ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Курзиной Ирины Александровны на диссертационную работу Жоробековой Майрамбу Бектемировны «Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа (II), железа (III) и марганца (II)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия

1. Соответствие темы и содержания диссертации паспорту научной специальности. Область исследований соискателя соответствует паспортам научных специальностей неорганической химии и физической химии согласно следующим параграфам:

1.4.2. Неорганическая химия. Пункт 1. Определение характера взаимосвязи между составом, структурой и свойствами неорганических соединений (глава II). Пункт 2. Разработка методов изучения неорганических соединений (глава III). Пункт 3. Методы получения и изучения структуры и свойств материалов на основе неорганических соединений (глава IV). Пункт 4. Изучение химико-структурно-пространственных превращений неорганических соединений под различными воздействиями (главы III и IV). Химический состав и структура неорганических соединений (структура координационных соединений различных металлов), процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, моделирование процессов, происходящих в окружающей среде, растениях и живых организмах с участием объектов исследований в области неорганической химии.

1.4.5. Физическая химия. Пункт 3. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия (главы II-IV). Пункт 5. Изучение законов процессов изменения структуры и состава химических систем в условиях внешнего поля, температуры и давления, комбинированных физико – физико-химических воздействий (глава III). Пункт 6. Физико-химические основы процессов химической технологии (главы III и IV).

2. Актуальность темы исследования. Металлы переменной валентности, особенно Fe (II), Fe (III), Mn (II) и Mn (IV), их комплексные соединения, широко интересуют исследователей. Это обусловлено уникальными свойствами частиц: химическими, структурными, фармакологическими и каталитическими, с чем связан широкий спектр областей их применения. Следует отметить, что большая часть координационных соединений (или даже координационных узлов с гетероионами) входят в состав витаминов и важных ферментов, которые менее токсичны, не оказывают побочных действий, являются донорами 2-3 микроэлементов и активного лиганда одновременно, стимуляторами роста и микроудобрениями. Кроме того, они могут быть использованы как катализаторы для экстремальных (высокая температура и давление) процессов. Как микродобавки к кормам животных (особенно молодняка) и птиц перспективными являются гетероядерные комплексы Mn (II), Fe (II), Fe (III) с биологически активной уксусной кислотой. В связи с изложенным изучение формирования комплексов переходных металлов с указанными металлами и лигандом уксусной кислоты относится к приоритетному направлению современной неорганической, физической, координационной, бионеорганической химий.

Они имеют большую практическую и теоретическую значимости, т.к. выявляют новые аспекты применения результатов научных изысканий.

3. Степень новизны результатов в диссертации и выносимых на защиту полученных положений.

– Впервые исследованы области образования, доминирования и существования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O методом окислительного потенциала Кларка-Никольского в интервале ионной силы раствора 0,1÷1,0 моль/л ($Na(H)ClO_4$), температуре 298,2 К.

– Установлены закономерности процессов образования гетероядерных комплексов, найдены их составы, базисные и модельные параметры.

– Составлены математические и химические модели реакций образования комплексов Fe (III), Fