи функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ) баъди ҳашт-даҳ наздиқкунӣ ба даст оварда мешавад [97, 98, 136, 251]. Одатан, пас аз наздиқкунии максималӣ, ҳисобкунӣҳоро ба анҷом расонидан мумкин аст, зеро ин ба дурустии таркиби муайяни комплекси дар система ташаккулёфта ва қиматҳои ҳисобшудаи константаи ҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад.

Константаҳои ҳосилшавии комплексҳои системаи омӯхташуда дар ҳама қувваҳои ионии маҳлули корӣ қиёсан нишон дода шудаанд (ҷадв. 4.11, 4.12).

Ҷадвали 4.11. – Қиматҳои ададии константаҳои устувории комплексҳои $[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$ ва $[Mn^{IV}AcOH(C_2H_5OH)_4]^{2+}$ аз қувваи ионии маҳлул ва қимати β^0_{qpslk} барои системаи $Mn(IV)-Mn(II)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К.

№, р/т	I, мол/л	$[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$	$[Mn^{IV}AcOH(C_2H_5OH)_4]^{2+}$
1	0,10	5,81±0,06	2,67±0,07
2	0,25	5,69±0,05	2,52±0,03
3	0,50	5,31±0,03	2,39±0,05
4	0,75	5,18±0,07	2,26±0,07
5	1,00	4,88±0,08	2,08±0,04
6	β^0_{qpslk}	5,84	2,70

Ҷадвали 4.12. – Қиматҳои ададии константаҳои устувории комплекси $[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$ аз қувваи ионии маҳлул ва қимати β^0_{qpslk} барои системаи $Mn(IV)-Mn(II)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К.

№, р/т	I, мол/л	$[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$
1	0,10	13,98±0,05
2	0,25	13,86±0,07

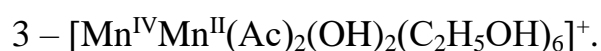
Хотимаи ҷадвали 4.12.		
3	0,50	13,81±0,03
4	0,75	13,76±0,08
5	1,00	13,58±0,04
6	β^0_{qpslk}	14,00

Аз маълумоти ҷадвалҳои 4.11 ва 4.12 дида мешавад, ки устувортарин пайвастиҳои комплекси манган пайвасти гетеровалентии таркибаш $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ мебошад. Константаи устувории он дар фосилаи омӯхташудаи қувваҳои ионии маҳлулҳо аз $13,98 \pm 0,05$ то $13,58 \pm 0,04$ тағйир меёбад.

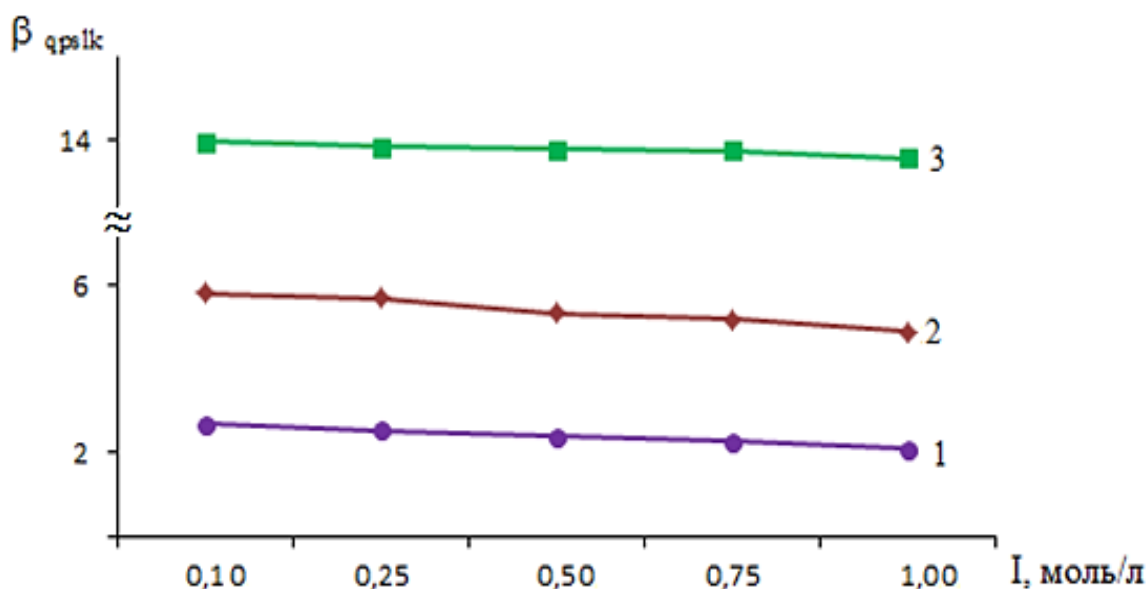
Константаи устувории термодинамикӣ, ки ба воситаи хати гузаронандагӣ аз вобастагҳои қачхаттаи константаи устувории комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул дар сифр (рас. 4.9) (меҳвари координатҳо) (β^0_{qpslk}) ба даст оварда шудааст, ки ба 14,00 баробар аст. Ҳар қадар лигандҳои координатсияшуда зиёд бошанд, ҳамон қадар заррачаи комплекси мустақкамтар мешавад, зеро дар ин маврид эҳтимоли пайдоиши сохторҳои хелатӣ ва устувор бештар аст.

Аз расми 4.9 маълум мешавад, ки вобастагҳои хусусияти ростхатта доранд. Ҳар як комплекси ҳосилшударо дида мебароем.

Қачхаттаҳои бадастомада ба комплексҳо тааллуқ доранд:



Қачхаттаи аввал ба комплекси $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ тааллуқ дошта, он бо муодилаи: $y = -0,388x + 14$; $R^2 = 0,9321$ (30) тасвир карда мешавад (расми 4.9, қач. 1). Муодила дорои қиматҳои ададии коэффитсиентҳо мебошад. Бузургии R нишон медиҳад, ки эҳтимолинокии таҷрибаи зерин 93,21 % -ро ташкил медиҳад.



Расми 4.9. – Вобастагии графикии константаҳои устувории ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(IV) аз қувваи ионии маҳлул барои системаи Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К. Ростхатгаҳо тааллуқ доранд ба комплексҳо:
1 - [Mn^{IV}Ac(C₂H₅OH)₅]³⁺; 2 - [Mn^{IV}AcOH(C₂H₅OH)₄]²⁺
3 - [Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)₂(OH)₂(C₂H₅OH)₆]⁺

Комплекси дуюм [Mn^{IV}AcOH(C₂H₅OH)₄]²⁺ (рас. 4.9, қач. 2). Ин вобастагӣ бо муодилаи $y = -1,0298x + 5,9095$; $R^2 = 0,9819$ (31) навишта мешавад. Аз рӯи бузургии R метавон гуфт, ки ин таҷриба эътимоднокии баланд дошта, ба 98,19 % мувофиқат мекунад. Комплекси сеюм (гетеровалентӣ) - [Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)₂(OH)₂(C₂H₅OH)₆]⁺ мебошад. Ин пайвастиаи комплексӣ бо муодилаи хатти рост $y = -0,6218x + 2,7073$; $R_2 = 0,9901$ (32) тасвир карда мешавад. Эътимоднокии он 99,01 % - ро ташкил медиҳад.

Ҷадвали 4.13. – Муодилаҳои вобастагии константаи устувории комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул барои комплексҳои Mn^{IV}

№, р/т	Муодилаҳо	Саҳеҳият
1	$y = -0,388x + 14$	$R^2 = 0,9321$ (93,21 %)
2	$y = -1,0298x + 5,9095$	$R^2 = 0,9819$ (98,19 %)
3	$y = -0,6218x + 2,7073$	$R^2 = 0,9901$ (99,01 %)

Муодилаҳои овардашуда 30-32, ки вобастагии константаи устувории пайвастиҳои координатсиониро аз қувваи ионии маҳлул нишон медиҳанд, бо ёрии алгоритми ҳисоббарориҳо дар барномаи компютери Excel ҳисоб карда шудааст.

Пайвастиҳои комплекси Mn^{II} -ро дида мебароем, ки қиматҳои ададии константаи устувории комплекси зикршуда аз қувваи ионии маҳлул дар ҷадвалҳои 4.14 ва 4.15 оварда шудаанд.

Ҷадвали 4.14. – Қиматҳои ададии константаҳои устувории комплекси

$[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$ ва $[Mn^{II}AcOH(C_2H_5OH)_2]^0$ аз қувваи ионии маҳлул ва қимати β^0_{qpslk} барои системаи $Mn(IV)$ - $Mn(II)$ - CH_3COOH - C_2H_5OH дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К.

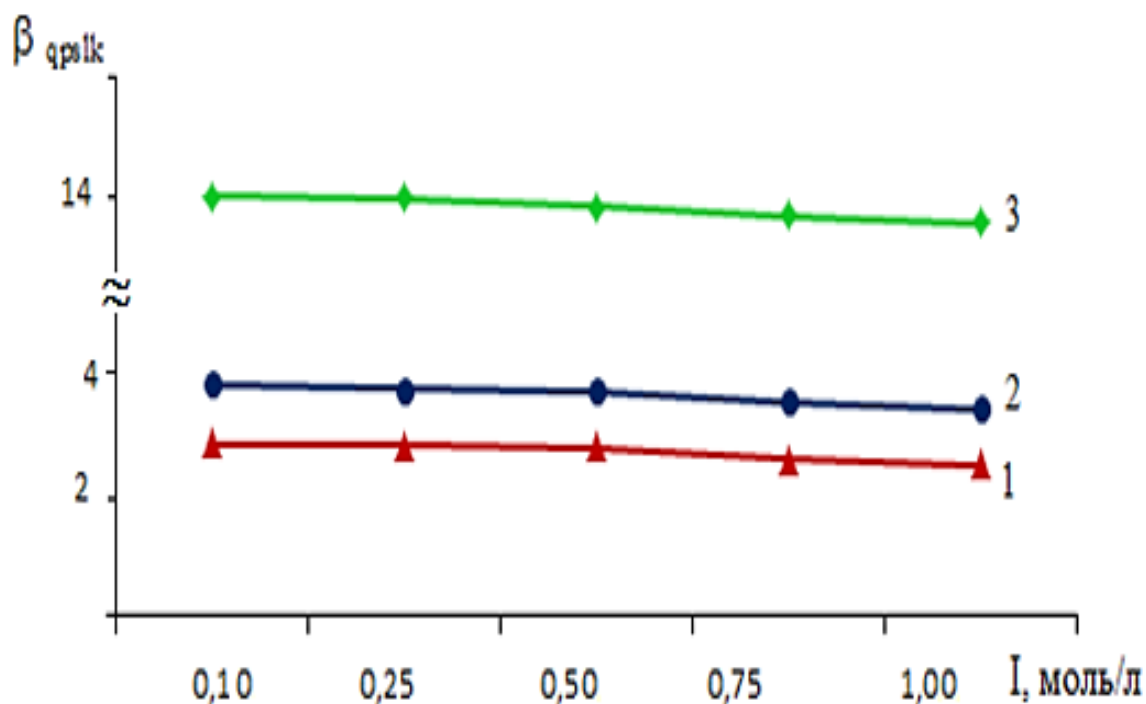
№, p/т	I, мол/л	$[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$	$[Mn^{II}AcOH(C_2H_5OH)_2]^0$
1	0,10	2,91±0,03	3,91±0,04
2	0,25	2,86±0,05	3,83±0,06
3	0,50	2,83±0,08	3,78±0,07
4	0,75	2,64±0,07	3,61±0,03
5	1,00	2,56±0,04	3,48±0,05
6	β^0_{qpslk}	2,94	3,95

Ҷадвали 4.15. – Қиматҳои ададии константаҳои устувории комплекси

$[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(O)_6]^+$ аз қувваи ионии маҳлул ва қимати β^0_{qpslk} барои системаи $Mn(IV)$ - $Mn(II)$ - CH_3COOH - C_2H_5OH - C_2H_5OH дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

№, p/т	I, мол/л	$[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$
1	0,10	14,02±0,07
2	0,25	13,98±0,05
3	0,50	13,84±0,06
4	0,75	13,71±0,04
5	1,00	13,58±0,03
6	β^0_{qpslk}	14,06

Бо гирифтани қиматҳои константаҳои устувории комплексо аз қувваи ионии маҳлулҳои корӣ вобастагӣҳо ба даст оварда шудаанд (рас. 4.10, қач. 1-3). Комплекси якум $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$ зарраи тоза-атсетатӣ ба ҳисоб рафта, бо муодилаи ростхаттаи $y = 0,503 x + 14,088$ $R_2 = 0,9951$ (33) тасвир карда мешавад. Дурустии маълумоти гирифташуда ба 99,51 % баробар аст. Комплекси навбатӣ $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$ буда, муодилаи тасвиркунандаи қачхатта чунин аст: $y = -0,4713 x + 3,9671$ (34) ва эътимоднокии маълумоти гирифташуда ($R_2 = 0,974$) 97,40 % - ро ташкил медиҳад. Комплекси сеюм $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ ба ҳисоб рафта, бо муодилаи $y = -0,4034 x + 2,9698$ (35) ифода карда мешавад. Дурустии таҷриба дар ин ҳолат ба ($R_2 = 0,9447$) 94,47 % баробар аст.



Расми 4.10. – Вобастагии графикаи константаҳои устувории ҳосилшавии комплексоҳои атсетатии Mn(II) аз қувваи ионии маҳлул барои системаи Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH дар C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1·10⁻⁴; C_{HAc} = 1·10⁻³ мол/л; ҳарорати 298,15 К

Ростхаттаҳо тааллуқ доранд ба комплексо:

1 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$; 2 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$;

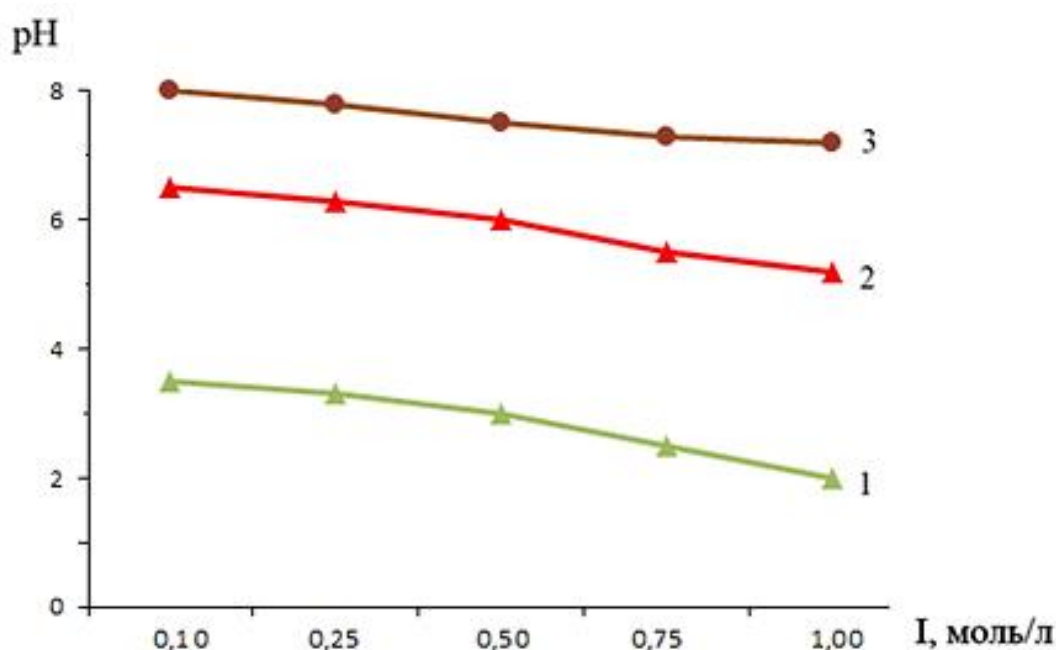
3 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$.

Чадвали 4.16. – Муодилаҳои вобастагии константаи устувории комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул барои комплексҳои Mn^{II}

№, р/т	Муодилаҳо	Саҳеҳият
1	$y = -0,503x + 14,088$	$R^2 = 0,9951$ (99,51 %)
2	$y = -0,4713x + 3,9671$	$R^2 = 0,9740$ (97,40 %)
3	$y = -0,4034x + 2,9698$	$R^2 = 0,9447$ (94,47 %)

Муодилаҳои (33-35), ки вобастагии константаи устувории пайвастиҳои координатсиониро аз қувваи ионии маҳлул тасвир мекунанд, бо ёрии алгоритми ҳисоббарориҳо дар барномаи компютери Excel ҳисоб карда шудааст.

Барои таҳияи шароити оптималии синтези комплексҳои омӯхташуда пеш аз ҳама маълумот дар бораи шароити ташаккул ва афзалияти зарраҳои комплексӣ зарур аст. Аз ин рӯ, таҳқиқотҳои минбаъда ба омӯзиши шароити ҳосилшавӣ ва бартарии комплексҳо бахшида шудааст (рас. 4.11).

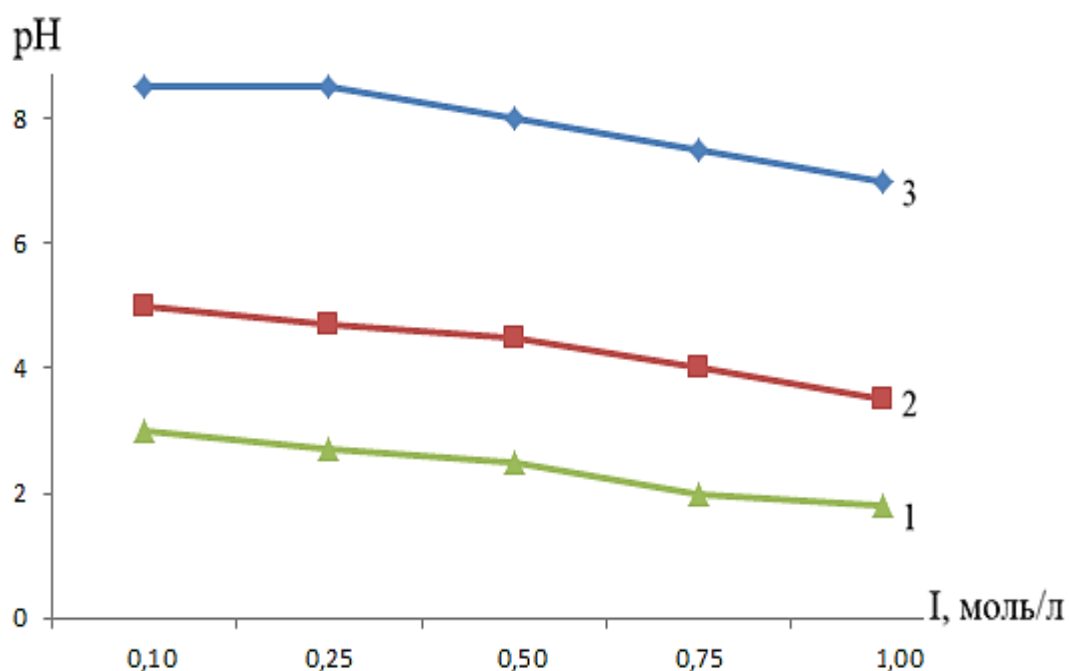


Расми 4.11. – Вобастагии графיקии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии $Mn(IV)$ аз қувваи ионии маҳлул барои системаи $Mn(IV)$ - $Mn(II)$ - CH_3COOH - C_2H_5OH ҳангоми $C_{Mn(IV)} = C_{Mn(II)} = 1.10^{-4}$ ва $C_{HAc} = 1.10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,15 К. Ростхаттаҳо тааллуқ доранд ба комплексҳо: 1 - $[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$; 2 - $[Mn^{IV}AcOH(C_2H_5OH)_4]^{2+}$; 3 - $[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$.

Ҷадвали 4.17. – Муодилаҳои вобастагии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(IV) аз қувваи ионии маҳлул

№, р/т	Муодилаҳо	Саҳеҳият
1	$y = -0,21x + 8,19$ (36)	$R^2 = 0,9757$ (97,57 %)
2	$y = -0,34x + 6,92$ (37)	$R^2 = 0,9797$ (97,97 %)
3	$y = -0,38x + 4$ (38)	$R^2 = 0,9901$ (99,01 %)

Муодилаҳои (36-38), ки вобастагии константаи устувории пайвастиҳои координатсиониро аз қувваи ионии маҳлул тасвир мекунанд, бо ёрии алгоритми ҳисоббарориҳо дар барномаи компютери Excel ҳисоб карда шудааст.



Расми 4.12. – Вобастагии графיקии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(II) аз қувваи ионии маҳлул барои системаи Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH

ҳангоми $C_{Mn(IV)} = C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л,

ҳарорати 298,15 К. Ростхаттаҳо тааллуқ доранд ба комплексҳо:

1 - $[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$; 2 - $[Mn^{II}AcOH(C_2H_5OH)_2]^0$; 3 -

$[Mn^{II}Mn^{IV}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$.

Чадвали 4.18. – Муодилаҳои вобастагии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(II) аз қувваи ионии маҳлул

№, р/т	Муодилаҳо	Саҳеҳият
1	$y = -1,7636x + 8,8171$ (39)	$R^2 = 0,9752$ (97,52 %)
2	$y = -1,6116x + 5,1780$ (40)	$R^2 = 0,9804$ (98,04 %)
3	$y = -1,3415x + 3,0976$ (41)	$R^2 = 0,9787$ (97,87 %)

Муодилаҳои (39-41), ки ёрии алгоритми ҳисоббарориҳо дар барномаи компютери Excel ҳисоб карда мешаванд, вобастагии константаи устувории пайвастиҳои координатсиониро аз қувваи ионии маҳлул тасвир мекунанд (чадв. 4.18).

Ҳамин тариқ, бо истифода аз усули итератсияи функцияҳои оксидонии назариявӣ (f_n) ва таҷрибавӣ (f_T) тақрибан пас аз 9-10 наздиккунии пайдарпай бо эътимоднокии баланд мувофиқати максималии қачхатҳо ба даст оварда шуд. Баъдан барои таркиби комплекси ёфтшуда қиматҳои константаи устувории онҳо ҳисоб карда шуданд.

Қиматҳои ёфтшудаи константаҳои ҳосилшавии комплексҳо барои муайян кардани дараҷаи ҷамъшавии онҳо (ҳиссаи молӣ) истифода шуданд. Онҳо аз рӯи муодилаи $N_i = n_i / \sum n_{ij}$ ҳисоб шуда, дараҷаи ҷамъшавии комплексҳоро бо ёрии ифодаи дар зер овардашуда ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\alpha_{\text{комп.}} = C_{\text{комп.}} / C_{\text{Mn(IV)}} \quad (42)$$

$$\alpha_{\text{Mn(IV)}} = C_{\text{Mn(IV)}} / C_o \quad (43)$$

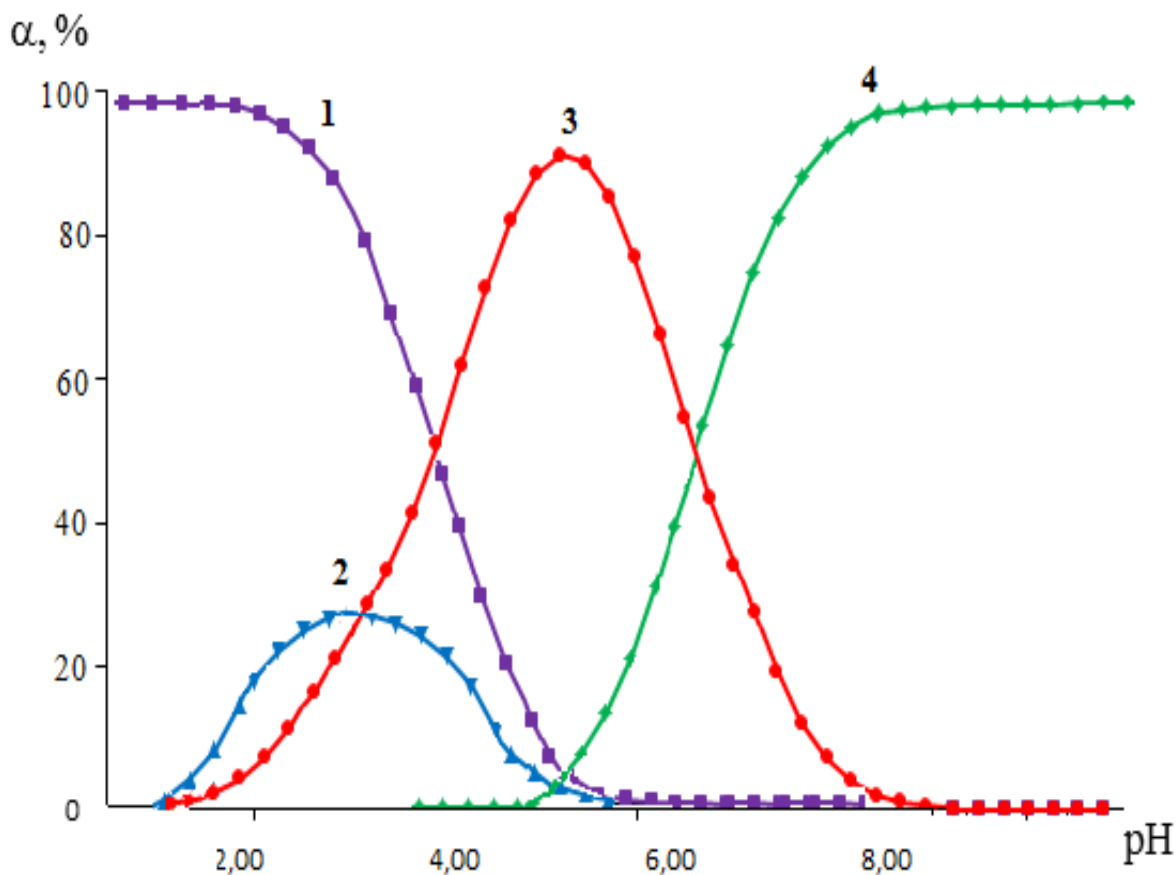
$$\alpha_{\text{комп.}} = \frac{C_{\text{комп.}}}{C_{\text{Mn(II)}}} \quad (44)$$

$$\alpha_{\text{Mn(II)}} = \frac{C_{\text{Mn(II)}}}{C_r} \quad (45)$$

дар ин ҷо: $C_{\text{комп.}}$ - консентратсияи мувозинати комплекс; C_o ва C_r консентратсияи умумии шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи манган; $\alpha_{\text{Mn(IV)}}$ ва $\alpha_{\text{Mn(II)}}$ – дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молӣ) ионҳои манган; Ҳангоми ҳисобкуниҳо натиҷаҳои бадастомада барои сохтани вобастагии дараҷаи

чамъшавӣ (α) аз рН-и муҳит, яъне диаграммаи тақсимшавии комплексо (рас. 6 ва 7) истмфода шудаанд.

Дигар параметрҳои моделии пайвастиҳои комплекси (худуди мавҷудият ва баргарӣ, дараҷаи максималии чамъшавӣ), ки аз рӯи диаграммаҳои тақсимот пайдо шудаанд, дар ҷадвалҳои 4.19 ва 4.20 оварда шудаанд.



Расми 4.13. – Системаи $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вобастагии дараҷаи чамъшавии комплекси Mn(IV) ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{\text{Mn(IV)}} = C_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорати 298,15 К.

Қаҷхаттаҳо тааллуқ доранд ба: 1 - $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+}$;

2- $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$; 3- $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$;

4- $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$.

Тавре ки аз диаграммаи тақсимоти комплекси Mn(IV) дида мешавад, қаҷхаттаи 1 ба комплекси солватии таркиби $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+}$ тааллуқ дорад. Ин зарраи комплекси баъди рН баробари 2,0 вуҷуд дошта, мунтазам то рН-и

тақрибан 6,0 коҳиш меёбад. Ба пайвастаи комплекси $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ қачхаттаи 2 мувофиқат мекунад.

Дараҷаи максималии ҷамъшавии комплекс он қадар зиёд набуда ба 29,9 % баробар аст, ки ба ҳудуди рН тақрибан 3,0 рост меояд. Қачхаттаи 3 ба комплекси таркибаш $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$ тааллуқ дорад, ки миқдори максималии он дар рН=5,0 будан, 93,8 % -ро ташкил медиҳад. Он нисбат ба пайвасти қаблӣ устувории камтар дорад.

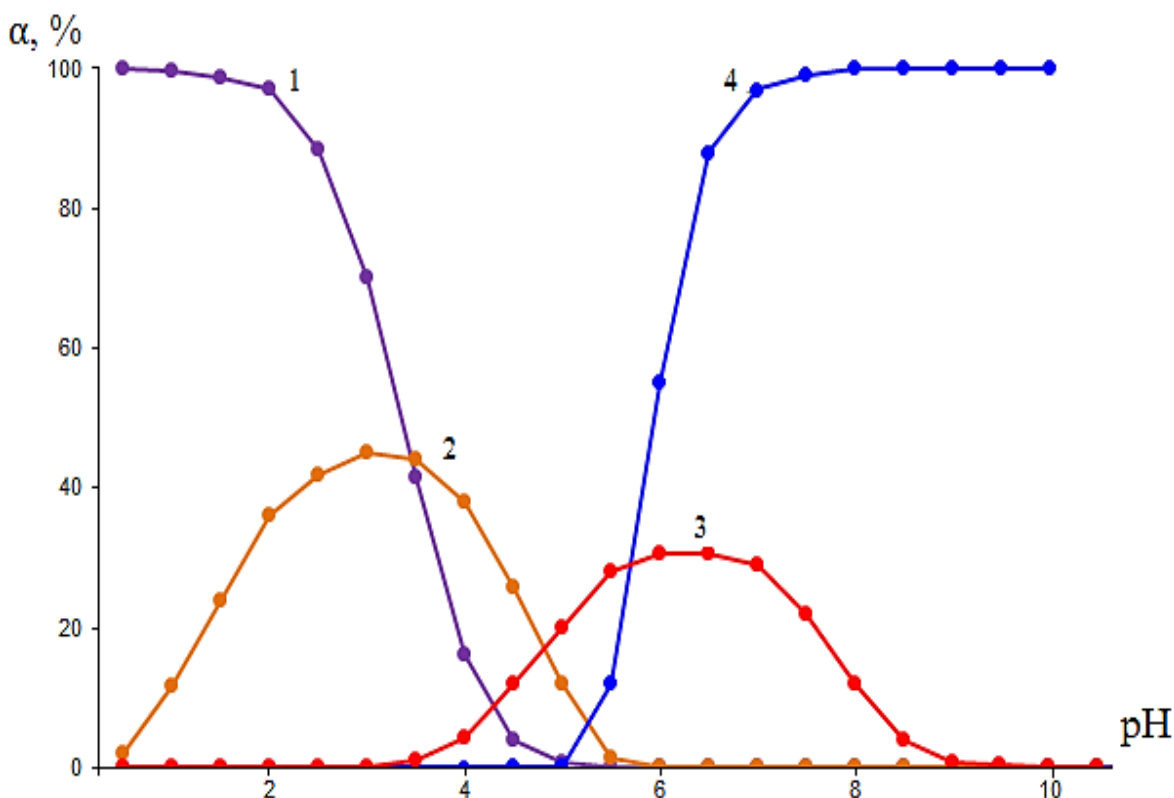
Комплекси охири таркибаш $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ устувории бештар ($\lg 13,58 \pm 0,1$) дошта, дараҷаи максималии ҷамъшавии он дар рН=7,5 ба 100 % баробар аст. Раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди аз 2,0 ва каме зиёдтар аз 10, яъне дар масофаи калон (8 воҳиди рН) сурат мегирад.

Чунин маълумотҳо имкон медиҳанд, ки комплекси охирин бо баромади амалии калон ва хароҷоти камтарин ба даст оварда шавад. Параметрҳои моделии ҳамаи пайвастаҳои комплекси баррасишуда дар ҷадв. 4.19 оварда шудаанд.

Ҷадвали 4.19. – Системаи Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH. Параметрҳои моделии комплексҳои Mn(IV) ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{\text{Mn(IV)}} = C_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,15 К.

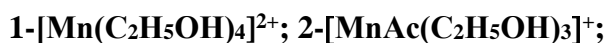
№, р/т	Таркиби комплексҳо	Дараҷаи макс. ташк., α, %	рН	lg констан. ҳосилшавӣ
1	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$	29,90	3,0	4,88±0,02
2	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$	98,30	5,0	2,08±0,01
3	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$	100,00	7,5	13,58±0,1

Барои шакли оксидшудаи манган маълумоти монанд дарёфт гардидааст. Диаграммаи тақсимои пайвастҳои комплексӣ аз рН дар рас. 4.14 оварда шудааст.



Расми 4.14. – Системаи Mn(II)–Mn(IV)–CH₃COOH–C₂H₅OH.

Вобастагии дараҷаи ҷамъшавии комплекси Mn(II) ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(IV)} = C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорати 298,15 К. Қаҷхатгаҳо тааллуқ доранд ба:



Тавре аз диаграммаи тақсимои комплекси Mn(II) дида мешавад, қаҷхаттаи 1 ба комплекси солватии таркиби $[Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+}$ мансуб аст. Он пас аз pH 2,0 вучуд дорад ва мунтазам то pH тақрибан 6,0 қоҳиш меёбад. Вобастагӣ ба мисли зарраҷаи комплекси $[Mn(C_2H_5OH)_6]^{4+}$ аст. Ба пайваستاи комплекси атсетатӣ $[MnAc(C_2H_5OH)_3]^+$ қаҷхаттаи 2 мувофиқат буда, дараҷаи максималии ҷамъшавии он ба 53,8 % баробар аст, ки дар ҳудуди pH 3,0 рост меояд. Ин пайваستاи комплекси нисбат ба ҳамаи зарраҳои дигари Mn(II) устувории камтаринро доро мебошад. Қаҷхаттаи 3 ба комплекси таркибаш $[MnAcOH(C_2H_5OH)_2]^0$ тааллуқ дорад, ки миқдори максималии он дар pH=6,5 будан, 30,65 % мебошад. Он нисбат ба пайваستاи қаблӣ устувортар аст.

Комплекси охирина таркибаш $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ устувори калонтарин ($\lg\beta=13,58\pm 0,1$) дошта, дараҷаи максималии ҷамъшавии он дар $\text{pH}=7,5$ ба 100 % баробар аст. Раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди аз 2,0 ва аз 10 бештар, яъне дар дар масофаи калон (8 воҳиди pH) ба амал меояд. Маълумотҳои зерин имкон медиҳанд, ки комплекси охири хангоми истифодаи амалӣ бо хароҷоти камтарин ба даст оварда шавад.

Чадвали 4.20. – Системаи $\text{Mn}(\text{IV})\text{-Mn}(\text{II})\text{-CH}_3\text{COOH}\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Параметрҳои моделии комплексҳои $\text{Mn}(\text{II})$ хангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{\text{Mn}(\text{IV})} = C_{\text{Mn}(\text{II})} = 1\cdot 10^{-4}$ ва $C_{\text{HAc}}=1\cdot 10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,15 К

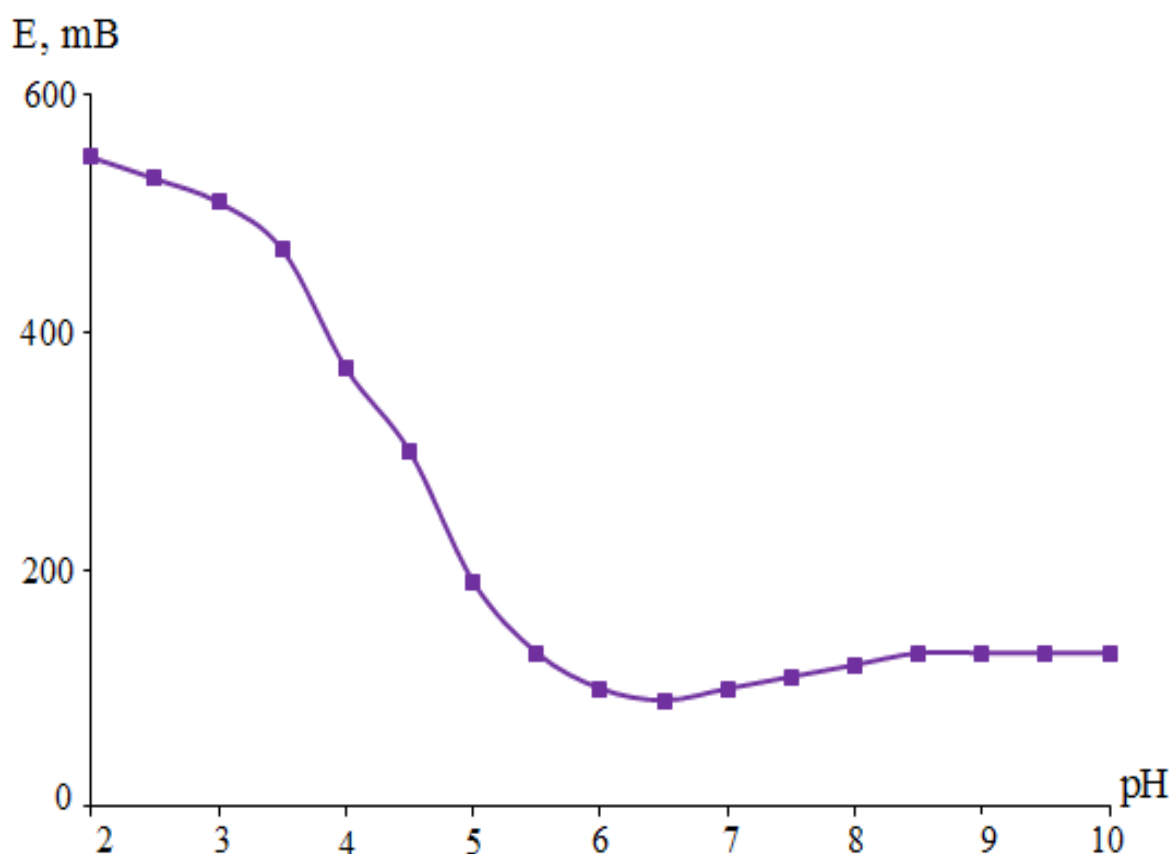
№, р/т	Таркиби комплексҳо	Дараҷаи макс. ташк., α , %	pH	\lg констан. ҳосилшавӣ
1	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$	53,80	3,0	$2,56\pm 0,04$
2	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$	30,65	6,5	$3,48\pm 0,04$
3	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$	100,00	8,5	$13,58\pm 0,01$

Натиҷаҳои вобастагии таҷрибавӣ аз параметрҳои концентратсионӣ, инчунин диаграммаҳои тақсимшавии пайвастаҳои координатсионӣ аз рӯи чадвали pH нишон медиҳанд, ки дар системаи таҳқиқшуда пайдарпай комплексҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи мангани таркиби зериндошта ба даст оварда мешаванд: $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$; $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$; $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$; $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ ва ё $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$. Онҳо на танҳо бо таркиб, балки бо устуворӣ ва ҳудуди васеи pH фарқ мекунад. Аз диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо маълум аст, ки пайвастаи гетеровалентӣ дорои ҳудуди васеи бартарӣ ва дараҷаи максималии ҷамъшавии 100 % мебошад. Ғайр аз ин, ин пайваста аз ҳамаи комплекси дигар бо устувори бештар фарқ мекунад ($\lg\beta = 13,58\pm 0,01$). Чунин параметрҳои моделӣ имкон медиҳанд, ки синтез дар самти комплекси

гетеровалентӣ ба осонӣ ва бо баромади амалии маҳсулоти ниҳой амалӣ карда шавад.

4.2. Таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи гетеровалентӣ ва гетероядроии системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O

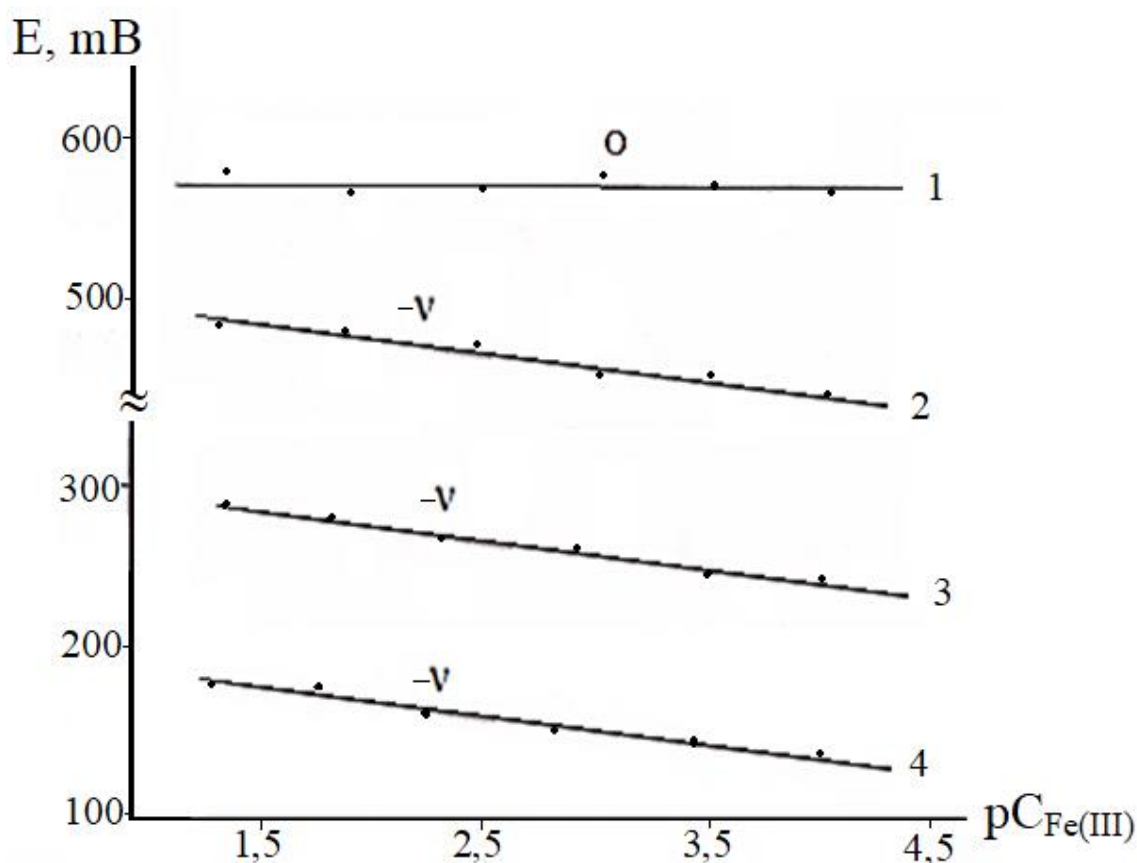
Барои коркарди модели равандҳои ҳосилшавии комплексҳои оҳани(II)-оҳани(III) дар ҳолати мавҷудияти кобалти(II) дар маҳлули таҷрибавӣ ва ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии он 1,0 мол/л бо ёрии усули потенциали оксидонӣ [252] қачхатгаҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ (E, mV)-и система аз рН (рас. 4.15), нишондиҳандаҳои консентратсияи оҳани шакли оксидшуда ($pC_{Fe(III)}$) (рас. 4.16), шакли барқароршуда ($pC_{Fe(II)}$) (рас. 4.17), кобалти дувалента ($pC_{Co(II)}$) (рас. 4.18) ва лиганди-глитсин ($pC_{глитс.}$) (рас. 4.19) шароити консентратсияҳои гуногуни компонентҳо муайян гашт.



Расми 4.15. – Вобастагии ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз рН дар ҳарорати 298,15 К, I=1,0; $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1\cdot 10^{-3}$ ва $C_{HGly}=1\cdot 10^{-2}$ мол/л.

Ин расм нишон медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди рН зиёд аз 0,5 то 10 ба амал меояд. ҚЭХ система зина бо зина кам шуда, комплексҳои таркибашон гуногун ҳосил мешаванд. Муайян гаштааст, ки дар вақти иштирок надоштани кобалт дар комплексҳосилшавӣ раванд дар қиматҳои баланди рН ба вуҷуд меояд (рас. 4.15, қачхат. 1), пастшавии ҚЭХ (ҳосилшавии комплексҳои Fe(III)) то қиматҳои 100 мВ мушоҳида мешавад. Вақти иштироки кобалт (рас. 4.15, қачхат. 2) комплексҳосилшавии раванд дар қиматҳои пастии рН ва ҚЭХ мушоҳида мегардад.

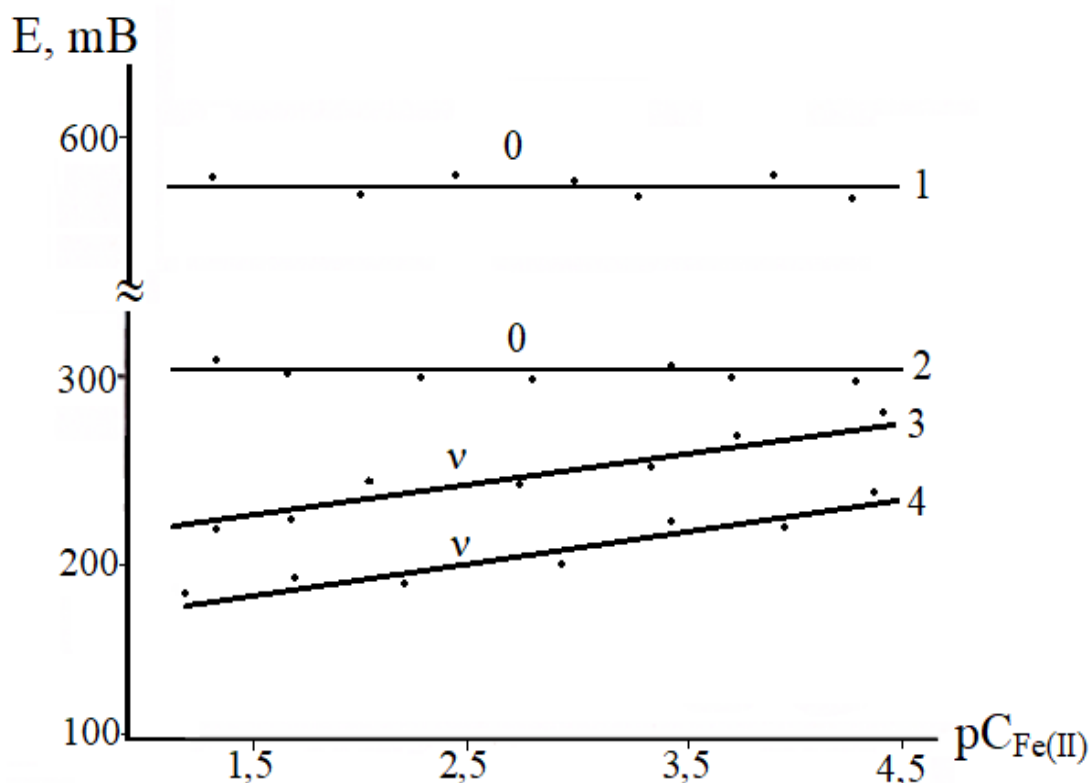
Ядроии комплексҳо нисбат ба се- ва дувалентаи оҳан аз тангенсӣ кунҷи қачхатҳои вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Fe(III)}$ (рас. 4.16) ва $pC_{Fe(II)}$ (рас. 4.17) муайян мешаванд.



Расми 4.16. – Вобастагии ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)- Co(II)-Gly-H₂O аз $pC_{Fe(III)}$ ҳангоми 298,15 К; $I = 0,25$ мол/л; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{Gly} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

Вобастагиҳо тааллуқ доранд ба рН: 1 - 2,0; 2 - 4,0; 3- 6,0; 4- 8,0.

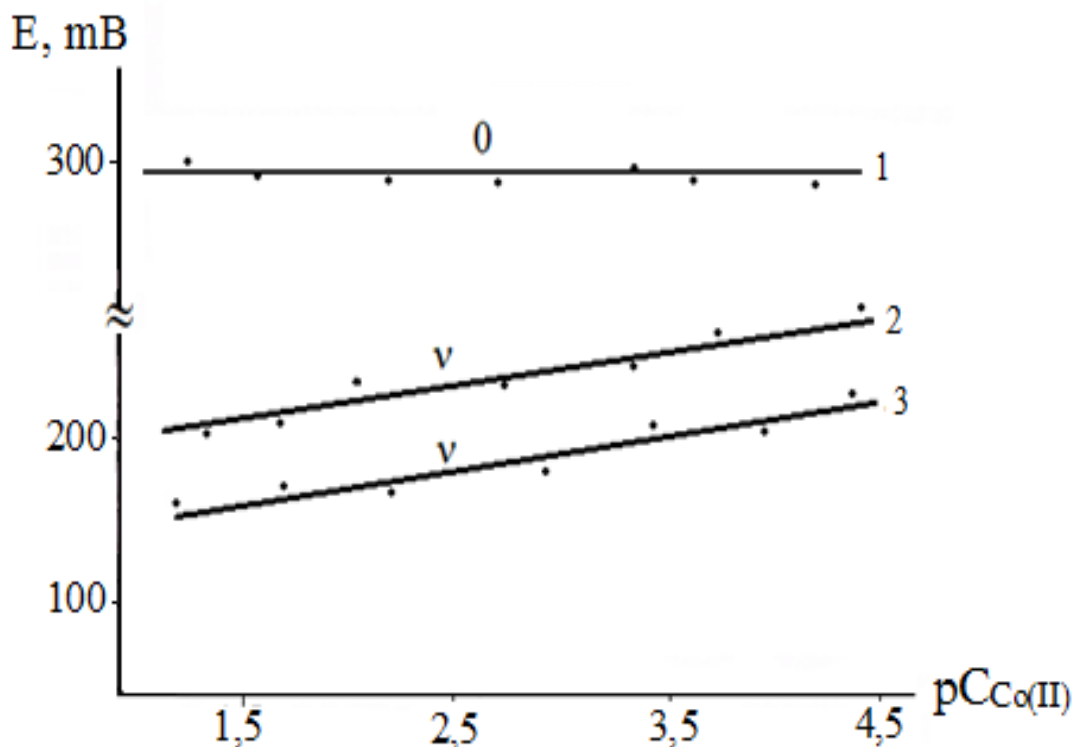
Чӣ тавре, ки аз расми овардашуда маълум мегардад, дар $pH=2,0$ қитъаи ростхаттаҳо ба 0 баробар мебошанд, яъне ҳосилшавии комплексҳо дар система ҷой надорад. Бо афзудани pH қитъаҳои вобастагӣҳои таҷрибавӣ ба ν баробар мешаванд. Ин ҳосилшудани комплексҳои моноядроии $Fe(III)$ дар қиматҳои pH -ҳои санҷида шаҳодат медиҳад. Инак, қитъаҳои муайяншуда ба 0 ва ν баробаранд. Онҳо барои тартиб додани моделҳои равандҳои комплексҳосилшавӣ истифода мешаванд.



Расми 4.17. – Вобастагӣҳои ҚЭХ-и системаи $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ аз $pC_{Fe(II)}$ хангоми $298,15 K$; $I = 0,25$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.
Вобастагӣҳо тааллуқ доранд ба pH : 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0. 4 - 9,0

Қитъаҳои вобастагӣҳои ҚЭХ аз $pC_{Fe(II)}$ дар pH оз 0,5 то 4,5 ба 0 баробаранд. Ин шаҳодати он мебошад, ки дар ҳудуди зерини pH комплексҳосилшавии $Fe(II)$ вучуд надорад. Бо зиёд гаштани қитъа то қимати ν , мувофиқи назарияи тариқайи потенциали оксидонӣ, шояди ҳосилшавии комплексҳои моноядроии $Fe(II)$ мебошад.

Барои муайян кардани миқдори атомҳои кобалт дар комплекс таҳлили қитъаҳои вобастагии ҚЭҲ аз $pC_{Co(II)}$ (рас. 4.18) лозим аст. Дар ҳудуди рН аз 4,5 то 9,0 қитъаҳо баробар аст ба v , ин бошад дар бораи ҳосилшавии комплексҳо бо як атоми кобалт шаҳодат медиҳад.

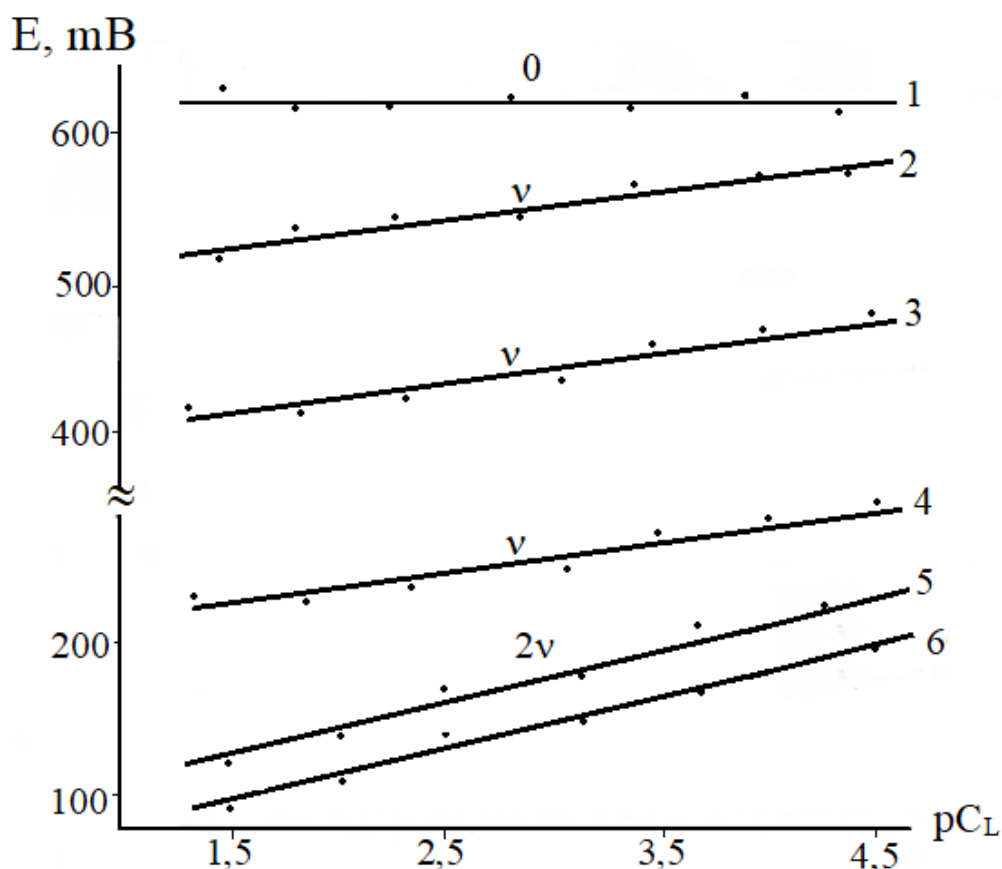


Расми 4.18. – Вобастагии ҚЭҲ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз $C_{Co(II)}$ ҳангоми 298,15 K; $I = 0,25$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{HGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

Вобастагии тааллуқ доранд ба рН:

1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0. 4 - 9,0

Таҳлили қитъаҳои вобастагии ҚЭҲ аз pC_{HGly} муайян намудани миқдори лигандҳои координатсияшударо бо атомҳои металлҳо имконият дод (рас. 5). Дар муҳити бештари кислотагӣ раванди комплексҳосилшавӣ вучуд надорад, аз ин хотир қитъаи ростхаттаҳо ба 0 баробаранд.



Расми 4.19. – Вобастагии ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз pC_{HGly} дар харорати 298,15 К; I = 0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly} =1·10⁻² мол/л. Вобастагиҳо тааллуқ доранд ба рН: 1 – 2,0; 2 – 5,0; 3 – 6,0; 4 – 7,0; 5 – 8,0; 6 – 9,5.

Қитъаҳои ҳамаи вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭХ система аз параметрҳои концентратсионӣ барои тартиб додани модели риёзии мувозинатҳои химиявие, ки дар система вуҷуд доранд, истифода гаштаанд (ҷадв. 4.21). Модел аз сутунҷаи намудҳои вобастагиҳо бо қиматҳои қитъаҳо иборат аст. Баъд аз ин дар асоси ин модел модели химиявии система тартиб дода мешавад (ҷадв. 4.22).

Моделҳои химиявӣ, матриса низ мебошад, он аз сутунҷаҳои ҳамаи зарраҳои базисӣ иборат буда, барои осон гаштани барномасозӣ бо ҳарфҳои алоҳида ишора мешаванд. Боз як сутунҷа барои рақамҳои тартибии вариантҳои зарраҳои базисӣ як сутунҷа барои таркиби комплексҳои ҳосилшуда лозиманд. Модел бояд аз ҳамаи зарраҳои базисии системае, байни якдигар боҳамтаъсиркунӣ доранд иборат бошад. Ғайр аз ин ба вуҷуд омадани

бандҳои донору-аксепторию банди заифи гидрогениро ба назар гирифта бошад. Бо аминокислотаҳо, аз он ҷумла бо глитсин комплексиҳои хелатӣ ҳосил мешаванд.

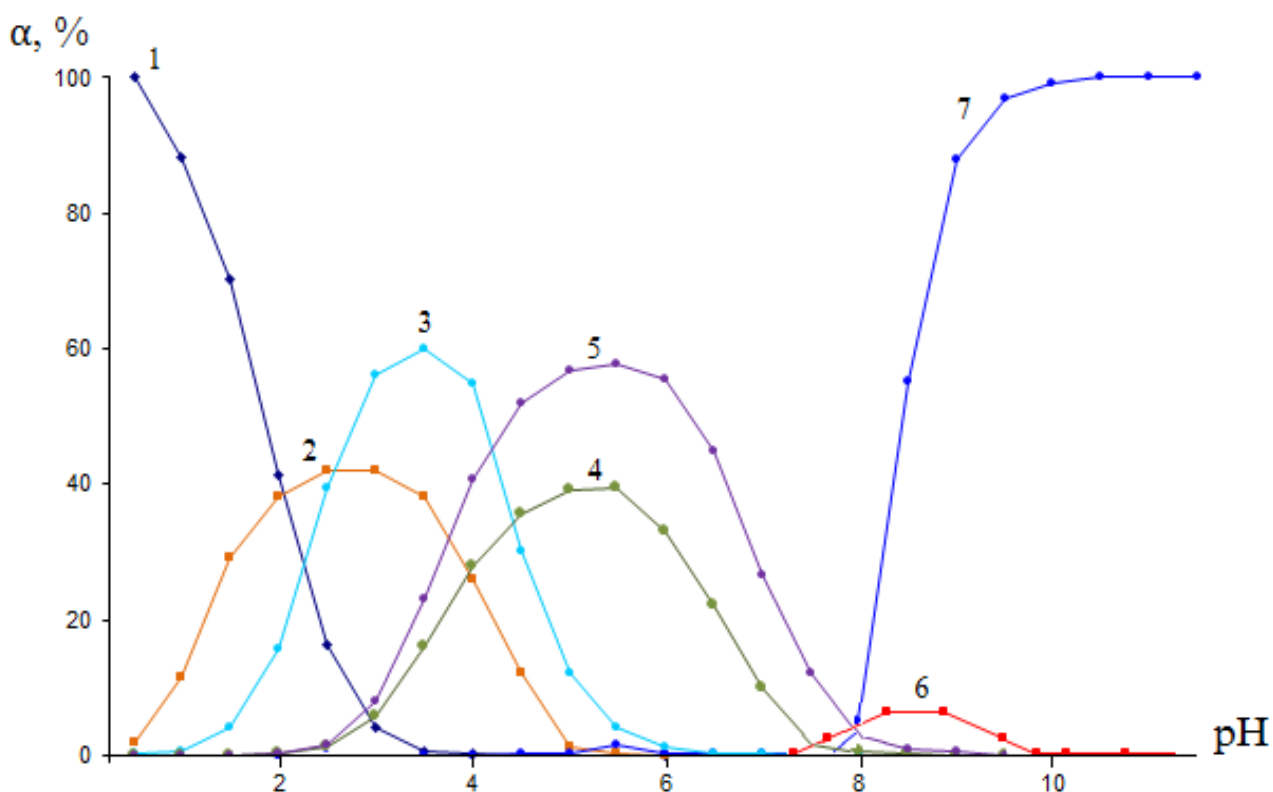
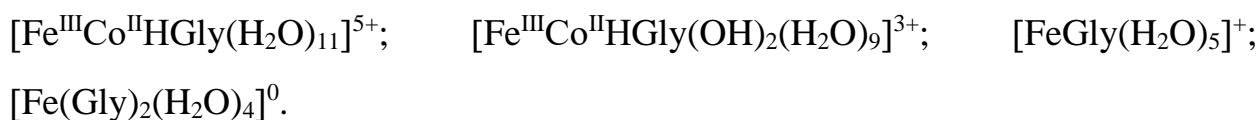
Ҷадвали 4.21. – Матритсаи риёзии системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар ҳарорати 298,15 К; I = 1,0; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л

№, р/т	Қитъаҳои вобастагии ҚЭХ аз параметрҳои концентратсионӣ					Таркиби комплексиҳо
	pH	pC _{Fe³⁺}	pC _{Fe²⁺}	pC _{Co²⁺}	pC _{HGly}	
1	-v	-v	-	-	v	[FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺
2	-v	-v	-	-	v	[FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺
3	-2v	-v	-	v	v	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺
4	-2v	-v	v	v	v	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺
5	-v	-	v	-	v	[FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺
6	-v	-	v	-	2v	[Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰

Ҷадвали 4.22. – Модели химиявии системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O ҳангоми T=298,15 К; I = 0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л

№, р/т	Зарраҳои базисии система						Таркиби комплексиҳо
	g	p	b	s	l	k	
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	H	Gly ⁻	OH ⁻	
1	1	0	0	1	1	0	[FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺
2	1	0	0	1	1	1	[FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺
3	1	0	1	1	1	0	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺
4	1	0	1	1	1	2	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺
5	0	1	0	0	1	0	[FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺
6	0	1	0	0	2	0	[Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰

Модели тартибдошуда нишон медиҳад, ки дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)- Gly-H₂O дар шароити таҷрибаҳои гузаронида ҳамагӣ 6 комплекс ҳосил мешаванд: [FeHGly(H₂O)₅]³⁺; [FeHGlyOH(H₂O)₄]²⁺;



Расми 4.20. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз pH ҳангоми T=298,15 K; I=0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л. Качхатҳо ба комплексҳои таркибашон зерин тааллуқ доранд: 1 - [Fe(H₂O)₆]³⁺; 2 - [FeHGly(H₂O)₅]³⁺; 3 - [FeHGlyOH(H₂O)₄]²⁺; 4 - [Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺; 5 - [Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺; 6 - [FeGly(H₂O)₅]⁺; 7 - [Fe(Gly)₂(H₂O)₄]⁰.

Оҳан дар мавҷудияти кобалт дар системаи омӯхташаванда танҳо комплексҳои ҳолати севалента ҳосил мекунад. Таркиби онҳо чунин мебошанд: [Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺ ва (комплексҳои гидроксиглисинатии гетероядрой) [Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺. Зарраҳои комплекси гетероядрой дар қиматҳои пастии pH ҳосил мешаванд, яъне ҳудуди ҳосилшавии онҳо ба тарафи бештар кислотагӣ майл мекунад.

Чадвали 4.23. – Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O ҳангоми T=298,15 K; I=0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л

№, р/т	Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β _{гpbslk}	Дараҷаи максим. ҷамъшавӣ, %	pH муҳит
1	[FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺	1,84±0,04	40,2	2,8
2	[FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺	4,94±0,03	60,0	3,6
3	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺	6,72±0,04	40,2	5,5
4	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺	9,24±0,02	58,5	5,7
5	[FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺	0,86±0,04	10,0	8,8
6	[Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰	4,32±0,03	100,0	10,0

Моделҳои химиявӣ як бартарӣ доранд, дар асоси онҳо тартиб додани барномаҳои компютерие, ки бо ёрии онҳо зуд параметрҳои термодинамикӣ ва модели (константаи ҳосилшавии комплексҳо, дараҷаи максималии ҷамъшавӣ ва ҳудуди афзалияти комплексҳо ва ҳам ҳама гуна тасвири графикаро)-ро ҳисоб кардан мумкин аст.

Чадвали 4.24. – Механизми ҳосилшавии комплексҳои оҳани(II), (III) ва кобалти(II) бо глицин (Gly) дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O ҳангоми T=298,15 K; I=0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л

№	Механизмҳои ҳосилшавии комплексҳо
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] ↔ [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + H ₂ O
2	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] + H ₂ O ↔ [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + H ₃ O ⁺ [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + H ₂ O ↔ [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + H ₃ O ⁺
3	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₃ O ⁺ ↔ Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O

4	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{HGly}]^{\pm} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$
5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O}$
6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + [\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + \text{H}_2\text{O}$

Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ, агар кисмҳои алоҳидаи муодилаҳои ростхаттаҳои тақрибавиро Чаъмбаст намоем, муодилаи умумии потенциали оксидониро ба даст овардан мумкин аст. Ин муодила ҳамаи константаҳои ҳосилшавии комплексҳо ва консертатсияҳои мувозинатии металлҳоро дар бар мегирад (муод.46).

$$\varphi = \varphi^0 + v/e \lg C_o / C_r + v/e \lg \sum_{1}^q \sum_{0}^p \sum_{0}^s \sum_{0}^l \sum_{0}^k pq \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} / e \lg \sum_{0}^q \sum_{1}^p \sum_{0}^s \sum_{0}^l \sum_{0}^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \quad (46),$$

дар ин ҷо: C_r – консертатсияи шакли барқароршудаи оҳан (Fe^{II}); C_o – консертатсияи шакли оксидшудаи оҳан (Fe^{III}); q ва p – миқдори атомҳои Fe^{III} ва Fe^{II} дар сфераи дохилии координатсионии комплекс, мутаносибан; $[\text{Co}^{2+}]$ – консертатсияи гетероионӣ; s – миқдори протонҳо дар молекулаи лиганд; l – миқдори умумии лиганд дар сфераи дохилии координатсионӣ; k – миқдори гурӯҳҳои гидроксил дар сфераи дохилии координатсионии комплекс мебошад.

БОБИ 5. ИСТИФОДАИ УСУЛҲОИ ТАҲҚИҚ ВА ПАЙВАСТИ КОМПЛЕКСИИ РУҲ БА НАШЪУНАМОИ ГАНДУМ

5.1. Муайян намудани константаи ионнокшавии кислотаи атсетат

Мувофиқи назарияи Аррениус-Оствалд, кислота як моддаи электрикии бетараф буда, ҳангоми дар об ҳал шудан, барои ҳосил шудани иони гидроген H^+ ҷудо мешавад ва асос моддае мебошад, ки аз худ иони OH^- ҷудо мекунад. Аммо, ин мафҳумҳо барои бисёр маҳлулҳои обӣ ва ғайриобӣ татбиқнашаванда буданд. Масалан, дар маҳлулҳои бензолии HCl , ҳеҷ ион, аз ҷумла ионҳои гидроген, муайян карда нашуд.

Бо вучуди ин, металлҳо дар ин маҳлул бо ҷудо шудани гази гидроген ҳал шуданд, нишондиҳандаҳои кислота-асос ранги худро тағйир доданд, ҳамон тавре ки онҳо таҳти таъсири кислотаҳо мешаванд ва ғайра. Ҳамин тариқ, сарфи назар аз набудани ионҳои гидроген, маҳлулҳо хосиятҳои кислотай нишон доданд. Камбудии назарияи Аррениус-Оствалд ҳангоми татбиқ ба маҳлулҳои обии баъзе пайвастиҳо низ зоҳир шуданд.

Масалан, намакҳои кислотаҳои заиф хосиятҳои асосҳоро дар маҳлулҳои обӣ (Na_2CO_3 , KCN , Na_3PO_4) нишон медоданд, дар ҳоле ки намакҳои туршии кислотаҳои бисёрасосӣ аксар вақт ҳамчун кислотаҳо амал мекарданд (NaH_2PO_4 , $KHSO_4$).

Назарияи умумии кислотаҳо ва асосҳо назарияи протолитикии Брэнстед-Лоури (1923) буд. Дар ин назария, протон катион ҳисобида мешавад, ки ягон электрон надорад. Дар натиҷа, он майдони баланди электрикӣ дорад ва аз ин рӯ, алоҳида вучуд надорад, балки танҳо ҳамчун ҳалватҳо вучуд дорад. Дар назарияи протолитикӣ, кислотаҳо моддаҳои мебошанд, ки қодиранд протонро ба моддаи дигар диҳанд ва асосҳо моддаҳои мебошанд, ки қодиранд протонро қабул кунанд. Ҳамин тариқ, кислотаҳо донорҳои протон ҳисобида мешаванд. Асосҳо қабулкунандагони протон мебошанд. Бо ин таъриф, доираи моддаҳои, ки кислотаҳо ва асосҳо номида мешаванд, ба таври назаррас густариш ёфтааст.

Мафҳумҳои "кислота" ва "асос" дар химияи назариявӣ ва дар химияи амалӣ ба таври васеъ истифода мешаванд. Хусусиятҳои кислотагӣ ва асосӣ доштани моддаҳои химиявӣ дар ҳаёт нақши муҳим доранд. Якчанд назарияҳо барои тавсифи равандҳои кислотагӣ-асосии моддаҳои химиявӣ вучуд дорад. Назарияи протолӣ тавсифи ҳамаҷонибаи миқдории реаксияҳои кислотагӣ-асосии моддаҳоро таъмин мекунад. Мувофиқи ин назария, реаксияҳои кислотагӣ-асосӣ бо интиқоли протон ҳамроҳ мешаванд. Назарияи протолитӣ асосан барои тавсифи реаксияҳои истифода мешавад, ки тағирёбии хосиятҳои кислотагӣ-асосии маводҳоро дар бар мегиранд. Мувофиқи назарияи протолитӣ, кислота молекула ё ионе аст, ки донори протон аст ва асос молекула ё ионе аст, ки қабулкунандаи протон аст мебошад. Молекула ва ионе (ё ду ионе), ки аз ҷиҳати таркиб бо як протон фарқ мекунанд, ҷуфти пайванди кислотагӣ-асосӣ номида мешаванд. Маҳлулҳои обии кислотаҳо ва асосҳо ҳамеша ду ҷуфти пайванд доранд, ки яке аз онҳо аз ҷониби ҳалкунанда ташкил карда мешавад. Мувозирате, ки дар маҳлулҳо байни кислотаҳо ва асосҳои пайванди онҳо муқаррар шудааст, протолитӣ номида мешавад. Мафҳумҳои «кислота» ва «асос» нисбӣ мебошанд, зеро як объектҳо нисбат ба маводи дигари дар ҳолати мувозиратии худ буда, метавонанд ҳам хосиятҳои кислотагӣ ва ҳам хосиятҳои асосиро нишон диҳанд.

Кислотаи атсетат кислотаи сусти аст ва дар об ба чунин ионҳо ҷудо мешавад: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Константаи ионнокшавиаш (K_a) чунин ҳисоб карда мешавад:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Барои муайян кардани консентратсияи ионҳои гидроген ($[\text{H}^+]$) дар маҳлули кислотаи атсетат бо ёрии асбоби рН-метр таҳқиққот гузаронида шуд. Якчанд маҳлули кислотаи атсетатро бо консентратсияҳои молярии 0,1; 0,05 ва 0,001 мол/л омода намудем. Баъдан асбоби рН-метрро бо ёрии маҳлулҳои буферӣ калибровка кардем. рН-и ҳар як маҳлулро бо ёрии асбоби рН-метр чен намудем. Қиматҳои рН-ро барои ҳар як консентратсия сабт

кардем. Бо ёрии муодилаҳои зерин ҳисобкунӣҳо анҷом додем. $[H^+] = 10^{-pH}$. Тибқи муодилаи реаксия $[H^+] = [CH_3COO^-]$ баробар аст, бинобар ин $[CH_3COOH] = C_a - [H^+]$ баробар мешавад, дар ин ҷо: C_a -концентрацияи аввала ва ё умумии кислотаи ацетат аст. Формулаи болои намуди зеринро мегирад:

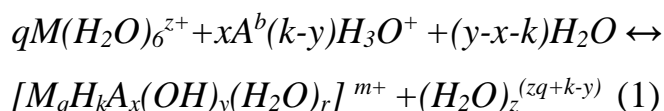
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]}$$

Аз сабаби он ки кислотаи ацетат заиф аст ва $[H^+]$ нисбат ба C_a хеле хурд аст, формуларо метавон содда кард, чунин навишт: $K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C_a}$. Баъдан аз рӯи муодилаи мазкур қимати K_a -ро барои ҳамаи намунаҳо ҳисоб карда, миёнаи арифметикии онҳоро пайдо кардем, ки дар натиҷа ба $1,75 \cdot 10^{-5}$ баробар шуд. Барои ёфтани pK_a бошад, муодилаи зеринро истифода намудем: $pK_a = -\log K_a$. Қимати pK_a баъди гирифтани логарифма ба 4,75 баробар шуд. Яъне ба мо маълум гардид, ки константаи ионнокшавии кислотаи ацетат дар ҳарорати $25^\circ C$ ба $1,75 \cdot 10^{-5}$ ва pK_a -аш ба 4,75 баробар аст. Ҳамаи ҳисоббаробариҳо дар компютер бо ёрии барномаи Excel гузаронида шудааст.

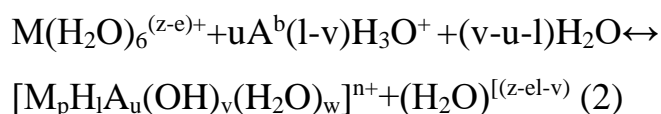
5.2. Асосҳои усули таҳқиқи потенциали оксидонӣ

Усули потенциали оксидкунӣ усули хеле ҳассос, оддӣ, мусоид ва дар гузаронидани таҷрибаҳо қулай аст. Барои таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионӣ дар маҳлулҳои системаҳои оксиду барқароршавӣ, яъне системаи окс-ред истифода мешавад. Бори аввал усули мазкурро дар солҳои панҷоҳуми асри XX Кларк барои ченкунии потенциали оксидшавии мувозинати протолитӣ дар полимерҳои редокс истифода бурд [311]. Баъдтар ин усул аз ҷониби академик Б. П. Никольский бо гурӯҳи шогирдонаш: Захарьевский М. С., Пендин А. А., Пальчевский В. В., Якубов Ҳ.М. васеъ рушд дода шуд. Усули потенциали оксидкунӣ пурра барои омӯзиши комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳои системаҳои оксиду барқароршавӣ истифода мешавад [311-316]. Аз аввалинҳо шуда натиҷаҳои

мушаххас оид ба истифодаи усули мазкур дар раванди комплексҳосилшавии ионҳои оҳан бо кислотаҳои алифатӣ дар корҳои Перрен Д.Д. [316] пайдо шудааст. Дар раванди таҳқиқ ва ҷенкуниҳои таҷрибавӣ дар системаи окс-ред асосан электродҳои платинагӣ (иридигӣ), шишагин ва ҳамчун электроди муқоисавӣ электроди каломелӣ (хлорнуқрагӣ) барои ҷенкуниҳо истифода мешаванд. Принсипи истифодаи усули потенциали оксидониро дар маҳлулҳои системаҳои оксиду-барқароршавӣ ҳангоми ҳосилшавии пайвастиҳои гуногуни координатсионӣ аз рӯйи таркиб дида мебароем. Фарз мекунем, ки дар маҳлули обии кислотаи НВА системаи оксиду-барқароршаванда мавҷуд аст, ки аз катионҳои металл дар дараҷаҳои гуногуни оксидшавӣ иборат аст. Реаксияи комплексҳосилшавӣ барои шакли оксидшудаи металл, бо назардошти раванди гидролиз дар ҳолати умумӣ чунин намуд дорад:



дар ин ҷо: q-шумораи атомҳои шакли оксидшуда (ядрои пайвасти комплексӣ)-и металл, k-шумораи гурӯҳҳои протонишуда дар комплекс, x-шумораи гурӯҳҳои A^b дар комплекс, y-шумораи гурӯҳҳои гидроксидии комплекс, r-шумораи молекулаҳои ассотсиатсияшудаи об, m-заряди пайвасти координатсионии шакли оксидшудаи металл. Барои шакли барқароршудаи металл муодила намуди зеринро мегирад:



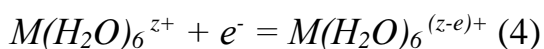
дар ин ҷо: p-шумораи атомҳои шакли барқароршудаи металл (ядрои пайвасти комплексӣ), l-шумораи гурӯҳҳои протонишуда дар комплекс, u-шумораи лигандҳои ба металл пайваستшуда A , v-шумораи гурӯҳҳои пайвастшудаи гидроксидӣ, w-шумораи молекулаҳои ассотсиатсияшудаи об, n-заряди пайвасти комплексии шакли барқароршудаи металл.

Мувофиқи назарияи усули оксредметрия, таркиби комплексҳо ҳангоми таҳлили якҷояи вобастагҳои назариявӣ ва таҷрибавии потенциали

оксидкунӣ аз яке аз тағйирёбандаҳои концентратсионӣ муқаррар карда мешавад: pH , pC_{HL} , pC_o , pC_r , $p(C_o=C_r)$. Тағйирёбандаҳои пешниҳодшуда нишондиҳандаҳои логарифми баръакси концентратсияи ионҳои гидроген, концентратсияи умумии кислота, шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи металл, омехтаи эквимолярии шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи металл, мутаносибан мебошанд. Фаъолияти об барои маҳлулҳои иловашудаи система андозаи доимӣ аст ва ба як баробару қабул карда мешавад. Бузургҳои r , m , u , n бо дигарҳо бо таносуби зерин алоқаманданд:

$$r = 6q - 2x - y; m = (n +) q - x - y; w = 6p - u - v; n = 2p - u - v \quad (3)$$

Мувозинати байни ионҳои металлҳо дар маҳлулҳои обӣ бо чунин ифода навишта мешавад:



Потенсиали оксидшавии системаи мувозинатӣ бо муодилаи Нернст ҳисоб карда мешавад:

$$\varphi = \varphi^0 + 2,303RT / F \cdot \lg C_o / C_r \quad (5)$$

Барои маҳлулҳои иловашуда, ки одатан бо онҳо таҳқиқот мебаранд, чунинанд: $A_{ox} = C_o$ ва $A_{ред} = C_r$, аз ин рӯ, миқдори фаъолиятҳоро бо концентратсияи мувозинатӣ иваз кардан мумкин аст. Дар реаксияҳои (1) ва (12) концентратсияи пайваستҳои координатсионӣ $[M_g H_k A_x (OH)_y (H_2O)_r]^{m+}$ ва $[M_p H_l A_u (OH)_v (H_2O)_w]^{(z-e)+}$ мутаносибан тавассути $Q_{qхu}$ ва P_{puv} , ва концентратсияи ионҳои H^+ тавассути $h = C_{(H_3O^+)}$ нишон дода мешавад. Концентратсияи умумии ҳамаи пайвастҳои координатсионии моноядрӣ ва омехтаи лигандӣ дар шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда, аз ҷумла комплекси гидроксо ва аква, метавонад тавассути константаҳои ҳосилшавии онҳо ва константаҳои мувозинатии протолитии кислотаҳо ифода карда шавад [314]. Дар ин ҳолат, вақте ки пайвастҳои комплекси полиядрӣ ба вучуд меоянд, ҳангоми ҳисоб кардани мувозинат зарурати ба назар гирифтани концентратсияҳои онҳо ба миён меояд. Дар ин ҳолат ба ифодаи доимии ҳосилшавии концентратсияи шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда дар дараҷаҳои q ва p ворид карда мешаванд. Аз муодилаҳои доимии ҳосилшавии

комплексҳо консентратсияи шакли оксидшуда ва шакли барқароршудаи металлро пайдо мекунад, решаи дараҷаи q ва p -ро мегиранд ва сипас консентратсияи умумии онҳоро пайдо мекунад. Барои кислотаҳои заиф ифодаи доимии ионкунӣ бо муодилаи зерин ифода карда мешавад:

$$K_a = [H^+][A^-]/[H_n A] \quad (6)$$

Дар ҳолати $n=1$ будан, барои шакли мувозинатии лиганд аз муодилаи (6) ифодаи зеринро ба даст меорем:

$$[A^-] = K_a[HA]/[H^+] = K_a C_a / h. \quad (7)$$

Бо назардошти муодилаи (7) консентратсияи умумии шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи металл чунин ифода карда мешавад:

$$C_o = \left(\sum_{1}^q \sum_{0}^x \sum_{0}^y \cdot q \cdot \beta_{qxy}^{1/q} \cdot Q_{qxy}^{(q-1/q)} \cdot K_a^{x/q} C_o^{x/q} h^{-(x/q+y/q)} \cdot [Fe^{3+}] \right) \quad (8)$$

$$C_r = \left(\sum_{1}^p \sum_{0}^u \sum_{0}^v \cdot p \cdot \beta_{puv}^{1/p} \cdot P_{puv}^{(p-1/p)} \cdot K_a^{u/p} C_r^{u/p} h^{-(u/p+v/p)} \cdot [Fe^{2+}] \right) \quad (9)$$

Муодилаҳои (8) ва (9) имкон медиҳанд, ки ифодаҳо барои консентратсияи мувозинати ҳарду шакли металл ба даст оварда шаванд. Бо иваз кардани ин қиматҳо дар муодилаи (5) муодилаи умумии потенциали оксидкунӣ барои системаи $M^{Z+} - M^{(Z-e)+}$ кислотаи заифи алифатӣ дар шакли умумӣ ба даст меорем:

$$\varphi = \varphi^0 + \nu \lg C_o / C_r + \nu \lg \sum_{1}^g \sum_{0}^x \sum_{0}^y \cdot q \cdot \beta_{qxy}^{1/q} \cdot Q_{qxy}^{(q-1/q)} \cdot K_a^{x/g} \cdot C_a^{x/g} h^{-(x+y)/q} - \nu \lg \sum_{1}^p \sum_{0}^u \sum_{0}^v \cdot p \cdot \beta_{puv}^{1/p} \cdot P_{puv}^{(p-1/p)} \cdot K_a^{u/p} \cdot C_a^{u/p} h^{-(u+v)/p} \quad (10)$$

Дар муодилаи (10) φ -потенциали оксидшавии система, φ^0 -потенциали оксидшавии стандартӣ. Барои муайян намудани таркиби дигар параметрҳои консентратсионӣ аз вобастагҳои φ аз pH , $pC_a = pC_A$, pC_o ва pC_r истифода мебаранд. Ҳосилаҳои хусусии муодилаи (10) бо яке аз параметрҳои дар боло номбаршуда ҳангоми доимигии ҳамаи дигарон имкони муайян кардани миқдори q , p , s , l ва k вучуд дорад, ки мутаносибан миқдори шакли

оксидшуда ва барқароршудаи металл аст. Координатсияшавии протонҳо, пайвастшавии гурӯҳҳои гидроксилу лигандҳо низ бо ҳамин тарз дарёфт мешавад. Баъдан натиҷаи хусусии потенциали оксидонӣ аз рН (муод. 10) намуди зеринро мегирад:

$$(\partial\varphi / \partial pH)_{pCa, pCr, pCA} = v [(u+v) / p - (x+y) / q] \quad (11)$$

Ифодаи (11) шумораи умумии лигандҳои дар атрофи металл – комплексҳосилкунандаро медиҳад. Шумораи атидолигандҳои ҳамроҳшударо аз вобастагии φ аз pCA пайдо мекунад, ки муодилаи он чунин аст:

$$(\partial\varphi / \partial pCA)_{pH, pCo, pCz} = v (x / q - u / p) \quad (12)$$

Шумораи атомҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи металл, яъне ядроии пайвастҳои координатсионӣ аз вобастагии потенциали оксидшавии аз pCo , pCr муайян карда мешавад:

$$(\partial\varphi / \partial pCo)_{pH, pCA, pCz} = -v / q, \quad (13)$$

$$(\partial\varphi / \partial pCr)_{pH, pCA, pCo} = v / p \quad (14)$$

Барои муайян кардани шаклҳои полиядрой, бо риояи тамоми шартҳои таҷриба, вобастагии потенциали оксидонӣ аз омехтаи эквимолекулавии ионҳои комплексҳосилшавӣ муқоиса кардан лозим аст, яъне:

$$(\partial\varphi / \partial p(Co=Cr))_{pH, pCA} = v [(p-1v) / p - (q-1) / q] \quad (15)$$

Агар маълум бошад, ки дар шароити таҷрибаи баррасишаванда шакли барқароршуда пайвастҳои координатсиониро ташкил намекунад, пас муодилаи (15) намуди зеринро мегирад:

$$(\partial\varphi / \partial p(Co=Cr))_{pH, pCA} = -v [(q-1) / q] \quad (16)$$

Муқаррароти назариявии баррасишуда нишон медиҳад, ки системаи оксиду – барқароршавӣ аз ионҳои металии дорои ду дараҷаи оксидшавӣ ва маҳлулҳои обии кислотаҳои алифатӣ хусусиятҳои худро дорад, ки бо ҳамкориҳои байни ҷузъҳои система ва ҳалкунандаи мураккаб, об ва ё кислотаи заиф вобаста аст. Бояд дар хотир дошт, ки шароити консентратсия бояд ҳамеша риоя ва ба назар гирифта шавад, масалан, системаи маҳлулҳо,

қобилияти ионҳои металл барои ҳосилшавии гидроксокомплексҳо ва полимеризатсия, ки ҳисобкунии мувозинат ва коркарди натиҷаҳои бадастомадаро хеле мушкил мекунад.

5.3. Таҳқиқи фаъолияти физиологии комплексҳои руҳ дар донаи гандуми навъи «Сафедак»

Пайвастиҳои зиёди руҳ дар хочагиҳои аграрӣ ҳамчун стимуляторҳои растаниҳо васеъ истифода мешаванд. Истифодаи пайвастиҳои комплексиҳои руҳ (микроэлементҳо) бо аминокислотаҳо иммунитетии растаниҳоро нисбат ба ҳаргуна касалиҳо баланд мекунад, ба шароити иқлимии муҳит мутобиқат менамояд, ҳосилнокиро баланд намуда, сифати маҳсулотро беҳтар мегардонад. Ин гуна пайвастиҳо:

- энергияи сабзиши донаҳои зироатҳои гуногун (гандум, пахта, шолӣ ва ғайра) -ро баланд мебардорад;
- системаи решаҳои растаниҳоро қавӣ гардонида, фаъолияти афзоиши онҳоро метезонад;
- ба ҷаъм намудани биомассаи зироат мусоидат мекунад;
- зиёдшавии ҳосилро таъмин намуда, сифати онро баланд менамояд.

Дар адабиётҳои мавҷуда масъалаҳои муҳлат, концентратсия, тарзи истифодабарии микроэлементҳо дар истеҳсоли гандум маълумоти лозима кифоя нест.

Технологияи истеҳсоли гандум дар Тоҷикистон ба дараҷаи баланд расида бошад ҳам, яке аз камбудииҳои омили манфии таъсиррасон, паст шудани дараҷаи ҳосили гандум ва сифати он - сиракии растанҳои зироат мебошад. Масалан, дахсолаҳои охир дар мамлакатҳои пешрафта тарзи нави тар намудани донаҳои гандум пеш аз кишт бо пайвастиҳои гуногуни биофаъол истифода мешавад. Ин тарзи муосир миқдори муътадили равшанӣ, гармӣ, ҳавой ва обии растаниҳоро беҳтар менамояд. Дар баробари ин, шароити хубтар барои инкишоф ёфтани растаниҳо, афзудан ва баландшудани ҳосил ва

сифати маҳсулот пайдо мешавад. Барои балад бардоштани сифати маҳсулот ва мичдори ҳосил энергияи руишро зиёд намудан зарур аст.

Дар шароити лабораторӣ таъсири комплексҳои руҳ бо лигандҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол, аминокислотаи серин ба энергияи сабзиши донаи гандум, инкишофи дарозии растанӣ ва решаҳо таҳқиқ шудаанд. Таҷрибаҳо чоркарата буда, дар ҳарорати доимии 25 °C мувофиқи ГОСТ-ҳои: 21820.42-76 21820.2-77 ва аз пешниҳодҳои, ки дар китоби Доспехова Б.А. [257, 258, 317, 318] мавҷуданд, истифода намудем.

Қаблан концентратсияҳои оптималии комплекс барои пеш аз кишт тар намудани донаи гандуми навъи «Сафедак» муайян гардид. Пеш аз таҷрибаҳо донаи тозакардашудаи гандумро дар муддати 3,0-3,5 соат дар маҳлули обии пайвасти координатсионии руҳ бо серин концентратсияш 0,001; 0,005; 0,01 % тар намудем. Донаи гандуми варианти назоратӣ дар оби муқаттар, варианти прототипӣ - маҳлули 0,002 % агростимулятор (кислотаи лиму) ва варианти таҷрибавӣ дар маҳлули пайвасти комплекси руҳ бо серин тар шудаанд. Энергияи сабзиш пас аз як шабона рӯз, рӯйиш пас аз боз 2 шабона рӯзи дигар ҳисоб гардида, натиҷаҳо дар ҷадвали 5.1 оварда шудаанд.

Аз ҷадвал маълум мешавад, ки таъсири мусбати зиёдтар аз тарафи маҳлули пайвасти комплекси руҳ бо серин концентратсияш 0,01 % $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ амалӣ гаштааст. Фарқият аз варианти назоратӣ энергияи афзоиши 23,50 % ва рӯйиш – 19,00 % хубтар шуд. Вариантҳои боқимонда аз назоратӣ кам фарқ мекунанд. Дар ҳамаи дигар вариантҳои, ки комплекси руҳ истифода шудааст, қимати энергияи афзоиш ва рӯйиш аз варианти назоратӣ хеле зиёд мебошад.

Чадвали 5.1. – Таъсири концентратсияи комплекси руҳ бо серин $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ба энергияи афзоиш ва руиши донаи гандуми навъи «Сафедак»

№, р/т	Вариантҳо, % консен. пайвастиҳо	Нишондиҳанда, %	Такроршавӣ				Қиматҳои миёна	
			1	2	3	4	М	±
1	Назорати (H ₂ O)	Энергия афзоиш	51,0	53,0	53,0	55,0	53,00	-
		энергия	72,0	74,0	75,0	73,0	73,50	-
2	Тезоби лиму, 0,002	Энергия афзоиш	65,0	67,0	65,0	68,0	66,25	13,25
		энергия	83,0	85,0	84,0	83,0	83,75	10,75
3	Комплекси руҳ бо серин, 0,001	Энергия афзоиш	64,0	70,0	66,0	71,0	67,75	14,75
		энергия	81,0	80,0	82,0	80,0	80,75	7,25
4	Комплекси руҳ бо серин, 0,005	Энергия авзоиш	64,0	62,0	63,0	62,0	62,75	9,75
		энергия	81,0	79,0	80,0	81,0	80,25	6,75
5	Комплекси руҳ бо серин, 0,01	Энергия авзоиш	73,0	74,0	81,0	78,0	76,50	23,50
		энергия	93,0	91,0	92,0	94,0	92,50	19,00

Пас аз тар намудани донаи гандум дар маҳлули координатсионии руҳ дарозии решаҳо баланд мегардад, вазни решаи растаниҳо зиёд мешавад. Массайи решаҳо аз варианти назоратӣ ба 25,0 % фарқ мекунад (ҷадв. 5.2).

Ин бошад гарави ҳосили баландтарин ва сифати беҳтарин маҳсулоти гандумӣ мебошад.

Чадвали 5.2. – Таъсири комплекси руҳ бо серин ба якатор нишондиҳандаҳои растаниҳои 4-рӯзаи гандуми навъи «Сафедак»

№, р/т	Вариантҳо, % консен. моддаҳо	Дароз. реш., мм	Фарқият,		Масса			
					Реша		Растанӣ	
			мм	%	мг	%	мг	%
1	Назоратӣ (H ₂ O)	68,0	-	-	1,00	100,0	1,04	100,0
2	Кислотаи лиму, 0,002	79,0	11	16,2	1,30	130,0	1,20	115,4
3	Комплекси руҳ бо серин, 0,01	88,0	20	29,4	1,40	140,0	1,34	128,8

Пайвасти координатсионии мазкур $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ стимулятори инкишофи растаниҳои гандум мебошад, чунки дар таркибаш иони Zn^{2+} ва аминокислотаи серин дорад. Онҳо энергияи афзоиш (23,50 %), рӯйиши донаи гандум (19,00 %), дарозии ва массаи реша (29,4 ва 40 %), массаи растанӣ (28,8 %) растаниҳоро баланд мекунад.

ХУЛОСАҶО

1. Бори аввал бо усули титронии рН-метрӣ ҳосияти протолитарии электролитии гурӯҳҳои карбоксилӣ ва аминии аминокислотаҳои серин, систеин дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) таҳқиқ гардид. Қиматҳои константаҳои диссоциатсияи аминокислотаҳои номбурда дар ду зина $pK_1(-COO^-)$, $pK_2(-NH_3^+)$ ва се концентратсияҳо 0,01; 0,02 ва 0,03 мол/л ёфта шуд. Диаграммаҳои тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии онҳо дар ҳароратҳои гуногун ва қувваҳои ионии омӯхташуда, қонуниятҳои таъсири параметрҳои номбаршуда, муайян гардид. Муодилаҳои риёзии ин вобастагӣҳо, зарифҳои онҳо муайян гашт ва нишон дода шудааст, ки саҳеҳияти натиҷаҳои таҷрибавӣ баланд буда, $97,60 \div 99,50 \%$ -ро ташкил мекунанд [1-M], [15-M], [16-M], [19-M], [25-M], [25-M], [32-M], [33-M], [35-M], [38-M], [39-M].
2. Қонуниятҳои равандҳои комплексҳосилшавӣ дар системаи $Zn(II)-Serin-H_2O$ бо усули титронии потенциометрӣ дар ҳароратҳои 278,15; 288,15; 298,15; 308,15 ва 318,15 К таҳқиқ гашта, натиҷаҳо ҳосил шудани чунин пайвастиҳои комплекси $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$; $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$ $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^+$; $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$; $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$ таъид намуданд. Устувории ин пайвастиҳо бо усули Беррум ҳисоб гардид. Комплексиҳои яқум ва сеюм ноустувор мебошанд. Аз ин хотир, бо зиёд гаштани ҳарорат ба 20 – 30 воҳид ин пайвастиҳо ба вучуд намеоянд. Ҳамагӣ се комплексе, ки лигандашон аниони серин мебошад, ҳосил мешаванд [1-M], [9-M], [21-M], [26-M].
3. Қонуниятҳои таъсири ҳарорат ва қувваи ионӣ ба раванди комплексҳосилшавӣ, тақиб ва устувории комплексиҳо дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ бо усули рН-метрӣ таҳқиқ гашт. Исбот шуд, ки дар ин система комплексиҳои $[Ag(HMet)_2]^+$; $[Ag(Met)(H_2O)]^0$; $[Ag(Met)_2]^-$ ҳосил мешаванд, қиматҳои константаи ҳосилшавии онҳо бо усули Беррум

муайян гаштааст. Аввалин маротиба функсияҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо метионин дар фосилаи ҳароратии гуногун (298,15 - 338,15 К) ҳисоб карда шуда, нишон дода шуд, ки равандҳо дар ҳамаи марҳилаҳо худбахудгузаранда ва экзотермӣ мебошанд. Исбот карда шуд, ки боло рафтани ҳарорат константаҳои устувории комплексҳоро мувофиқи қонуниятҳои термодинамикаи химиявӣ коҳиш медиҳад [1-М], [8-М], [11-М], [14-М], [29-М], [38-М].

4. Бори аввал равандҳои комплексҳосилшавӣ дар системаҳои Mn(IV)-Mn(II) дар муҳити спирти этили маҳлули кислотаи атсетат ва Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 К ва қувваи ионии маҳлули корӣ 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л бо тариқаи потенциали оксидонии Кларк-Николский дар ҳудуди рН аз 0,5 то 12,0 омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки дар системаҳои мазкур комплексҳои гомо, гетероядроиву гетеровалентӣ бо таркиб ва усутвориҳои гуногун ҳосил мешавад. Тавсияҳо барои коркарди шароити оптималии синтези комплексҳо дар намуди саҳт дода шудааст [2-М], [3-М], [4-М], [5-М], [6-М], [7-М], [10-М], [14-М], [17-М], [18-М], [20-М], [22-М], [23-М], [24-М], [27-М], [28-М], [30-М], [34-М], [39-М].
5. Ҳамаи параметрҳои системаи мис-систеин низ дар маҳлули обӣ омӯхташуда механизми ҳосил шудани пайвастиҳои координатсионӣ дар асоси баланси материалӣ ва зарраҳои бо ҳам таъсиркунанда муайян шудааст [1-М], [19-М], [25-М], [29-М], [35-М], [37-М], [39-М].
6. Аввалин маротиба қонунияти тағйирёбии устувории пайвастиҳои координатсионии дар маҳлул ҳосилшуда дар силсилаи металлҳои интиқоли мавриди таҳқиқи мукоисавӣ қарор гирифт. Муқаррар гардид, ки константаҳои ҳосилшавии комплексҳо мувофиқи силсилаи классикии Ирвинг-Вилямс дар пайдарпаии Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Cu(II) > Zn(II) афзоиш меёбанд, ки ин бо камшавии радиуси ионӣ ва зиёд шудани энергияи усутворшавии майдони кристаллӣ вобаста мебошад. Исбот шуд, ки дар системаҳои моделӣ, аминокислотаҳои сулфурдор (систеин

ва метионин) нисбат ба аминокислотаҳои оксигендор (глитсин ва серин) комплексҳои устувортар ҳосил мешаванд. Ин ҳолат ба хосияти полидентатии лигандҳо, инчунин қобилияти баланди координатсионии онҳо алоқаманд мебошад [2-М], [3-М], [4-М], [5-М], [7-М], [10-М], [14-М], [18-М], [20-М], [22-М], [23-М], [24-М], [27-М], [28-М], [30-М], [34-М], [39-М].

7. Дар шароити лабораторӣ, афзоиши сабзиши донаҳои гандуми навъи «Сафедак» ҳангоми нам кардан дар маҳлули 0,01 % комплекси руҳ бо серин $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ омӯхта шудааст. Муайян карда шуд, ки дар ин ҳолат энергияи афзоиш 23,50 % ва рӯйиш 19,0 % зиёд гашта, дарозии растанӣ ва решаҳо 28,8 ва 29,4 %, вазни решаҳо 40,0 % афзудаанд. Аз рӯйи натиҷаҳои бадастомада, комплекси ҳосилшуда барои баланд бардоштани сифати кишти донаи гандум ҳамчун усули самараноки агротехнологӣ тавсия дода мешавад [1-М], [9-М], [21-М], [26-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот

Таҳқиқоти мазкур заминаи бунёдии илмиро дар соҳаи химияи ғайриорганикӣ, физикӣ ва координатсионӣ фароҳам оварда, роҳҳои нави истифодаи микроэлементҳои ҳаётан муҳимро дар шакли пайвастиҳои комплекси биологӣ ва химиявӣ муайян менамояд. Бо назардошти он ки металлҳои омӯхташуда $Mn(II)$, $Mn(IV)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ ва $Ag(I)$ ба гурӯҳи биометаллҳои ҳаётӣ дохил шуда, дар организмҳои зинда вазифаҳои муҳимро иҷро мекунанд, муайян намудани параметрҳои дақиқи таъсири мутақобилаи онҳо бо лигандҳои органикӣ, аз ҷумла аминокислотаҳои серин, систеин ва метионин, аҳамияти баланди назариявӣ ва амалӣ дорад. Дар натиҷаи таҳқиқот хосиятҳои протолитӣ ва равандҳои ионизатсияи ин кислотаҳо, инчунин қиматҳои константаҳои диссоциатсия ва ҳосилшавии комплексҳо бо саҳеҳияти ниҳоят баланди оморӣ (97,00 - 99,50%) дар ҳудудҳои васеи ҳарорат (278,15 - 338,15 К) ва қувваи ионии маҳлулҳо (0,1 - 1,0 мол/л) муайян гардиданд. Ин нишондиҳандаҳои физико-химиявӣ имкон медиҳанд, ки натиҷаҳои бадастомада ҳамчун маводи бозьтимоди истинодӣ ба пойгоҳҳои маълумоти химиявӣ ва маълумотномаҳои соҳавӣ дохил карда шаванд. Қонуниятҳои муайяншудаи комплексҳосилшавӣ дар системаҳои омӯхташуда ҳамчун асос барои пешгӯии равандҳои координатсионии ин металлҳо бо дигар лигандҳои органикӣ хизмат мекунанд. Моделҳои риёзӣ ва муодилаҳои регрессионии пешниҳодшуда абзори муҳими илмӣ барои пешгӯии рафтори системаҳои мураккаби биологӣ ва технологӣ ба ҳисоб рафта, барои тарҳрезии маводҳои нави дорои хосиятҳои пешакӣ барномарезишуда замина мегузоранд. Аз нуқтаи назари амалӣ, озмоишҳои лаборатории навъи гандуми «Сафедак» собит намуданд, ки истифодаи комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ҳамчун стимулятори рушд боиси зиёд шудани вазни решаҳо то 40,0% ва энергияи афзоиш то 23,5% мегардад. Ин падида имкон медиҳад, ки пайвастиҳои мазкур дар соҳаи агрохимия ҳамчун усули самараноки агротехнологӣ барои баланд бардоштани сифати кишт ва устувории растаниҳо тавсия дода шаванд. Дар самти таҳқиқоти

ояндадор пешниҳод мегардад, ки фаъолияти биологии комплексҳои ҳосилшуда, хусусан хосиятҳои зиддибактериявӣ, зиддимикробӣ ва антиоксидантии онҳо, мавриди омӯзиши амиқи фармакологӣ қарор дода шавад. Механизмҳои муайяншудаи комплексҳосилшавӣ ва моделҳои химиявии дар муҳитҳои обӣ ва спиртӣ сохташуда барои коркарди шароити оптималии синтези маводҳои доруворӣ ва катализаторҳои нав дар намуди саҳт ҳамчун роҳнамои методӣ истифода мешаванд.

Рўйхати адабиёт

1. Николашкина, А.А. Секреты уксусной кислоты / А.А. Николашкина // Бюллетень медицинских Интернет-конференций. -2014. Т. 4. -№ 5. - С. 866.
2. Володарский, М.В. Взаимодействие уксусной кислоты с неорганическими пероксидами / М.В. Володарский, С.В. Макаров, А.С. Макарова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. -2013. -№10. -С. 5.
3. Константинова, Д.А. Морфологические изменения в различных тканях человека при отравлении уксусной кислотой / Д.А. Константинова, Т.И. Субботина // Научный журнал / Под ред. А.А. Хадарцева. -Тула: Тульский государственный университет: Академия медико-технических наук, 2012. -Вып. 1. -С. 43.
4. Панасюк, А.Л. Новое направление в производстве пищевого уксуса / А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, А.Л. Борисова // Пищевая промышленность. - 2017. № 7. -С. 58-60.
5. Березин, Д.Б. Кинетическая устойчивость комплексов корролов с марганцем, медью и цинком в средах на основе уксусной и серной кислот / Д. Б. Березин, О. В. Шухто, Ву Тхи Тхао, Д. Р. Каримов // Журнал неорганической химии, -2014, -Т. 59, -№ 12, -С. 1769-1776.
6. Пурьгин, П.П. Химия аминокислот и пептидов: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / П.П. Пурьгин, В.В. Вишняков, И.А. Потапова // - Самара: Изд-во «Самарский университет». - 2010. -70 с.
7. Миняева, О.А. Аминокислоты, как биологические объекты, в водных растворах / О.А. Миняева, // Научное обозрение. Биологические науки. -2016. -№ 6. -С. 43-47.
8. Смирнов, В.А. Аминокислоты и полипептиды: учеб. пособ. Ч. I. / В.А. Смирнов, Ю.Н. Климочкин. -Самара. Самар. гос. техн. ун-т. - 2007. -110 с.

9. Сыровая, А.О. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т. Том. 1. / А.О. Сыровая Л.Г. Шаповал, В.А. Макаров [и др.]. -Х.: Щедра садиба плюс. - 2014. -228 с.
10. Сыровая, А.О. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т. Том. 2. А.О. Сыровая, Л.Г. Шаповал, В.А. Макаров [и др.]. -Х.: Щедра садиба плюс. - 2015. -268 с.
11. Липкин, В.М. Аминокислоты. Большая российская энциклопедия: [в 35 т.] / В.М. Липкин, И.Л. Родионов гл. ред. Ю.С. Осипов. - М.: Большая российская энциклопедия. -2004. -308 с.
12. Гараева, С.Н. Аминокислоты в живом организме. / Гараева С.Н., Г.В. Редкозубова, Г.В. Постолати // Акад. наук. Молдовы, ин-т физиологии и санокреатологии. к.: Б.и. - 2009. - 480 с.
13. Западнюк, В.И. Аминокислоты в медицине: научное издание. / В.И. Западнюк, Л.П. Купраш, М.У. Заика, И.С. Безверхая. -Киев.: Здоровья. -1982. -200 с.
14. Олейник, С.А. Препараты аминокислот и их производных в спортивной медицине аргинин, лизин, метионин, N-ацетилцистеин, триптофан, аминокислоты с разветвлённой углеводородной цепью, гистидин, таурин и другие непротеиногенные аминокислоты / С.А. Олейник, Н.А. Горчакова, И.В. Коваль [и др.] // Спортивная медицина. -2005. -№1. -с. 114-143.
15. Нефедова, Л.И. Аминокислоты и их производные в биологии и медицине: Материалы II междунар. науч. конф., под общ. ред. Л. И. Нефёдова. -Гродно: ГрГУ. -2001. -124 с.
16. Куваева, З. Современные лекарственные средства на основе аминокислот. / З. Куваева // -М.: Наука и инновации. - 2009. - № 6. - С. 43-44.
17. Козлов В.А. Валин. Протеиногенные кислоты. / В.А. Козлов. - Чебоксары. -2012. -С. 138 с.
18. Мараховский, Ю.Х. Аминокислоты как лекарственные средства: от научных достижений к клинической практике. Труды 3-ей

- Международной научно практической конференции «Экспериментальная и клиническая фармакология». - Минск. - 2009. - С. 27-34.
19. Азизов, Т. А. Координационные соединения некоторых переходных металлов с биолигандами и их применение / Т. А. Азизов // - Ташкент: Фан, -2009. -184 с.
 20. Колоколов, Ф. А. Синтез, строение и свойства координационных соединений РЗЭ с валином и аспарагиновой кислотой : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Колоколов Федор Александрович. - Краснодар, 2003. - 146 с.
 21. Лейцин, изолейцин и валин // Микроэлементы в медицины (по Бургерштайну). - Москва, Арнебия: Zimmermann M Burgersteins Mikronährstoffe in der Medizin. - 2006. -С. 271 с.
 22. Ivanov, V. Anti-atherogenic effects of a mixture of ascorbic acid, lysine, proline, arginine, cysteine, and green tea phenolics in human aortic smooth muscle cells / V. Ivanov, M.W. Roomi, T. Kalinovsky, A. Niedzwiecki, M. Rath // J. Cardiovasc. Pharmacol.: journal. - 2007. - vol. 49, No. 3. - P. 140 - 145.
 23. Ложкин, С.Н. Клиническое питание. Глутамин и его роль в интенсивной терапии. / С.Н. Ложкин, А.Д. Тиканадзе, М.И. Тюрюмина // Вестник интенсивной терапии. -2003. -№4. -С. 12-16.
 24. Степанов, Ю.М. Аргинин в медицинской практике / Ю.М. Степанов, И.Н. Кононов, А.И. Журбина, А.Ю. Филиппова // Сучас. гастроентерологія. -2005. -№4. -С. 121-127.
 25. D'Aniello, S. D-Aspartic acid is a novel endogenous neurotransmitter. / S. D'Aniello, I. Somorjai, J. Garcia-Fernández, E. Tоро, A. D'Aniello // FASEB journal: official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology. -2011. -Vol. 25, -№. 3. -P. 1014-1027.

26. Лысиков, Ю.А. Аминокислоты в питании человека / Ю.А. Лысиков // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2012. №2. С. 88–105.
27. Румянцев, Д.В. Серебро. / Д.В. Румянцев. -М.: Наука. -1987. -312 с.
28. Мачидов, И.А. Получение серебра из сульфидных руд. / Т.М. Нурматов, И.А. Мачидов, Н.У. Кабутаршоева // Вестник Дангаринского государственного университета. -2016. -№ 1-2 (5-6). - С. 16-20.
29. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия элементов. 2 т. / Ю.Д. Третьяков [и др.] –М.: Академкнига. -2007. -670 с.
30. Кулевцов, Г.Н. О применении наночастиц серебра в качестве бактерицидного агента в производстве кож специального назначения. / Г.Н. Кулевцов, С.Н. Степин, Г.Р. Николаенко, А.В. Шестов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. -№ 8. -С. 86-88.
31. Сергеева, Е.А. Препараты для придания волокнистым текстильным материалам антибактериальных свойств. / Е.А. Сергеева, Ю.А. Букина // Вестник Казанского технологического университета. -2013. -№ 17. -С. 163-166.
32. Morones, J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles /J.R. Morones [and end] // Nanotechnology. -2009. -№ 16, -PP. 2346-2353
33. Мачидов, И. А. Координационные соединения серебра и их значение в медицине / И.А. Мачидов, Х. Шарипов, Н.У. Кабутаршоева, Т.М. Нурматов // Маводи конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Дурномаи инкишофи саноати кимиёи Тоҷикистон». -2017. - С. 91-94.
34. Yuan-Gao, Wu. Syntheses and crystal structures of copper(II) and silver complexes with 5-methyl-1-(4-methylphenyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid / Yuan-Gao Wu, Duo-Zhi Wang, Jian-Bin Zhang, Ling-Hua Cao. // J. Chin. Chem. Soc.- 2009. - V. 56. №. 3. - P.P. 469-474.

35. Гессе, Ж. Ф. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях. / Ж. Ф. Гессе // Автореф. дисс ... канд. хим. наук. –Иваново: -2010. – 16 с.
36. Поддымов, В.П. Исследование комплексообразования Ag^I с некоторыми аминокислотами. / В.П. Поддымов, А.А. Устинова Журн. неорган. химии - 1977. -Т. 12. - Вып. 6. - С.1617-1620.
37. Горнов, А. Спутник химика. /А. Горнов, Р. Форд. -М.: Мир. -1976. - 541с.
38. Исаева, В.А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворах / В.А. Исаева, Ж. Ф. Гессе, В. В. Наумов, В.А. Шарнин. // Журнал неорганической химии. -2007. - Т. 52, № 7. - С. 1243 - 1246.
39. Белеванцев, В. И. Термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с краун эфиром в водном растворе /В. И. Белеванцев, А. М. Робов, В. А. Федоров [и др.] // Журнал физической химии. - 2012. - том 86. - № 10. - С. 1636-1639.
40. Снесарев, С.В. Комплексообразование серебра(I) с ампициллином, оксациллином, цефазаллином и цефотоксином в водных растворах /С.В. Снесарев, Е.Г. Кулапина // Известия Саратовского Университета. Сер Химия. Биология. Экология. -2012. - Вып 1. - С. 17-21.
41. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N, N'-этилентеомочевинной при 288-328 К / К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Доклады АН РТ. - 2013. -Т.56. - №7. -С 541-547.
42. Тулюпа, Ф.М Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевинны в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Моовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорган. химии - 1979. -Т.24. - Вып.4. - С. 988-993.

43. Буду, Г.В. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений серебра с производными пиридина / Г.В. Буду, Л.В. Назарова // Журн. неорган. химии. - 1973. - Том 18. - Вып.6. - С. 1531-1534.
44. Тудоряну, К.И. Термодинамика комплексообразования серебра с тиомочевинной и роданид-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах / К.И. Тудоряну, П.К. Мигаль, Л.Ф. Конишеску // Журн. неорган. химии - 1990. - Т. 35. - Вып.1. - С. 129-132.
45. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах / Г.В. Буду, А.П. Трохяк. // Журн. неорган. химии - 1980. -Т.25. - Вып.4. - С. 1006-1008.
46. Назарова, Л.В. Устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевинной в водно-спиртовых растворах / Л.В. Назарова, В.И. Прижилевская // Журн. неорган. химии - 1967. - Т.12. - Вып.11. - С. 3051-3054/
47. Мошорин, Г.В. Энтальпии реакций комплексообразования серебра (I) с этилендиамином и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанолдиметилформаид / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология - 2007. -Т. 50. - Вып. 10. - С. 29-31.
48. Ковалева, М.А. Комплексообразование ионов серебра (I) с 18-краун-6- эфирами в смешанных водно-органических растворах. /М.А. Ковалева, Д.А.Феофанов, П.В. Фабинский, В.А. Федоров // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук. - 2015. - № 1/4 (153). - С.50-54.
49. Зевакин, М.А. Комплексообразование никотинамида с ионами Ag⁺ в водно-органических растворителях / М.А. Зевакин, К.В. Граждан, В.А. Шарнин, С.В. Душина // Журн. неорган. химии - 2006. -Т.51. - №.3. -С 543-547.

50. Сангов, М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбогидразидом в интервале 288-328 К / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук. - 2015. № 1/6 (191). - С.74-79.
51. Мошорин, Г.В. Комплексообразование серебра(I) с этилендиамином, пиридином и 2,2'-дипиридилем в смешанном растворителе метанол- диметилформаида /Г.В. Мошорин // Автореф. дисс ... канд. хим. наук. Иваново: - 2008. -16 с.
52. Токарев, С.Д. Комплексообразование битиофен-содержащего стирилбензодитиа-18-краун-6-эфира с перхлоратами свинца и серебра / С.Д. Токарев, Ю.А. Глазова, Е.В. Луковская, А.А. Бобылева, Ю.В. Федоров // Журнал. Успехи в химии и химической технологии - 2014. - Т. 28. -№ 10. - С. 3-6.
53. Голиков, А. Н. Комплексообразование серебра(I) с 18-краун-6 в бинарных смесях неводных растворителей // Автореф. дисс ... канд. хим. наук - Иваново - 2008. -16 с.
54. Логинова, Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными. Пирокатехника - новое направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций. / Н.В. Логинова // Вестник БГУ - 2012. - Сер.2. №3. - С. 3-15.
55. Поликарпов, Е. В. Структура и спектры комплексов $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ / Е. В. Поликарпов, Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев, Немухин А. В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия - 2000. -Т. 41. -№ 5. -С. 283-285.
56. Шакирова, Э.Р. Комплексы n-тиофосорилированных тиомочевин меди(I) и серебра(I) // Автореф. дисс ... канд. хим. наук - Казань. - 2010. -18 с.
57. Sawsan, S. 1,2,4-triazolo[4,3-a] pyrimidines: a new kind of ligands. Structure of the silver(I) dimer with the 7-oxo derivative / Sawsan Salameh, Mohammad Abul-Haj, Miguel Quires, Juan M. Salas. // Inorganica Chimica Acta. -2005. 358. - P.P. 824-827.

58. Qin, Zhang. Synthesis and crystal structure of complexes copper(II) and silver(I) with 1,3,4-thiadiazole-based ligands / Qin Zhang, Jian-Bin Zhang, Ling-Hua Cao, Yan-Ping Li, Duo-Zhi Wang. // J. Chin. Chem. Soc. - 2010. - V. 57, №.5A. - P.P. 992-997.
59. Li, W. Crystal structure and electrochemical, fluorescent and magnetic properties of a new complex $[Ag(2,2'\text{-bipy})(C_{14}H_9O_3)] \cdot (C_{14}H_{10}O_3)$ / Li W., Li C.H., Yang Y.Q., Li H.F. // Chinese J. Struct. Chem. - 2014 -V. 33. №.11. - P.P. 1593-1596.
60. Кокунов, Ю.В. Трех- и четырехсвязанные ионы серебра(I) в катионных координационных полимерах $[Ag(Me_4Pyz)_2] PF_6$ и $[Ag(2,3\text{-Et}_2Pyz)_2PF_6]$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В Ковалев // Журн. коорд. химии. - 2010. Т.55. - Вып. 10. - С.1645-1651.
61. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура смешанолигандного координационного полимера серебра $[Ag(CH_3SO_3)(2,3\text{-Et}_2Pyz)]H_2O$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. химии. - 2010. - Т. 55. - Вып. 6. - С. 947-952/
62. Кокунов, Ю.В. Синтез и строение координационных полимерных соединений $AgReO_4$ и $AgPF_6$ с пиперазином / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соедин. - 2011. - Т.56. - Вып. 11. - С.1816-1821.
63. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения нитрата серебра с 4,4-триметилендипепиридином $[Ag(C_{13}H_{26}N_2)]NO_3$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соедин. -2011. - Т.56. - Вып. 1. - С. 43-47.
64. Муудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318 К / Х.Г. Муудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д. Хусайнов // Известия АН РТ. -2015. -№1. (158). - С. 99-105.
65. Муудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318 К /Х.Г. Муудинов, С.М. Сафармамадов, //Вестник Таджикского национального

- Университета, серия естественных наук. -2014. -№ 1/5(188) - С. 136-142.
66. Муудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолитом / Х.Г. Муудинов // Автореф. дис. канд. хим. наук. –Душанбе, -2019. -21 с.
67. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N, N-этилентиомочевинной, 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. / А.С. Содатдинова // Автореф. Диссер.канд. хим. наук. -Душанбе, -2016. -21 с.
68. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N, N-этилентиомочевинной / А.С. С.одатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Извест. Академии наук. Душанбе, -2011. - №4. (149). - С.44-48.
69. Аминджанов, А. А. Комплексообразование серебра(I) с 1-формил-и 1- ацетил-3-тиосемикарбазидом при 273-328 К / А.А. Аминджанов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова // Извест. вузов химия и технология. Иваново. - 2014. -Т.57. - №7. - С. 62-65.
70. Яблонская, Е. К. Координационные соединения метионина с некоторыми d-элементами. / Е.К. Яблонская [и др.] // Перспективы развития современных математических и естественных наук. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. - Краснодар: КГАУ, -2014. - 79 с.
71. Болотин, С.Н. Координационная химия природных аминокислот. / С.Н. Болотин [и др.] // -М.: ЛКИ. -2008. -240 с.
72. Чернова, С. П. Потенциометрическое изучение поведения ионов Zn(II) в водных растворах аминокислот и комплексонов. / С. П. Чернова, Л. В. Трубачева // Аналитика и контроль. -2006. - Т. 10. - № 3-4. -С. 336 - 341.

73. Колоколов, Ф. А. Синтез, строение и свойства координационных соединений РЗЭ с валином и аспарагиновой кислотой. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Краснодар. - 2003. - 21 с.
74. Звягинцев, О. Е. О взаимодействии хлорида неодима с глицином. / О. Е. Звягинцев, Е. В. Гончаров // Журнал неорганической химии. - 1962. - Т. 7. - № 8. - С. 1880-1891.
75. Козихонов, А. У. Исследование процессов образования координационных соединений цинка(II) с аминокислотами. / А. У. Козихонов [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2015. - Т. 58. - № 7. - С. 608 - 614.
76. Кебец, А. П. Закономерности комплексообразования биометаллов с витаминами и аминокислотами / А. П. Кебец, Н. М. Кебец, А. В. Свиридов // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. -2003. -№ 3. -С. 10-13.
77. Суханова, Л. С. Взаимодействие хлорида неодима с глицином. / Л. С. Суханова, Л. И. Мартыненко // Журнал неорганической химии. - 1969. - Т. 15. -№ 6. - С. 1494 - 1499.
78. Кебец, Н. М. Смешаннолигандные комплексы биометаллов с витаминами и аминокислотами и их биологические свойства: Монография. - Кострома, -2005. - 234 с.
79. Кочергина, Л. А. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Cu^{2+} с L-фенилаланином в водном растворе / Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова // Координационная химия. - 2008. -Т. 34, -№ 8. - С. 619 - 625.
80. Кочергина, Л. А. Термохимическое исследование равновесий в системе ион Cu^{2+} -D,L-треонин в водном растворе / Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова. // Координационная химия. -2008. - Т. 34, № 6. - С. 415 - 420.
81. Буков, Н. Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства : дис. ... доктора химических наук : 02.00.01 / Буков Николай Николаевич. – Краснодар, - 2007. - 324 с.

82. Эшова, Г. Б. Влияние концентрационных параметров на комплексообразование в системе железо (0) - железо(II) - глицин - вода / Г. Б. Эшова, Дж. А. Давлатшоева, М. Рахимова, Л. В. Квятковская, М. О. Гуриев // Журнал Неорганической химии. -2018. – Т. 63, -№ 4. - С. 525-530.
83. Эшова, Г. Б. Процессы образования глицинатных координационных соединений железа(II) при различных ионных силах раствора / Г. Б. Эшова, Дж. А. Давлатшоева, М. Рахимова, М. О. Гуриев, Л. В. Квятковская // Журнал Неорганической химии. -2018. -Т. 63, -№ 6. - С. 736-740.
84. Феофанова, М. А. Исследование взаимодействий Zn(II), высокомолекулярного гепарина и глицина с помощью методов рН-метрического титрования и математического моделирования / М. А. Феофанова, А.Н. Семенов, Е.Н. Кудрявцева. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Биология и экология». - 2009. - Вып.11. - С.69-73.
85. Бобиев, Г.М. Иммуноактивные пептиды и их координационные соединения в медицине / Г. М. Бобиев, [и др.]. - М.: Русский врач, - 2009. - 228 с.
86. Салимов, Д. М. Антиаллергизирующие свойства натриевой соли изолейцил-триптофана (тимогара) / Д. М. Салимов, А. Н. Шахматов, Г. М. Бобиев // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим. и геол. наук. - 2007, - № 1 (126). - С. 94 - 97.
87. Кебец, Н. М. Синтез смешаннолигандных комплексов металлов с витаминами и аминокислотами и изучение их биологических свойств на животных: Автореф. дисс. ... докт. биолог. наук / Н.М. Кебец. -М. : -2006. - 36 с.
88. Хасанов, Н. Р. Координационное соединение меди (II) с дибазолом, проявляющее противомикробную активность / Н. Р. Хасанов, И. Саттори, Н. Р. Сатторов, Н. Ф. Шеров, З. Н. Юсупов, У. Р.

- Раджабов, Р. Б. Имомов // Вест. ТНУ. -Душанбе, -2010. -3 (59). -С. 200 - 205.
89. Салимов, Д. М. Опыт применения тимогара при лечении осложненной сердечно - сосудистой патологии, сопровождающейся иммуно-зависимыми воспалительными заболеваниями / Д.М. Салимов [и др.] // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим., геол. и техн. наук. -2008. - № 4 (133). - С. 57 - 61.
90. Якушева, Н.Ю. Комплексы Zn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) с некоторыми антимикробными препаратами. /Н.Ю.Якушева//Автореф. канд... фарм. наук. -М., 1993. -21 с.
91. Наумов, В. И. Комплексные соединения / В.И. Наумов, Ж.В. Мацулевич, О.Н. Ковалева // – Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, - 2019. - 173 с..
92. Костров, С.В. Изучение биологической активности некоторых комплексных соединений металлов. / С.В. Костров [и др.] //Научно-практический журнал «Врач+аспирант». -2010. -№ 3.1 (40). -С. 129-137.
93. Бабин, В.Н. Противоопухолевая активность металлоценов. / В.Н. Бабин [и др.] // Рос. хим. журн. -1995. -Т. 95. -№ 2. -С. 19-29.
94. Davlatshoeva, J.A. Processes of Formation of Glycinate Complexes of Under Various Ional Forces of Solution / J.A. Davlatshoeva, G.V. Eshova, M. Rahimova, M.O. Guriev, L.V. Kvyatkovskaya // American Journal of Chemistry, - 2017. -№7(2). -PP. 58 - 65.
95. Эшова, Г.Б. Исследование комплексообразования в системе железо(II)- железо(III)-глицин-вода при ионной силе 0,10 мол/л / Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Л.В. Квятковская // Вестник Таджикского национального университета. -2016. - №1/4(216). -С. 235 -241.
96. Рахимова, М. Модельные параметры глицинатных комплексов железа(II) и железа(III), образующихся в водной среде / М. Рахимова, Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, Л.В. Квятковская //

- Материалы конференции «Фармация-неотъемлемая часть социальной политики государства». -Душанбе. -2019. -С. 162-166.
97. Бобоев, М.У. Комплексообразование цинка и изолейцина в водном растворе. / М. У. Бобоев, А. Н. Шахматов, К. Д. Суяров, Г. М. Бобиев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2012. №1/3 (85). - С. 200-202.
98. Бобоев, М.У. Процессы образования координационных соединений цинка с изолейцином и триптофаном. Автореф. дисс ... кандид. хим. наук. / М. У. Бобоев. -Душанбе, -2019. -21 с.
99. Огородникова, Н.П. Прямой метод синтеза комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях. / Н.П. Огородникова, Н.Н. Старкова, Ю.И. Рябухин // Известия Вузов. Химия и химическая технология. -2009. -Т. 52. -Вып. 12. -С. 45-47.
100. Кебец, А.П. Влияние комплексов биометаллов с рибофлавином и аминокислотами на продуктивность цыплят-бройлеров. / А.П. Кебец, Н.М. Кебец // Достижения зоотехнической науки и практики - основа развития производства продукции животноводства / Материалы междунар.научно-практ. конф. -Волгоград. -2005. -С 115-119.
101. Патент РФ RU247643C1. Комплексные соединения германия с аминокислотами и карбоновыми кислотами. / А.Д. Исаев, Т.О. Манашеров, И.В. Амбросов, С.К. Матело. От 25.01.2012. Оpubл. в бюл. 27-02-2013.
102. Патент РФ RU2626954C2. Комплексные соединения германия с аминокислотами и липоевой кислотой. / А.Д. Исаев, И.В. Амбросов Т.О. Манашеров, С.К. Матело. От 11.11.2015. Оpubл. в бюл. 02.08.2017.
103. Женин, Г. Ф. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях. Автореф. канд. хим. наук. / Г.Ф. Женин. -Иваново. -2010. -15 с.

104. Мудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазиолом / Х.Г. Мудинов // Диссерт... кандид. хим. наук. - Душанбе, -2019. -135 с.
105. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N, N-этилентиомочевинной, 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. / А.С. Содатдинова // Диссерт... кандид. хим. наук. - Душанбе, -2016. - 147 с.
106. Игначак, М. Комплексообразование и редокс-потенциалы системы Ag^I/Ag^{II} в присутствии пиридина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиак, Э. Деген-Пиотровска. // Журн. неорган. химии. -1991. -Т. 36. -Вып. 6. -С. 1477-1482.
107. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / П.К. Мигаль, К.И. Плоае. // Журн. неорган. химии. -1965. -Т.10. -Вып. 11. -С. 2517-2520.
108. Горностаева, Т.Д. Исследование тиомочевинных комплексов серебра в сернокислых растворах потенциометрическим методом / Т.Д. Горностаева, О.Д. Хмельницкая, А.Ф. Панченко, В.В. Лодейщиков // Журн. неорган. химии. -1986. - Том 13. - Вып.1. - С. 115-118.
109. Шапник, М.С. Исследование комплексообразования в системе $Ag^I - En - H_2O$ методом Эстерберга / М.С. Шапник, Т.П. Петрова, Д.Х. Ризван, Л.Э.Ржечицкая // Журн. неорган. химии. - 1982. - Том 27. - Вып.6. - С. 1460-1462.
110. Торопова, В.Ф. Комплексные соединения ртути и серебра с тиосемикарбазоном ацетона / В.Ф. Торопова, Ю.П. Китаев, Г.К. Будников // Журн. неорган. химии. - 1961. - Том 6. - Вып. 3. - С. 647-652.
111. Назарова, Л.В. Устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевинной в водно-ацетоновых и водно-диосановых растворах / Л.В. Назарова, В.И. Прижилевская // Журн. неорган. химии. -1969. - Том 14. - Вып.1. - С. 131-133.

112. Игначак, М. Система Ag^n / Ag^I в присутствии 2,2-дипиридил -6-фенила в ацетонитриле / М. Игначак, А. Гжейдзиак, А. Олейничак // Журн. неорган. химии. -1991. – Т. 36. - Вып.11. - С. 2828-2832.
113. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс // М.: Мир. 1987. - Т. 2. - 360 с.
114. Болотин, С.Н. Исследование комплексообразования хлорида меди с α -амино кислотами в водном растворе по данным спектров ЭПР. / С.Н. Болотин, А.В. Вашук, В.Т. Панюшкин // Журнал общей химии. -1996. Т. 66. № 8. –С. 1360-1363.
115. Добрынина, Н. А. Биокоординационная химия. Метод рН-метрического титрования в изучении комплексообразования биометаллов с биолигандами / Н. А. Добрынина // Координац. Химия. -1992. -Т. 18, -Вып. 7. -С. 760-767.
116. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно- спиртовых растворах / К.И. Плоае // Журн. неорган. химии - 1965. -Т. 10. -Вып. 11. -С. 2517-2520.
117. Муринов, Ю. И. Комплексообразование и экстракция металлов органическими сульфидами и сульфоксидами : дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01 / Муринов Юрий Иванович. - Уфа, - 1982. - 395 с.
118. Болотин, С.Н. Исследование методом ЭПР комплексообразования меди(II) с аминокислотами при различных рН. / С.Н. Болотин, В.Т. Панюшкин // Журнал общей химии. -1998. -Т. 68. -№ 6. -С. 1033-1037.
119. Яцимирский, К.Б. Необычный способ координации триптофана в комплексах меди(II) / К.Б. Яцимирский [и др.] // Докл. АН СССР, - 1986. -Т. 290. -№ 2. -С. 363-368.
120. Сальников, Ю. И. Полиядерные комплексы в растворах аминокислот. / Ю. И. Сальников, А. Н. Глебов. Ф. В. Девятов. - Казань: Казан Ун-т. -1989. - 288 с.
121. Ожерельев, И.Д. Константы устойчивости комплексных соединений серебра) с моноэтаноламином / Кулешова О.В., Рябуха А.А. // Журн. неорган. химии -1988. -Т. 33. -Вып.1. -С. 155-159.

122. Буду, Г. В. Комплексообразование свинца(II) и меди(II) с гексаметилентетрамином в водных и водно-органических растворах / Г. В. Буду, Л. В. Назарова, А. П. Тхоряк // Журнал неорганической химии. - 1977. - Т. 22. - Вып. 3. - С. 719–722.
123. Тудоряну, К. И. Потенциометрическое исследование смешанных комплексов серебра с тиомочевинной и галогенид-ионами в водно-ацетоновых растворах / К. И. Тудоряну, П. К. Мигаль, С. И. Вражмаш // Журнал неорганической химии. - 1982. - Т. 27. - Вып. 4. - С. 967–971.
124. Байбарова, Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевинной и некоторыми её производными в водно-диметилформаидных растворах / Мовчан В.В., Дзюба О.Г. // Журн. неорган. химии -1973. -Т. 23. -Вып.6. -С. 1546-1548.
125. Пухов, С. Н. Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя на устойчивость комплексов серебра(I) с пиридином и аммиаком / С. Н. Пухов, В. А. Шарманов, Г. А. Крестов // Координационная химия. - 2009. - Т. 35. - № 5. - С. 372–376.
126. Куранова, Н.Н. Влияние водно-этанольного растворителя на комплексообразование и протолитические равновесия в растворах никотиновой кислоты / Н.Н. Куранова, С.В. Душина, В.А. Шарнин // Журн. неорган. химии. -2008. -Т.53. Вып.12. -С. 2076-2080.
127. Fasina, T.M. Synthesis, characterization and structure activity relationship of schiff bases derived from 2-Aminophenol and substituted benzaldehydes / T.M. Fasina, F.N. Ejiah, O. Oloba-Whenu // Fuw Trends in Sciences and Technology Journal. -2017. -Vol. 2. -N 1. -pp. 256-262.
128. Майстренко, В.Н. Комплексообразование меди (I) и серебра (I) с некоторыми органическими сульфидами в ацетоне и ацетонитриле / Ю.И. Муринов, Л.Б. Резник, Ф.А. Амирханова, Ю.Е. Никитин // Журн. неорган. химии -1983. -Т. 28. -Вып.2. -С. 308-311.

129. Фадеев, Ю.Ю. Устойчивость комплексов серебра (I) с лигандами пиридинового типа в водноорганических растворителях. / Ю.Ю. Фадеев, В.А. Шарнин, А. Гжейдзяк, Б. Олейничак, Т.Р. Усачёва, В.А. Шорманов // Координационная химия. -1998. -Т. 24, -№ 10. -С. 776-778.
130. Боброва, А.С. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной / А.С. Боброва, О.М. Петрухин, Ю.М. Шавня, Ю.М. Чикин // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. Вып. 6. С. 1600-1604.
131. Сангов, М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов // Вестник таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2016. -Т.1/3(200) -С.179-182.
132. Удовенко, В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином в водной и спиртовых средах / Померанц Г.Б. // Журн. неорган. химии - 1973. - Т. 18. - Вып.7. - С. 1773-1775.
133. Самадов, А.С. Влияние температуры на устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, А.Г. Чередниченко, Г.З. Казиев, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степанова // Жур. физ. химии. -2022. -Т. 96. -№ 6. -С. 860-865.
134. Buschmann, H.-J., Schollmeyer E. The complexation reaction of 18-crown-6 with Ag⁺ in different solvents studied by potentiometric and calorimetric methods. / H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer // *Inorganica Chimica Acta*. -2000. -Vol. 298(1), -P. 120-122.
135. Volkova, M.A. Effect of the Composition of Ethanol–DMSO Solvents on the Stability of Silver(I) Complexes with 18-Crown-6. / M.A. Volkova I.A., Kuz'mina, T.R. Usacheva, V.A. Sharnin, G. Arena // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. -2018. -Vol. 63(5), -P. 687-689.
136. Тудоряну, К.И. Исследование смешанного комплексообразования ионов серебра с тиомочевинной и роданид-ионом в водно-

- ацетоновых растворах / П.К. Мигаль, С.И. Вражмаш // Журн. неорганической химии. -1981. - Т.26. - Вып.10. - С. 2787-2791.
137. Звягинцев, О. Е. Гидроксоглицинат и гидроксоаланинат неодима. / О. Е. Звягинцев, Е. В. Гончаров // Журнал неорганической химии. - 1963. - Т. 8. -№ 3. - С. 769-770.
138. Николаева, И.Г. Разработка и стандартизация средств растительного происхождения, обладающих адаптогенной активностью: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: / Николаева, И.Г. Николаева Ирина Геннадьевна. Улан – Удэ. - 2012. - 249 с.
139. Панюшкин, В.Т. ИК-спектры поглощения комплексных соединений празеодима и неодима с некоторыми α -аминокислотами. /В.Т. Панюшкин [и др.] // Координац. химия. -1976. Т.2 № 11. –С. 1550-1558.
140. Каримов, М. Хосияти кислотагӣ - асосии серин дар махлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмилалии илмию амалӣ дар мавузи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамиятӣ он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. -Душанбе. -2025. -С. 182-185.
141. Лавренова, Л. Г. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с 3,5-диметилпиразол-1-илметаном / Л. Г. Лавренова, А. Д. Стрекалова, А. В. Вировец [и др...] //Координационная химия. - 2012. - Т. 38, -№ 8. - С. 539-546.
142. Zhu, X. Lysine metabolism is concurrently regulated by synthesis and catabolism in both reproductive and vegetative tissues / X. Zhu, G. Galili // Plant Physiology: journal. - American Society of Plant Biologists. - 2004. -vol. 135, -No. 1. -P. 129-136.
143. Авцын, АЛ. Микроэлементозы человека. / АЛ. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова -М: Медицина, -1991. -496 с.

144. Манорик, П.А. Селективность связывания ионов биометаллов с аминокислотами и нуклеотидами / П.А. Манорик, Е.И Близнюкова., М.А. Федоренко // Координац. химия, 1989, №15. -С. 1168-1178.
145. Бабенко, Г.А. Некоторые итоги и перспективы развития учения о микроэлементах как биотиков в медицине. Микроэлементы в медицине. / Г.А Бабенко. -Киев, -1968. -С. 3-15.
146. Самадов, А. С. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,3-бензотризолом в водном растворе / А. С. Самадов, Х. Я. Хусейнов, Б. Назирмадов, Д. Н. Хакимов // Материалы III научно - практическая конференция молодых ученых ТНУ, посвященной «Дню молодежи Таджикистана» - 23 мая и «двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), Душанбе, 18–19 мая 2023 года. – Душанбе: Таджикский национальный университет, 2023. – С. 1-11.
147. Самадов, А. С. О комплексах серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А. С. Самадов, А. В. Кузин, Э. Ф. Файзуллозода // Наука и образование: тенденции развития в условиях информационного общества: Материалы Международной научно-практической конференции. – Душанбе: - 2023. – С. 81-86.
148. Рахимова, М. Процессы образования гидроксокомплексов железа в различных средах / М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев, М.У. Бобоев. Монография. - Германия: LAMBERT Academic Publishing, -2017. - 135 с.
149. Рахимова, М.М. Общие комплексообразующие свойства изолейцина и триптофана (монография) / М.М. Рахимова, М.У. Бобоев, Э.Ф. Файзуллоев, К.Д. Суяров, У.Х. Бобоев. Монография. - Душанбе: Типография ТНУ, -2020. -108 с.
150. Kenneth, M. Synthesis and structural analysis of copper(II) cysteine complexes / Kenneth M. Dokken, Jason G. Parsons, John McClure, Jorge L. Gardea-Torresdey // Inorganica Chimica Acta. 2009, V. 362, I. 2, P. 395-401.

151. Rakhimova, M. Complex formation in the Fe(II)-Fe(III)-acrylamide-water System and chemical models / M. Rakhimova, E. Faizulloev, A. Mametova, N. Askalieva, H. Gafforova, A. Dzhumanazarova, G. Zhakypova and Z. Abdullaeva // Journal of coordination chemistry Published online: -2020. -PP. 2-10.
152. Маджидов, И.А. Процессы образования координационных соединений серебра с метионином. И.А. Маджидов. Автор. дисс. кандидата наук. -Душанбе, -2023. -21 с.
153. Маджидов, И.А. Исследование комплексообразования в системе Ag(I)- метионин-вода /И.А. Маджидов, М.У. Бобоев, М. Рахимова, Т.М. Нурматов// Вестник педагогического университета. –Душанбе: -2021. -№ 1-2 (9-10). –С. 145-150.
154. Мачидов, И.А. Синтез ва омӯзиши пайвасти координатсионии нукра бо метионин /Т.М. Нурматов, И.А. Мачидов, Н.У. Кабутаршоева /Материалы Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: Сино. -2018. – С. 82-83.
155. Samadov, A.S. The stability of mononuclear and binuclear complexes of silver(I) with thiosemicarbazide in an aqueous solution / A.S. Samadov, I.G. Gorichev, A.N. Kuzmenko, O.N. Plakhotnaia, A.V. Kuzin, E.F. Fayzulloev // Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 1: Khimiya. - 2021. -Vol. 76. -No. 1, -P. 66-70.
156. Файзуллозода, Э.Ф. Влияние катионов фонового электролита на гидроксильное комплексообразование железа (III) / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.У. Бобоев, Н.У. Кабутаршоева // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. -2021. -№ 1-2 (9-10). -С. 175-180.
157. Faizullozoda, E.F. The study of hydroxyl complexation processes in Fe(III)-Fe(II)-Na(H)Cl-H₂O System / Faizullozoda, E.F. // E3S Web of Conferences 401, 04064 (2023), CONMECHYDRO. -2023 -PP. 2-9.

158. Самадов, А.С. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с некоторыми N- и N, N'-замещенными тиомочевинами в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, А.Г. Чередниченко, Г.З. Казиев, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степанова // Жур. неор. химии. -2022. -№ 10. -С. 1453-1458.
159. Самадов, А.С. Влияние температуры на кислотно-основные свойства β-аланина в водном растворе / А.С. Самадов, Дж.Н. Хакимов, А.Ф. Степнова, Э.Ф. Файзуллозода, А.В. Кузин // Жур. физ. химии. -2023. -Т. 97. -№ 4. -С. 512-516.
160. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,3-бензотриазолом. константы протонизации 1,2,3-бензотриазола. / А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, Э.Ф. Файзуллозода, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная, А.В. Кузин, К.Д. Суяров, Х.Я. Хусейнов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2023. -Т. 64. -№ 3. -С. 270-277.
161. Мираминзода, Ф. Влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования цитратных комплексов железа(II) и (III) / Ф. Мираминзода, Э.Ф. Файзуллозода, М.У. Бобозода, М. Рахимова // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрав. Серия естественных наук. -2024. -№ 2/1 (120). -С. 55-60.
162. Ҳақимов, Ҷ.Н. Таъсири ҳарорат ба константаҳои ионизатсияи α- ва β-аланин дар маҳлулҳои обӣ / Ҷ.Н. Ҳақимов, М. Рахимова, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Паёми ДМТ. Бахши илмҳои табиӣ. -2024. -№ 3. -С. 161-172.
163. Мираминзода, Ф. Влияние концентрации лимонной кислоты на ее диссоциированные и недиссоциированные формы / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Бобоназарзода // От химии к технологии шаг за шагом. -2025. -Т. 6. -Вып. 1. -С. 42-47.
164. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)- Fe(III) - глицин -Na(H)ClO4 - H2O на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, Э.Ф.

- Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.
165. Miraminzoda, F. Effect of citric acid concentration on its dissociated and non-dissociated forms / F. Miraminzoda, M. Rakhimova, E.F. Faizullozoda, J.A. Davlatshoeva, G.B. Bobonazarzoda // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. -2025. -Vol. 6, -Iss. 1. -P. 107-111.
166. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect of the Protolytic Properties of Some Alifatic Amino Acids / A.S. Samadov, J.Y. Khakimov, A.A. Stepnova, E.F. Faizullozoda and A.V. Kuzin // Russian Journal of Physical Chemistry. -2025. -Vol. 99. -№ 4. -PP. 720-726.
167. Хакимова, Дж.Н. Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицинати α - (β) - аланинати ионами в водных растворах / Дж.Н. Хакимова, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Дж. Суяриён, Э.Ф. Файзуллозода // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2025. -№ 2(199). -С. 127-132.
168. Файзуллозода, Э.Ф. Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH / Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Бобоназарзода, Ф. Мираминзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. -2025. -№ 2(70). -С. 96-103.
169. Жоробекова, М.Б. Гетероядерные комплексы Fe(II), Fe(III) и Mn(II) с ацетат ионами / М.Б. Жоробекова, Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова, Ф. Мираминзода // Журнал физической химии. -2025. -Том 99. -№ 10. -С.1505-1512.
170. Zhorobekova, M.B. Hetero-nuclear complexes of Fe, Fe and Mn with acetate ions / M.B. Zhorobekova, E.F. Fayzullozoda, M. Rakhimova, F. Miraminzoda // Russian Journal of Physical Chemistry. -2025. -Vol. 99. -№ 10. -PP.1505-1512.

171. Самадов, А.С. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства некоторых алифатических аминокислот / А.С. Самадов, Дж.Н. Хакимов, А.Ф. Степнова, Э.Ф. Файзуллозода, А.В. Кузин // Журнал физической химии. -2025. -Т. 99. -№ 5. -С. 732-739.
172. Ҳақимзода, Ҷ.Н. Таҳқиқи протолитии баъзе аминокислотаҳои ароматӣ дар маҳлулҳои обӣ / Ҷ.Н. Ҳақимзода, М.М. Нарзиқулзода, А.С. Самадзода, Э.Ф. Файзуллозода // Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Бахши илмҳои табиӣ. -2025. -№ 4. -С. 113-123.
173. Малый патент № ТЈ 626 РТ. Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, Д.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З. Юсупов; патентообладатель - Файзуллоев Э.Ф. -№ 1300789. Дата подачи заявки 19.06.2013. Зарегистрировано 27.07.2014.
174. Малый патент № ТЈ 1357 РТ. Способ определения состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)-железа(III)-и констант их образования / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ш.С. Эмомадова; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2201727. Дата подачи заявки 07.09.2022. Зарегистрировано 15.03.2023.
175. Малый патент ТЈ № 1465 РТ. Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2301855. Дата подачи заявки 05.07.2023. Зарегистрировано 19.02.2024.
176. Файзуллоев, Э.Ф. Методы расчета констант гидролиза Fe(III) в водных растворах / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова // Материалы научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и студентов ТНУ. Часть 1. -Душанбе. -2008. -С. 91-92.

177. Файзуллоев, Э.Ф. Расчёт констант гидролиза железа (III) методом окислительной функции / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов, М.А. Исмаилова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. -Душанбе. -2009. -С. 71-73.
178. Юсупов, З.Н. Применение окислительной функции для расчета констант гидролиза железа (III) / З.Н. Юсуфов, М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев // Материалы VI Нумановских чтений. -Душанбе. -2009. -С. 16-20.
179. Исмаилова, М.А. Влияние ионной силы на значения констант гидролиза железа (III) / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». - Душанбе. -2009. -С. 71-72.
180. Рахимова, М.М. Влияние катионов фонового электролита на процессы гидролиза Fe(III) / М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсупов. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология». – Душанбе. -2010. -С. 78-80.
181. Юсупов, З.Н. Новые аспекты изучения гидролиза железа (III) / З.Н. Юсупов, М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. – Душанбе. -2010. -С. 41-43.
182. Рахимова, М.М. Гидроксильное комплексообразование железа (III) в водных растворах соляной, хлорной и азотной кислот / М.М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ. -Душанбе. -2011. -С. 35-36.

183. Исмаилова, М.А. Влияние катионов фонового электролита на процесс гидролиза Fe (III) / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов // Материалы XXV международная чугуевская конференция по координационной химии. -Суздаль: Иваново. -2011. -С. 301.
184. Файзуллоев, Э.Ф. Ҳисоб намудани собитҳои гидроксоҳосилаҳои оҳан (III) дар ҳарорати 308 К фон-перхлорати натрий / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмаилова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». -Душанбе. -2011. -С. 103-105.
185. Исмаилова, М.А. Влияние природы катионов электролита на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне. / М.А. Исмаилова, Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов // Материалы республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». -Душанбе. -2011. -С. 82-87.
186. Файзуллоев, Э.Ф. Влияние температуры на процесс гидролиза Fe (III) в нитратном фоне / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, М.М. Рахимова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. -Душанбе. -2012. -С. 42-45.
187. Файзуллоев, Э.Ф. Ҳисоб намудани қимати собити гидрокомплексиҳои оҳани (III) дар ҳарорати 298 К дар муҳити перхлорати натрий / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, М.М. Раҳимова // Маҷлиси конференсияи ҷумҳуриявӣ: «Инкишофи дурнамои таҳқиқотҳо дар соҳаи кимиё ва технологияи гетеропайвастаҳо». -Душанбе. -2013. -С. 96-99.
188. Yusupov, N.Z. Complication of iron (II) (III) in aqueous solutions of monobasic organic acid, models of the processes / N.Z. Yusupov, E.F. Faizullaev, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O.

- Rakhimova // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). -Иваново. -2013. -С. 45-46.
189. Yusupov, N.Z. Coordination compounds of Iron (III) with anions of aspartic acid, models of the process of their formation // N.Z. Yusupov, E.F. Faizullaev, A.K. Ismatov, R. Bakhtibekova, M.M. Rakhimova, K.G. Khasanova, N.O. Rakhimova // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). -Иваново. -2013. -С. 46-47.
190. Tsurko E. N. Thermodynamic Analysis of Dissociation Functions of Valine at 293.15–318.15 K in Ethanol–Water Mixtures / E.N. Tsurko // J Solution Chem. – 2014. Vol. 43, № 8. P. 1313–1330. DOI 10.1007/s10953-014-0204-1.
191. Цурко Е.Н. Термодинамические функции диссоциации валина в системе вода-метанол при 278.15-318.15 К / Е.Н. Цурко , Т.М. Шихова , Н.В. Бондарев, О.В. Самарская // Журнал физической химии. – 2002. Том. 76, № 8. P. 1418–1423.
192. Кочергина Л.А. Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе L-лейцина / Л. А. Кочергина, А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, К. В. Дамрина // Журнал неорганической химии. – 2015. Том 60, № 5. С. 719–724.
193. Исаева В. А. Термодинамические характеристики комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом и кислотно-основных равновесий лиганда в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом / В.А. Исаева, Г.И. Репкин, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология. – 2014. Том 57, № 3. С. 49-54.

194. Давидович, Р.Л. Кристаллическая структура смешанолигандного кислого иминодиацетата серебра (I) / Пушилин М.А., Герасименко А.В. // Журн. неорган. химии - 1973. - Т.23. - Вып.6. - С.1546-1548.
195. Гончарова, Т.В. Каталитическая активность комплексов серебра с ди(имидазолилиден)алканами / Потапов А.С. // Ползуновский вестник - 2015.Т.1 № 4. - С. 92-94.
196. Волошановский, И.С. Бактерицидные свойства полимерных пленок с Р-дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам / Зинченко О. Ю., Шевченко О. В., Буренкова Е. В. // Вестник ОНУ. - 2011. - Т. 16. - Вып. 4. - С.50-56.
197. Ахапкина, Л.Е. Синтез и горение координационных соединений 1,5-диаминотетразола с солями серебра и меди / Шебеко А.А., Левшенков А.И., Синдицкий В.П. // Успехи в химии и химической технологии - 2010. - Т.24. - №.3. (108). -С. 8-14.
198. Peter, A. Synthesis and crystal structure of (nitrate-O, O')-bis(triphenylphosphine)-silver(I) toluene mono-solvate / A. Peter, A. Ajibade // Int. J. Phys. Sci. -2013. -V. 8(1). -P. 12-15.
199. Lyakhov, A.S. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazole / A.S. Lyakhov, P.N. Gaponik, S.V. Voitekhovich // Acta Cryst. -2001. -№. 57. -P. 185-186.
200. Мудинов, Х.Г. Адцидокомплексы серебра (I) C1,2,4-триазолом / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2018. -№ 3. - С. 168-176.
201. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра и кадмия с гексаметилентерамином в водных и водно-органических растворах / Л.В. Назарова, А.П. Тхоряк // Журн. неорган. химии. -1975. -Т.20. - Вып.11. -С. 2904-2907.
202. Марков, В.Н. Термодинамика реакций комплексообразования серебра (I) с 2,2-дипиридилем в водно-ацетоновых растворителях / В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов, О.А. Исакова //

- Журнал координационная химия. -1991. -Т.17. -Вып. 12. -С. 1704-1707.
203. Kon'kova, T.S. Thermochemistry of Transition Metal Complexes with 1,5- Diaminotetrazole / T.S. Kon'kova, Yu.N. Matyushin, V.P. Sinditskii, M.D. Dutov, A.E. Fogelzang // Proc. 31st Inter. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG. -2000. -Paper 88. -P. 1-6.
204. Gaponik, P. N. Synthesis and properties of 1,5-diaminotetrazole / P. N. Gaponik, V. P. Karavai // Chem. Heterocyclic Compounds. -1984. -Vol. 20. -No.12. -P. 1388-1391.
205. Пашков, Г.Л. О стабильности тиомочевинных комплексов серебра⁺ в водных растворах сульфата натрия / А.М. Копанев, А.С. Куленов, А.И. Андреев, В.А. Федоров // Журн. неорган. химии. - 1984. - Т.29. - Вып.4. - С.1016-1018.
206. Гуляев, С.А. Строение и термические свойства β-дикетонатов серебра(I) с объемными терминальными заместителями / С.А. Гуляев, Е.С. Викулова, Т.С. Сухих, И.Ю. Ильин, Н.Б. Морозова // Журнал структурной химии. -2021, -Т. 62, -№ 12, -С. 1953-1962.
207. Sumathi, S. Synthesis and studies on Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes of Knoevenagel β-diketone ligands / S. Sumathi, P. Tharmaraj, C.D. Sheela, C. Anitha // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V., - 2012. - Vol. 97. - P. 377–383.
208. Perdih, F. CuII and ZnII β-diketonate coordination polymers based on pyrimidin-2-amine, pyrazine and 1,2-bis(4-pyridyl) ethane / Perdih, F. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. - 2016. - Vol. 72. -№ 6. - P. 828–835.
209. Lintvedt, R.L. Reactions of coordinated β-polyketonate ligands. 2. Ligand oxidation and benzylic acid type rearrangement in the nickel(II) complex of 2,2-dimethyl3,5,7-octanetrione. Molecular structure of the binuclear nickel(II) complex of the resultant 2-tert-bu / R.L. Lintvedt, G. Ranger, C. Ceccarelli // Inorg. Chem. -1985. -Vol. 24. -№ 15. -P. 2359-2363.

210. Zhao, H. Ferrocene and (III) ferrocenophane-based β -diketonato copper(II) and zinc(II) complexes: synthesis, crystal structure, electrochemistry and catalytic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate / H. Zhao, X. Zhu, Y. Shang, S. Li, B. Chen, Z. Bian, // RSC Adv. - 2016. - Vol. 6. - № 41. - P. 34476-34483.
211. Ржевский, А.А. Синтез новых s- и n- производных 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3h-1,2,4-триазол-3-тиона / А.А. Ржевский, Е.М. Алов, Н.П. Герасимова, Е.В. Жихарев, Е.А. Зайчикова, Г.А. Плотников // химия и химическая технология. -2012. -том 55. -вып. 7. -С. 76-80
212. Chen, L. Design, Synthesis and Biological Evaluation of Isothiazole Based 1,2,4-Triazole Derivatives / L. Chen, Q. Wu, Z. Fan, H. Li, J. Li, W. Hu, X. Liu, N.P. Belskaya, T. Glukhareva, B. Zhao // Chinese J. Chem. - 2018. - Vol. 36. - № 8. - P. 731-736.
213. Chen, H.S. New fungicidally active pyrazolyl-substituted 1,3,4-thiadiazole compounds and their preparation / H.S. Chen, Z.M. Li, Y.F. Han, Z.W. Wang // Chinese Chemical Letters. - 1999. - Vol. 10. - № 5. - P. 365-366.
214. Юсефшахи, М.Р. N-гетероциклические карбен -Au(I)-фосфиновые комплексы: характеристика, теоретический структурный анализ и противораковые свойства. / М.Р. Юсефшахи, М. Чераги, Т. Гасеми, А. Нешат, В. Эйгнер, М. Дусек, М. Амджади, С. Акбари-Биргани // Organometallics. -2024. -№ 43 (23), -P. 3031-3042.
215. Amico, D. Antiproliferative activity of platinum(II) complexes containing triphenylphosphine: Correlation between structure and biological activity / D. Amico, L. Via, A. Garcia-Argbez // J. Polyhedron. -2015. -V. 85. -P. 685-689.
216. Пухов, С.Н. Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридиллом / Шарманов В.А., Крестов Г.А., Валюшина Е.Г.// Координационная химия - 2008. - Т. 34. -№3. - С. 195-199.

217. Зевакин, М. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования никотинамида с ионами серебра (I) в водно-органических растворителях. / М. Зевакин, А. Федорова, В. Шарнин, С. Душина // In: Чугаевская конференция по координационной химии. -2005, -Ed.22, -pp. 362-363.
218. Мошорин, Г. Комплексообразование серебра (I) с 2,2'-дипиридиллом в растворителях метанол - диметилформамид. / Г. Мошорин, Г. Репкин, В. Шарнин // In: Чугаевская конференция по координационной химии. - 2005, - Ч.22, -С. 429-430.
219. Кокунов, Ю. В. Трех- и четырехкоординированные ионы серебра(I) в координационных полимерах $[Ag(Me_4Pyz)_2]PF_6$ и $[Ag(2,3-Et_2Pyz)_2]PF_6$ / Ю. В. Кокунов, Ю. Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. неорган. химии. - 2010. - Том 55. - Вып.10. - С. 1552-1558.
220. Эберхард, Х. Исследование катионных комплексов серебра и меди (I) с шиффовыми основаниями этилендиамина / Х. Эберхард, В.В. Скопенко // Журн. неорган. химии. - 1966. - Т. 11. - Вып. 4. -С. 803-808.
221. Яцимирский, К.Б. Ацетонитрильное комплексы серебра / К.Б. Яцимирский, В.Д. Коравлева // Журн. неорган. химии. - 1964. - Т. 19. - Вып.2. -С. 357-361.
222. Muhammad, N.T., Synthesis and characterization of silver(I) complexes of thioureas and thiocyanate: crystal structure of polymeric (1,3-diazinane-2-thione) thiocyanato silver(I). / N.T. Muhammad, A.I. Anvarhusein, A. Fozia, R. Kashif, M. Shah, H. Muhammad, A. Sajjad, G. Tahira and, A. Saeed // Z. Naturforsch. -2015. -№ 70(8)b. -pp. 541-546
223. Кокунов, Ю.В., Горбунова Ю.Е. и Ковалев В.В. Синтез и кристаллическая структура смешанно-лигандного координационного полимера серебра $[Ag(CH_3SO_3)(2,3-Et_2Pyz)] \cdot H_2O$. / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев. // Журнал неорган. хим. -2010. -Т.55. -С. 883-888

224. Зайцев, Б.Е. Синтез и строение комплексных палладия(II), серебра(I) с диазоаминобензолом и его производными / Б.Е. Зайцев, И.А. Педро, В.А. Зайцева, А.И. Ежов, Е.С. Лисицина // Журн. неорганической химии. -1987. -Том 32. -Вып.12. -С. 2994-2998.
225. Nisar, H. Facile synthesis of 2-MCE capped silver shell optimized core-shell nanosensor for simultaneous detection of insecticide residues in fruit samples. / H. Nisar, L. Yuzhu, L. Ning, H. Abid, H. Manzoor, S. Mengke, L. Honglin // Food Research International. -2025, -V. 207, pp. 116107
226. Duckett, S. The applications of the ethylamine-silver-oxalate histological staining technique to frozen, paraffin and cryostat sections. / S. Duckett // Acta Neuropathol. -1964. -№ 4, pp. 230–233.
227. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса нитрата серебра с 4,4'-триметилендипиперидином $[Ag(C_{13}H_{26}N_2)]NO_3$. / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. неорганической химии. -2011. -Т. 56, -С. 39-43.
228. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах. / Г.В. Буду, А.П. Тхоряк // Журн. неорг. Хим. -1980, -№ 25(4), -С. 1006-1008.
229. Супурнович, В.И. Взаимодействие разнолигандных комплексов серебра с 8-меркаптохинолином / В.И. Супурнович, А.С. Сухоручкина, Ю.И. Шевченко // Журн. неорганической химии. -1989. -Том 34. -Вып.11. -С. 2842-2846.
230. Гельфман, М.И. Соединения серебра (I) с 8-азагуанином / М.И. Гельфман, Н.А. Кустова // Журн. неорганической химии. -1971. -Том 16. -Вып. 9. -С. 2335-2339.
231. Гельфман, М.И. Комплексные соединения серебра (I) с 5-фторурацилом / М.И. Гельфман, Кустова Н.А // Журн. неорганической химии. -1970. -Том 15. -Вып.1. -С. 92-96.

232. Голуб, А.М. Смещение комплексы на основе селеноцианата серебра / А.М. Голуб, Г.Б. Скопенко // Журн. неорган. химии. -1965. -Том 10. -Вып. 2. -С. 344-347.
233. Букетов, Е.А. Термическая устойчивость селенита серебра / А.С. Пашинкин, М.З. Угорец, Р.А. Мулдагалиева, Р.А. Сапожников // Журн. неорган. Химии. -1964. -Том 9. -Вып.12. -С. 2701-2706.
234. Мудинов, Х.Г. Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазол-Н₂О / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д. Хусайнов // Сборник международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе-2013 ТНУ. -С.74-75.
235. Gupta, B.K. Complexing behaviour of 2-1,2,4-triazole-3-thiol complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(II), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Au(I) and Ag(I) / D.S. Gupta, U.C. Agarwala // Bulletin of the chemical Society Jaran, - 1978. -V.51. (9) -P. 2724-2728.
236. Мудинов, Х.Г. Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / Х.Г. Мудинов, С.М Сафармамадов. // Вестник ТНУ, -2015. -№ 1/6(191), -С.103-108.
237. Мудинов, Х.Г. Комплексообразование серебро (I) с 1,2,4-триазолом (J=0.5мол/л) / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д. Хусайнов // Материалы республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе -2013. ТНУ. -С. 11-12.
238. Мудинов, Х.Г. Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазолтиол-Н₂О / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Материалы Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». -Душанбе -2017. ТНУ. -С. 102-103
239. Бурилова, Е.А. Особенности взаимодействия марганца(II) с оксиэтидидендифосфоновой кислотой и аметилованным каликс-[4] резорцином в организованных средах. / Е.А. Бурилова, Л.И.

- Вагапова, З.А. Насирова [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия естественных наук. -2019, -Т.161, -№ 2. -С.199-210. ISSN 218X
240. Бурилова, Е.А Влияние водорастворимых полимеров на образование комплексов марганца(II) в растворах. I. Комплексы с ЭДТА / Е.А. Бурилова, А.Б. Зиятдинова, Ю.И. Зявкина, Р.Р. Амиров // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. - 2013. - Т. 155. -№ 2. - С. 10–25.
241. Юсупов, Н.З. Комплексообразование железа (II) (III) в водных растворах одноосновных органических кислот, модели процессов / Н.З. Юсупов, Э.Ф. Файзуллоев, А.К. Исмаев, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная. Химия жидкофазных систем». -Иваново. -2013. -С. 45.
242. Юсупов, Н.З. Координационные соединения железа с анионами аспарагиновой кислоты, модели процессов их образования / Н.З. Юсупов, Э.Ф. Файзуллоев, А.К. Исмаев, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова. // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная. Химия жидкофазных систем». -Иваново. -2013. -С. 46.
243. Faizullaev, E.F. Salt composition for therapeutic baths with an extract of juniper berries and coordination compounds of iron. / E.F. Faizullaev, A. Ismatov, M. Boboev, E. Kudratulloev, B. Sulstonov, S. Sobirov, N.Y. Shukurova, M.S. Tabarov. // Материалы XXVI Международная чугаевская конференция по координационной химии. -Суздаль, Иваново. - 2014. -С. 60-62.
244. Файзуллоев, Э.Ф. Таъсири кувваи ионӣ ба раванди гидроксокомплексҳосилкунии оҳан (III) дар фони NaClO_4 / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, Ҷ.А. Давлатшоева // Маводи конференсияи ҷумхуриявӣ дар мавзӯи «Дурнамои таҳқиқот дар соҳаи кимиёи глитсерин: синтези ҳосилаҳои нави аз ҷиҳати

- биологӣ фаъол дар асоси аминокислотаҳо». -Душанбе. -2015. -С. 88-94.
245. Авдеева, А.В. Кластерные анионы бора $[B_{10}X_{10}]^2$ (X=H, Cl) в реакциях комплексообразования марганца(II) с 2,2-бипиридиллом / В.В. Авдеева, А.В. Воложанин, Е.А. Малинина, [и др.] // Координационная химия. -2019. -Т. 45. № 4. -С. 242-248.
246. Файзуллоев, Э.Ф. Применение окислительной функции для расчета констант гидролиза железа (III) в системе Fe(III)-Fe(II)-H₂O-Na(H)ClO₄ / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, Дж.А. Давлатшоева // Материал второй научно-теоритической конференции на тему: Совета молодых ученых и исследователей ТНУ «Таджикский национальный университет-центр подготовки молодых специалистов». -Душанбе. -2016. -С. 196-198.
247. Файзуллоев, Э.Ф. Таъсири қувваи ионӣ ба раванди комплексҳосилкунӣ дар маҳлул / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмоилова, А.С. Самадов, С.С.Комилов // Маводи конференсияи дуҷуми чумхуригии илмӣ-назаривии олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон». -Душанбе. -2016. -С. 200-202.
248. Файзуллоев, Э.Ф. Моделирование гидроксильного процессов комплексообразования железа (III) в хлоридном фоне / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, А.С. Самадов // Маводи конференсияи чумхурияти илмӣ-назаривии олимони ҷавони ДМТ «Мақтаби сулҳпарваронаи пешвои миллат-роҳнамои ҷавонон барои имрӯзу ояндаи дурахшон». -Душанбе. -2017. -С. 295-300.
249. Давлатшоева, Дж.А. Процессы образования координационных соединений цинка и железа с аминокислотами / Дж.А. Давлатшоева, М.У. Бобоев, Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллоев, Л.В. Квятковская // Материалы XIII Международная научная конференция «Проблемы

- сольватации и комплексообразования в растворах». -Суздаль: -2018. -С. 53-54.
250. Rakhimova, M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / E.F. Faizullaev, M. Rakhimova, F. Miraminzoda // International conference on chemical biology and drug discovery. -Singapore: -2019. -P. 44.
251. Файзуллоев, Э.Ф. Параметрҳои консентратсионӣ ва таъсири онҳо ба раванди гидрокоскомплексҳосилшавии оҳани (III) / Э.Ф. Файзуллоев, Қ.Н. Ҳакимов, А.С. Самадов, М.М. Нарзиқулзода // Маводи конференсияи илмӣ-назариявии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон». -Душанбе. - 2020. -С. 106-110.
252. Суяров, Қ.Қ. Татбиқи яке аз усулҳои термодинамикӣ дар таҳқиқоти илмӣ / Қ.Қ. Суяров, С. Лолаев, Миҷгонаи Сайвалӣ, Қ.М. Шеров, Э.Ф. Файзуллоев // Маҷмӯаи мақолаҳои конференсияи Ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон». -Душанбе. -2020. -С. 138-141.
253. Третьякова, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учеб. для вузов: в 2 книгах. Кн. 1 / Ю.Д. Третьякова, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев [и др.]. -М.: Химия, - 2001. -472 с.
254. Станцо, В.В. Манган. Популярная библиотека химических элементов / Составители: В.В. Станцо, М.Б. Черненко // -М.: Наука, - 1983. -575 с.
255. Манган, Г.В. / Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс]. / Составитель: Зими́на Г.В. - 2017. -723 с.
256. Петров, А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко; Под ред. М. Д.Стадничук. - М.: Альянс, -2012. - 624 с.
257. Боярко, Г.Ю. Критические товарные потоки марганцевого сырья в России. / Г.Ю. Боярко, В.Ю. Хатьков // Известия Томского

политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. -Томск: ТПУ, -2020. -Т. 33, № 4. -С. 38-53.

258. Хайкина, Е.Г. Нахождение в природе, получение и применение простых веществ Неорганическая химия. Химия марганца, технеция, рения: учебное пособие. / Е.Г. Хайкина. - Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, - 2020. -С. 11-78.
259. Zhorobekova, M. Study of heteronuclear complexation in Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O System / M. Zhorobekova, A. Mametova, F. Miraminzoda // E3S Web of Conferences. -2023. -401. -04064 Conmechhydro-2023.
260. Rakhimova, M. Oxidimetric study of complex formation in the Fe(II)-Fe(III)-CH₃COOH-H₂O System / M. Rakhimova, Dzh.A. Davlatshoeva, Sh.S. Emomadova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. -2022. -Vol. 96. -No. 12. -PP. 2621-2626.
261. Жоробекова, М.Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O / М.Б. Жоробекова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А.С. Маметова // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химии». -Душанбе, -2021. -С. 209-215.
262. Davlatshoeva, J.A. Processes of formation of glycinate complexes of iron (II) and iron (III) under various ionic forces of solution / J.A. Davlatshoeva, G.V. Eshova, M.M. Rahimova [et al.] // American Journal of Chemistry. -2017. -7(2). -PP. 58-65.
263. Юсупов, З.Н. Применение оксидометрии к изучению гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования / З.Н. Юсупов // Сб. науч. тр. «Координационные соединения и аспекты их применения». -Душанбе: Сино, -1996. -С. 5-14.
264. Девятов, Ф.В. Гетероядерное комплексообразование в системе 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота-манган(II)-гадолиний(III) в водном растворе / Ф. В. Девятов, О.В. Богатырев, Г.И. Зарипова //

- Известия академии наук. Серия химическая. -2017. - № 11. -С. 2090-2094.
265. Алиев, Т.Б. Получение и исследование комплексов железа(III) с L-глутамином / Т.Б. Алиев, Қ.Ш. Хусенов Б.Ф. Мухиддинов С.Н. Бегманов // *Universum: химия и биология*. -Москва. -2021. -№4(82). -С. 57-63.
266. Алиев, Т.Б. Образованные с ионом железа(III) аспарагинатные комплексы, возникающие термические изменения и исследование кинетических параметров / Т.Б. Алиев, [и др.] // *Развитие предметов и технологий*. - Бухоро. - БМТИ. - 2021. - №1. - С. 101-110.
267. Березин, М.Б. Комплексообразование тетра(3,5-ди-третбутилфенил) порфина с ацетатами / М.Б. Березин, С.А. Сырбу // *Координационная химия*, -2009. -Т. 35. -№ 5. -С. 341-346
268. Березин, Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. / Д.Б. Березин. М.: Красанд, -2010. -424 с.
269. Березин, Д.Б. Структура Н-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов / Д.Б. Березин, М.А. Крестьянинов // *Журнал структурной химии*. -2014. -Т. 55. -№ 5. -С. 868-876.
270. Гусева, Г.Б. Процессы координации ацетатов меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II) и кадмия(II) с 3,3,4,4,5,5-гексаметилдипирролилметоном / Г.Б. Гусева [и др] // *Координационная химия*. -2008. -Т. 34. -№ 8. -С. 606-612
271. Шыйтыева, К.С. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения пиридоксина с сульфатом марганца / К.С. Шыйтыева, Н.Г. Фурманова, И.А. Верин [и др.] // *Кристаллография*. -2011, -Т. 56, -№ 6, -С. 1102–1106.
272. Бурилова, Е.А. Влияние водорастворимых полимеров на образование комплексонатов марганца(II) в растворах. 2. Комплексы с ДТПА/ Е.А. Бурилова [и др.] // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. -2013. -Т. 155, № 2. -С. 26-38.

273. Бурилова, Е.А. Реакции ассоциации и комплексообразования ионов Gd(III), Mn(II), Fe(III) в водных растворах полимеров. / Е.А. Бурилова. -Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Казань, -2014. -21 с.
274. Шаповалов, С.С. Станниленовые комплексы марганца, железа и платины. / С. С. Шаповалов [и др.] // Координационная химия. -2014. -Т. 40, № 3, -С. 131-137.
275. Иванов, А.В. Полимерные комплексы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / А.В. Иванов, Т.А. Родина, О.В. Лосева // Координационная химия. -2014. -Т. 40. -№ 12. -С. 707-712.
276. Лосева, О.В. Взаимодействие биядерного диэтилдитиокарбамата марганца с $\text{H}[\text{AuCl}_4] / 2\text{M HCl}$: получение, супрамолекулярная самоорганизация / О.В. Лосева, А.В. Иванов // Журнал неорганической химии. - 2014. -Т. 59. № 12. -С. 1737 -1740.
277. Лосева, О.В. Форма связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Mn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4] - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: супрамолекулярная структура и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6][\text{ZnCl}_4]_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O})_n$ / О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.В. Иванов // Координационная химия. - 2013. -Т. 39. № 6. -С. 361-365.
278. Лосева, О.В. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса / О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.И. Смоленцев, А.В. Иванов // Журнал структурной химии. -2014. -Т. 55. № 5. -С. 947-951.
279. Заева, А.С. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение полимерного комплекса $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{Mn}_3\text{Cl}_{12}])_n$ / А.В. Иванов, А.В. Герасименко, В.И. Сергиенко // Журнал неорганической химии. -2015. -Т. 60. № 2. -С. 243-247.
280. Панюшкин, В.Т. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса ацетата меди) с 2-(2-гидроксифенил)-4,4-дифенил-1-2-дигидро-4H-3,1бензоксазином / В.Т. Панюшкин [и др.] // Координационная химия, -2007. -Т. 33. -№ 9. -С. 686-691.

281. Фишер, А. И. Синтез, кристаллическая молекулярная структура октаядерного смешанновалентного ацетатного комплекса кобальта катионного типа / А. И. Фишер и [и др.] // Координационная химия. -2007, -Т. 33, № 11. -С. 803-808.
282. Костров, С.В. Изучение биологической активности комплексных соединений металлов с некоторыми антимикробными средствами / С.В. Костров [и др.] // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2007. – № 4. – С. 5–11.
283. Костров, С.В. Изучение биологической активности некоторых комплексных соединений металлов / С.В. Костров [и др.] // Научно-Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Бегманов С.Н. Получение и исследование комплексов железа(III) с L-глутамином // Universum: химия и биология. Москва. - 2021. -№4(82). - С. 57-63.
284. Алиев, Т.Б. Темир (II) ва (III) ионларининг аралаш лигандли комплекслари тузилишини ядро гамма-резонанс спектроскопик усулида урганиш / Т.Б. Алиев, КШ. Хусенов, Б.Ф. Мухиддинов, С.Н. Бегманов // НамДУ илмий ахборотномаси. -2021. -№ 4. -Б. 33-38.
285. Лавренова, Л. Г. Моно- и разнолигандные комплексы железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил) метаном. /Л. Г. Лавренова [и др.] // Координационная химия. -2016. -Т. 42. -№ 11. -С. 675-682.
286. Алексеев, В.Г. Комплексообразование амоксициллина с катионами марганца(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II) / В.Г. Алексеев, О.И. Лямцева, И.С. Самуйлова // Журнал неорганической химии. -2007. -Т.52. -№ 3. -С. 433-435.
287. Алексеев, В.Г. Кислотно-основные свойства амоксициллина / В.Г. Алексеев, Е.В. Демская, Е.А. Милашс, В.В. Иголкин // Журнал общей химии. -2005. -Т. 75. -№ 7. -С. 1211-1214.
288. Северина, Е.С. Биохимия: учебник / под ред. Е.С.Северина -5-е изд. и доп. - М: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 768 с.
289. Костров, С.В. Изучение биологической активности некоторых комплексных соединений металлов / С.В. Костров [и др.] // Научно-

- практический журнал «Врач+аспирант». -2010. -№ 3.1 (40). -С. 129-137.
290. Неёлова, О.В. Комплексные соединения и их роль в медицине / О.В. Неёлова, Д.Т. Бокиева // Международный студенческий научный вестник. -2016. -№ 3. -С. 3-5.
291. Лавренова, Л.Г. Моно- и разнолигандные комплексы железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил) метаном / Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.И. Смоленцев [и др.] // Журн. коор. химии. -2016. -Т. 42. -№ 11. -С. 675-682.
292. Рахимова, М.М. Роль комплексных соединений в протекании биохимических процессов в растениях / М.М. Рахимова, Т.Ф. Кандрашина, З.Н. Юсупов // Международной конференции «Состояние и перспективы развития биохимии в Таджикистане», посвященной 35-летию кафедры биохимии ТНУ / Ред. академик Якубова М.М. -Душанбе: ТНУ. -2009. -С.139-144.
293. Davlatshoeva, J.A. Processes of complex formation in an Fe(II)-Fe(III)-H₂Sal-C₂H₅OH-H₂O System / J.A. Davlatshoeva, M. Rakhimova, G.V. Eshova, F. Miraminzoda // Russian Journal of Physical Chemistry. -2023. -V. 97. -N. 3. -pp. 48-54.
294. Санина, Н.А. Синтез, строение и NO-донорная активность парамагнитного комплекса [Fe₂(SC₃H₅N₂)₂(NO)₄] как модели нитрозильных [2Fe-2S] белков // Н.А. Санина, Т. Н. Руднева, С.М. Алдошин, А.Н. Чехлов, Р.Б. Моргунов, Е.В. Курганова, Н.С. Ованесян. Изв. АН. Сер. хим. - 2007. - № 1. - С. 28-34.
295. Гаджиева, С.Р. Биологическое значение железа / С.Р. Гаджиева, Т.И. Алиева, Р.А. Абдуллаев [и др.] // Молодой ученый. -2015. -№ 4 (84). - С. 34-36.
296. Чайковская, О.Н. Исследование биологических материалов методом ИК-спектроскопии / О.Н. Чайковская, Д.О. Зятьков // Томск: ТомГУ. -2014. -240 с.

297. Иванов, А.В. Синтез и структура новых дитиокарбаматно-хлоридных комплексов / А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.А. Родина. [и др.] // Координационная химия. -2016. -Т. 42. № 2. -С. 91-96.
298. Иванов, А.В. В.И. Сергиенко, А.В. Герасименко [и др.] // Координационная химия. -2010. -Т. 36. № 5. -С. 353-357.
299. Иванов, А.В. Хемосорбционный синтез, самоорганизация сложных 2d- и 3d-супрамолекулярных архитектур (роль водородных связей и вторичных взаимодействий $Au \cdots S$, $S \cdots Cl$) и термическое поведение псевдополимерных дибутилдитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-ртути(II). / А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.А. Родина // Координационная химия, -2020, -Т. 46, -№ 9, -С. 562-576
300. Иванов, А.В. Гетерополиядерные комплексы золота(III)–железа(III) состава $([Au\{S_2CNR_2\}_2][FeCl_4])_n$ ($R=C_4H_9$, изо- C_4H_9): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение / А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.В. Герасименко, Е.В. Новикова // Журн. неорг. химии. -2016. -Т. 42, -№ 2. -С. 91-102.
301. Наприенко, Е.Н. Взаимодействие железа(III) с лигандами пиразолонового ряда. / Е.Н. Наприенко. -Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -Томск, -2001. -18 с.
302. Луценко, И.А. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца / И. А. Луценко, М.А. Кискин, В.К. Имшенник и др. // Жур. коор. химии. - 2017, -Т. 43, -№ 6, -С. 323-329.
303. Шакирова, О.Г. Синтез и магнитные свойства комплексов клзоборатов железа(II) с трис(3,5диметилпиразол1ил) метаном / О. Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова, А.С. Богомяков и др. // Журнал неорганической химии, -2015, -Т.60, -№ 7, - С. 869-872.
304. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах диметилсульфоксида / К.В. Граждан, Г.А.

- Гамов, С. В. Душина, В.А. Шарнин // Жур. коорд. химии. -2009. -Т. 35, -№ 12. -С. 925-928.
305. Соколовский, А.Е. Гидроксокомплексообразование в системе Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O / А.Е. Соколовский // Труды БГТУ. Сер. 2, Химия и технология неорганических веществ. -2021. -№ 1 (241). -С. 35-39.
306. Богатырев, О.В. Комплексообразование 1-гидрокси1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) в водном растворе /О. В. Богатырев, А. Ф. Ямалтдинова, Ф. В. Девятов // Учен. зап. Казан. унта. Сер. Естеств. науки, -2016, -В. 158, -№ 1, -С. 44-54.
307. Марцинко, Е.Э. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, А.Г. Песарогло [и др.] // Журн. неор. химии. -2011. -Т. 56. -№ 8. -С. 1313-1319.
308. Trask, A.V. Achieving polymorphic and stoichiometric diversity in cocrystal formation: importance of solid-state grinding, powder X-ray structure determination, and seeding. / A.V. Trask, J. Streek, W.D.S. Motherwell, W. Jones // Cryst. Growth Des. -2005, -№ 5, -P. 2233-2241.
309. Llewellyn, P.L. Prediction of the conditions for breathing of metal-organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation. / P.L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Ferey // J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12808-12814.
310. Самадов, А.С. Таъсири ҳарорат ва ҳалқунанда ба ҳосияти протолитии L-валин дар маҳлулҳои об-спиртӣ / А.С. Самадов, И.Р. Мирзоев, Ҷ.Н. Ҳакимзода, Э.Ф. Файзуллозода // Паёми ДМТ. Бахши илмҳои табиӣ. -2025. -№ 2. -С. 203-212.
311. Clark W.M. Oxidation-Reduktion Potentials of Organic Systems. / W.M. Clark // – Baltimore, The Williams and Wilkins Company. -1960. -584 p.

312. Никольский Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В Пальчевский, . А.А. Пендин, Х.М. Якубов //-Л.: Химия. -1975. -304 с.
313. Захарьевский М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский // - Л.: Химия. - 1968. -118 с.
314. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов //- Душанбе: Дониш. - 1966. -119 с.
315. Никольский Б.П. Краткие сообщения о применение метода окислительного потенциала к изучению комплексообразования в водных растворах / Б.П.Никольский, В.В. Пальчевский, Х.М. Якубов // Химия и термодинамика растворов. –Л.: ЛГУ. -1964. –С. 203-243.
316. Perrin D.D. The Stability of Iron Complexes. Part II. The Stability of Complexes of Ferric Iron and Amino-acid Complexes / D.D. Perrin // J. Chem. Soc. -1958. -№ 9. P.3125-3128.
317. Рахимова, М. Формирование цитратных комплексов железа и их стехиометрическая матрица / М. Рахимова, Ф. Мираминзода, Т.Б. Никалаева, Э.Ф. Файзуллоев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан». -Душанбе. -2020. -С. 27-33.
318. Faizullozoda, E.F. Complexation equilibria of silver(I) with thiosemicarbazide in aqueous solution / A.S. Samadov, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozoda, A.V. Kuzin // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. -Нижний Новгород: -2021. -С. 210.

ИНТИШОРОТ АЗ РЎЙИ МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ

Монографияҳо:

[1-М]. Рахимова, М. Общие комплексообразующие свойства изолейцина и триптофана / М. Рахимова, М.У. Бобоев, Э.Ф. Файзуллоев, К.Д. Суяров, У.Х. Бобоев. - Душанбе: -Сино. -2020. -108 с.

[2-М]. Рахимова, М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка-Никольского / М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев, Ч.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. -Душанбе: -«ЭР-граф». -2020. -312 с.

Мақолаҳо дар маҷаллаҳои илмии тақризшавандаи тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дигар маҷаллаҳои тахассусии илмии пойгоҳи байналхалқӣ:

[3-М]. Rakhimova, M. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation / M. Rakhimova, T.M. Nurmatov, N.Z. Yusupov, M.A. Ismailova, E. Faizullaev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. -2013. -Vol. 58. -№ 6. -P. 719-723.

[4-М]. Рахимова, М. Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот Модели процессов их образования / М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова. // Журнал неорганической химии. -2013. -Vol. 58. -№ 6. -P. 813-818.

[5-М]. Файзуллоев, Э.Ф. Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа / Э.Ф. Файзуллоев, М. Рахимова, Ч.А. Давлатшоева, К.Ч. Суяров, М.У. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2014. -№ 1/4 (153). -С. 66-72.

[6-М]. Рахимова, М.М. Гидроксильное смешанолигандное комплексообразование переходных металлов / М.М. Рахимова, К. Ч. Суяров, Э.Ф. Файзуллоев, А.К. Исматов // Наука и инновация Таджикского национального университета. Серия естественных и экономических наук. - 2014. -№ 1. -С. 123-126.

[7-M]. Rahimova, M. Hydroxyl Complexation of Fe (III)-Fe(II)-Na(H)ClO₄-H₂O / M. Rahimova, J.A. Davlatshoeva, **E.F. Fayzulloev**, A.K. Ismatov // American Journal of Chemistry and Application. -2016. -3(3). -P. 13-18.

[8-M]. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра (I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.В. Кузин // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 1. -С. 200-207.

[9-M]. Рахимова, М. Процессы образования координационных соединений в системе Zn–триптофан-физиологический раствор / М. Рахимова, М.У. Бобоев, К.Ч. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, У.Х. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 2. -С. 226-238.

[10-M]. Rakhimova, M. Complex formation in the Fe(II)-Fe(III)-acrylamide-water System and chemical models / M. Rakhimova, **E. Faizulloev**, A. Mametova, N. Askalieva, H. Gafforova, A. Dzhumanazarova, G. Zhakypova and Z. Abdullaeva // Journal of coordination chemistry Published online: -2020. -PP. 2-10.

[11-M]. Самадов, А.С. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с некоторыми N- и N,N'-замещенными тиомочевинами в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, А.Г. Чередниченко, Г.З. Казиев, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.Ф. Степанова // Жур. неор. химии. -2022. -№ 10. -С. 1453-1458.

[12-M]. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)- Fe(III) - глицин -Na(H)ClO₄ - H₂O на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Ч.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.

[13-M]. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect of the Protolytic Properties of Some Alifatic Amino Acids / A.S.Samadov, J.Y.Khakimov, A.A. Stepnova, **E.F.Faizullozoda** and A.V.Kuzin // Russian Journal of PhyCysal Chemistry. -2025. -Vol. 99. -№ 4. -PP. 720-726.

[14-М]. Хакимзода, Қ.Н. Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицинати α - (β)- аланинат ионами в водных растворах / Қ.Н. Хакимзода, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Қ. Суяриён, **Э.Ф. Файзуллозода** // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2025. -№ 2(199). -С. 127-132.

[15-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH / Э.Ф. Файзуллозода, Қ.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Бобоназарзода, Ф. Мираминзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. -2025. -№ 2(70). -С. 96-103.

[16-М]. Жоробекова, М.Б. Гетероядерные комплексы Fe^{II}, Fe^{III} и Mn^{II} с ацетат ионами / М.Б. Жоробекова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М. Рахимова, Ф. Мираминзода // Журнал физической химии. -2025. -Том 99. -№ 10. -С.1505-1512.

[17-М]. Самадов, А.С. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства некоторых алифатических аминокислот / А.С. Самадов, Қ.Н. Хакимов, А.Ф. Степнова, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.В. Кузин // Журнал физической химии. -2025. -Т. 99. -№ 5. -С. 732-739.

Нахустпатент ба ихтироот:

[18-М]. Малый патент № ТҶ 1357 РТ. Способ определения состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)-железа(III)-и констант их образования / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Қ.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ш.С. Эмомадова; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2201727. Дата подачи заявки 07.09.2022. Зарегистрировано 15.03.2023.

[19-М]. Малый патент ТҶ № 1465 РТ. Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.Б. Жоробекова, Қ.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; патентообладатель -

Эшова Г.Б. -№ 2301855. Дата подачи заявки 05.07.2023. Зарегистрировано 19.02.2024.

Фишурдаҳои мақолаҳо дар маводи конференсияҳои илмӣ:

[20-М]. Yusupov, N.Z. Complication of iron (II) (III) in aqueous solutions of monobaCys organic acid, models of the processes / N.Z. Yusupov, **E.F. Faizullaev**, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O. Rakhimova // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). -Иваново. -2013. -С. 45-46.

[21-М]. Юсупов, Н.З. Комплексообразование железа (II) (III) в водных растворах одноосновных органических кислот, модели процессов / Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исмагов, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная. Химия жидкофазных систем». - Иваново. -2013. -С. 45.

[22-М]. **Faizullaev, E.F.** Salt composition for therapeutic baths with an extract of juniper berries and coordination compounds of iron. / E.F. Faizullaev, A. Ismatov, M. Boboev, E. Kudratulloev, B. Sultonov, S. Sobirov, N.Y. Shukurova, M.S. Tabarov. // Материалы XXVI Международная чугаевская конференция по координационной химии. -Суздаль, Иваново. - 2014. -С. 60-62.

[23-М]. **Файзуллоев, Э.Ф.** Таъсири қувваи ионӣ ба раванди комплексошаклшудани дар маҳлул / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмоилова, А.С. Самадов, С.С.Комилов // Маводи конференсияи дуҷуми ҷумҳурии илмӣ-назаривии олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон». -Душанбе. - 2016. -С. 200-202.

[24-М]. Давлатшоева, Ҷ.А. Процессы образования координационных соединений цинка и железа с аминокислотами / Ҷ.А. Давлатшоева, М.У. Бобоев, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Л.В. Квятковская // Материалы XIII

Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». -Суздаль: -2018. -С. 53-54.

[25-М]. Rakhimova, M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / **E.F. Faizullaev**, M. Rakhimova, F. Miraminzoda // International conference on chemical biology and drug discovery. -Singapore: -2019. -P. 44.

[26-М]. Курбонбеков, Ч.С. Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта (II) в водно-ацетатной среде // Ч.С. Курбонбеков, Ш.С. Эмомадова, Ч.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.Б. Жоробекова // Материалы республиканская научно-практическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». –Душанбе: –Сино. -2020. -С. 24-27.

[27-М]. Рахимова, М. Исследование процессов комплексообразования в системе Cu(0)-Cu(II)-имидазол-вода / М. Рахимова, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Ч.А. Давлатшоева, Н.У. Кабутаршоева // Международный конгресс по химии гетероциклических соединений. -Сочи. -2021. -С. 378

[28-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Устойчивость смешаннолигандных, глицинатных гидрокс комплексов железа (II) при ионной силе раствора 0,75 моль/л. / Э.Ф. Файзуллозода, Г.Б. Эшова, Ч.А., Давлатшоева, М. Рахимова // Материалы XIII международной теплофизической школы «Теплофизика и информационные технологии». -Душанбе. -2022. -С. 145-150.

[29-М]. Рахимова М., Природная аминокислота-метионин и её комплексообразующая способность / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, И.А. МаЧидов, Ф. Мираминзода // Материалы X международная научно-практическая конференция на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». -Андижан: -2023. -С. 287-290.

[30-М]. Ҳақимов, Ч.Н. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳарорати 298 К дар маҳлули обӣ / Ч.Н. Ҳақимов, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.М. Нарзикулозода, А.С. Самадов // Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. -2023. -С. 10-14.

[31-М]. Ҳақимов, Ҷ.Н. Системабандии ҳосияти кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои алифатии моноаминӣ ва монокарбоксилӣ дар ҳарорати 298,2 К / Ҷ.Н. Ҳақимов, М.К. Каримов, А.С. Самадов, **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. - 2023. -С. 43-48.

[32-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Влияние ионной силы раствора на устойчивость гидроксоглицинатных комплексов Fe (II) и Fe(III) / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова, Г.Б. Эшова, Ҷ.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода // Сборник статей VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии». -Душанбе. -2024. -С. 213-220.

[33-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Системабандии ҳосияти протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ / Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов, Ҷ.Н. Ҳақимов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. -Душанбе. -2024. -С. 76-82.

[34-М]. Нарзиқулзода, М.М. Омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳароратҳои 278,2-288,2 К дар маҳлули обӣ / М.М. Нарзиқулзода, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.С. Самадов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. - Душанбе. -2024. -С. 113-119.

[35-М]. Каримов, М. Омӯзиши раванди комплексошосилшавии мис(II) бо глитсин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, Самадов А.С., **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи байналмилалии илмию амалӣ дар мавузи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. -Душанбе. -2025. -С. 130-134.

[36-М]. Нарзиқулзода, М.М. Раванди протолитӣ дар баъзе аминокислотаҳои ароматӣ / М.М. Нарзиқулзода, Ҷ.Н. Ҳақимзода, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.С. Самадов // Маводи конференсияи байналмилалии илмию амалӣ дар мавузи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. -Душанбе. -2025. -С.185-189

[37-М]. Каримов, М. Хосияти кислотагӣ - асосии серин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Қ.Н. Ҳакимзода, А.С. Самадов, **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавузи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамиятӣ он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникаӣ”. - Душанбе. -2025. -С. 182-185.

[38-М]. Самадов, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства серебра(I) и их протолитических свойств / А.С. Самадов, Д.Н. Ҳакимзода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, **Э.Ф. Файзуллозода** // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. -Душанбе. -2025. -С. 16-19.

[39-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Процесс комплексообразования в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. -Душанбе. -2025. -С. 167-173.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТИ

НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 1357

БА ИХТИРОИ

Тарзи муайян намудани таркиби комплексҳои глитсинати оҳани (II), оҳани (III) ва собитҳои ҳосилшавии онҳо дар системаи ҳомогенӣ

Дорандаи нахустпатент Эшова Г.Б., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Ҷ.А., Раҳимова М., Эмомадова Ш.С.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Эшова Г.Б., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Ҷ.А., Раҳимова М., Эмомадова Ш.С.

Аввалияти ихтироъ 07.09.2022

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 07.09.2022

Аризаи № 2201727

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 15 мартӣ с. 2023 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 7 сентябри с. 2022 то 7 сентябри с. 2032



ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 1465

БА ИХТИРОИ

Тарзи баланд бардоштани сифати кишти тухми гандум

Дорандаи
нахустпатент

Эшова Гулрухсор Бобоназаровна, Файзуллозода Эркин Фатхулло,
Жоробекова Майрамбу Бектемировна, Давлатшоева Джахонгул
Асанхоновна, Рахимова Мубаширхон, Мираминзода Фарида

Сарзамин

Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Эшова Гулрухсор Бобоназаровна, Файзуллозода Эркин
Фатхулло, Жоробекова Майрамбу Бектемировна, Давлатшоева Джахонгул
Асанхоновна, Рахимова Мубаширхон, Мираминзода Фарида

Аввалияти ихтироъ 05.07.2023

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 05.07.2023

Аризаи № 2301855

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 19 феввали с. 2024 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 5 июли с.2023 то 5 июли с.2033

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



«Тасдиқ мекунам»
Муовини аввал, муовини
ректори ДМТ оид ба таълим
Собирзода Н.М.
_____ 2023 с.

С А Н А Д

дар бораи татбиқи натиҷаҳои корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ
ва ихтироотӣ дар раванди таълим

Мо, дар зер имзокунандагон: директори ИИТ-и ДМТ, профессор Раҷабзода С.И., декани факултети химия, дотсент Файзуллозода Э.Ф., мудири кафедраи химияи физикӣ ва коллоидӣ, дотсент Давлатшоева Ҷ.А., мушовири академии дараҷаи якум дар шӯъбаи рӯзона, муаллими калон Эгамбердиев А.Ш. санади мазкурро оид ба татбиқи натиҷаҳои кори илмӣ-таҳқиқотӣ ва ихтироотӣ дар мавзӯи «Тарзи муайян намудани таркиби пайвастаҳои глитсинати оҳани (II) - оҳани (III) ва собитҳои ҳосилшавии онҳо дар системаи гомогенӣ» (нахустпатенти №ТJ 1357 аз «07» 09 соли 2022 то «07» 09 соли 2032 эътибордошта), ки аз ҷониби ходими калони илмӣ Эшова Г.Б., сарҳодими илмӣ Раҳимова М., устодони кафедраи кимиёи физикӣ ва коллоидии ДМТ Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Ҷ.А., Эмомадова Ш.С. таҳия шудааст ва дар раванди таълим аз соли 2015 то имрӯз барои иҷрои корҳои курсӣ, дипломӣ ва рисолаҳои номзадӣ, инчунин барои тадриси курсҳои таҳассусии «Оксредметрия», «Моделсозӣ дар кимиё» ва «Химияи пайвастаҳои координатсионӣ» мавриди истифода қарор доранд, тартиб медиҳем.

- Натиҷаи корҳои илмӣ, ки зимни иҷрои мавзӯи зикршуда ба даст омадааст ба қарори зайл аст.

- Тарзҳои муайян кардани таркиби пайвастаҳои глитсинати оҳани (II) - оҳани (III) бо роҳи титронии маҳлули муҳити туршдошта бо ишқор ва қиматҳои доимии қувваи ионии маҳлул, ки бо электродҳои платинагвӣ, хлорнукрагӣ ва шишагӣ элементҳои галваниро ташкил медиҳанд, таҳлили вобастагии таҷрибавии қувваи электроҳаракатдиҳанда (ҚЭХ) аз pH , pC_{ox} , pC_{red} , pC_L . Муайян кардани миқдори пайвастаҳои ҳосилшуда аз вобастагии функсияи таҷрибавии оксидонӣ аз pH .

- Тарзҳои исботи муодилаи функсияи назариявии оксидонӣ бо назардошти таркиби пайвастаҳои координатсионӣ ва собитҳои устувории онҳо, ки концентратсияи мувозинатии шакли протолитии лиганд дар бар мегирад ва вобаста ба pH -и муҳит тағйир меёбад.

- Асоси усули итератсияи функсияи таҷрибавӣ ва назариявии оксидонӣ аз рН ва ҳисоби собити устувории комплексои ҳосилшуда.

- Ҳисоби параметрҳои модели пайвастаҳои координатсионӣ, муайян кардани дараҷа ва ҳудудҳои ҳосилшавии комплексо, сохтани диаграммаи тақсимшавӣ.

Зимни таъбиқи ин дастоварди илмӣ дар раванди таълим натиҷаҳои зерин ба даст оварда шудаанд:

- бо роҳи таҷрибавӣ муайян кардани қиматҳои қувваи электроҳаракатдиҳандаи системаи оксидшавӣ-барқароршавӣ бо истифодаи электроди платинавӣ;

- муайян кардани кунҷҳои моили вобастагии қачхатаи таҷрибавӣ аз параметрҳои концентратсионӣ, ҳисоби қиматҳои функсияи таҷрибавии оксидонӣ ва итератсияи он бо функсияи назариявии оксидонӣ;

- ҳисоби қиматҳои ҳақиқии собити устувории комплексои ҳосилшуда.

Аз рӯи натиҷаҳои гирифташуда мақолаҳо дар маҷаллаҳои илмии Россия ва Тоҷикистон, ки ҷавобгӯи талаботи КОА (ВАК) мебошанд, нашр шудаанд, патенти ҚТ гирифта шудааст, инчунин дар асоси ин дастовардҳо як дастурамали таълимӣ барои чоп таҳия гардидааст.

Директори ИИТ ДМТ,
д.и.х., профессор

Раҷабзода С.И.

Декани факултети химия,
н.и.х., дотсент

Файзуллозода Э.Ф.

Мудири кафедраи химияи
физикӣ ва коллоидӣ, н.и.х., дотсент

Давлатшоева Ҷ.А.

Мушовири академии дараҷаи якум
дар шуъбаи рӯзона, муаллими калон

Эгамбердиев А.Ш.

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор,

проректор по учебной работе

Таджикского национального университета

Раджабзода Н.М.

2024



Акт

**о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс**

Мы, нижеподписавшиеся: директор НИИ ТНУ, профессор Раджабзода С.И., заместитель декана химического факультета по учебной работе, ст. преподаватель Эгамбердиев А.Ш., заместитель декана химического факультета по науке, доцент Джурабеков У.М., составили настоящий акт о внедрении результатов научно-исследовательской и патентной работы по теме «Способ повышения посевных качеств семян пшеницы» (малый патент на изобретение №ТJ 1465 действительный с 05.07.2023 г. по 05.07.2033 г.), полученный преподавателями кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета М. Рахимовой, Дж.А. Давлатшоевой, Э.Ф. Файзуллозода, сотрудниками НИИ ТНУ Эшовой Г.Б., Мираминзода Ф. и ст. преподаватель Ошского государственного университета М.Б. Жоробековой.

Эта разработка внедрена в учебный процесс и используется при выполнении курсовых, выпускных, магистерских работ, кандидатских диссертаций, проведении лекционных и практических занятий по спецкурсам «Окредметрия», «Моделирование в процессах комплексобразования», «Химия координационных соединений», «рН-метрия в комплексобразовании» с 2024 года по настоящее время.

Внедрены в учебный процесс следующие результаты.

- Установлено повышение энергии прорастания семян пшеницы, ускорение начала её созревания и расширение арсенала средств указанного назначения.
- Изучено влияние раствора комплекса Со(III) с аммиаком и серином на энергию прорастания семян пшеницы.
- Установлено, что оптимальной и наиболее эффективной концентрацией для замочки семян пшеницы является 0,001 % раствор комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Ser}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}\text{Cl}_2$. Указанный комплекс не является токсичным,

микроэлемент кобальт необходим как «металл жизни» на всех стадиях фенологического периода не только пшеницы.

- Изучено влияние растворов координационных соединений на энергию прорастания пшеницы сорта «Ватан».
- Исследовано влияние растворов координационных соединений на энергию прорастания пшеницы и показатели пшеницы сорта «Ватан».
- Исследовано, что улучшение качества семян пшеницы за счет жизненно важного микроэлемента кобальта, макроэлемента азота и биологически активной аминокислоты – серина.

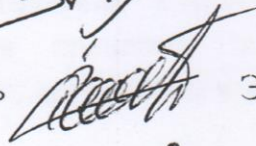
В учебном процессе студенты и соискатели химических и биологических направлениях получают полную информацию по следующим вопросам: методы синтеза гетероядерных координационных соединений, влияние растворов координационных соединений на энергию прорастания пшеницы, подбор наиболее эффективного гетероядерного или гетеровалентного комплексного соединения, выбор оптимальной концентрации координационных соединений, влияние комплексных соединений на содержание пигментов листьев твердой пшеницы и морфометрические показатели пшеницы. По полученным результатам опубликовано несколько статей в рецензируемых журналах Таджикистана, получен патент РТ.

Директор НИИ ТНУ д.х.н.,
профессор



Раджабзода С.И.

Заместитель декана по учебной
работе, к.х.н., ст. преподаватель



Эгамбердиев А.Ш.

Заместитель декана по научной
работе, к.х.н., доцент



Джурабеков У.М.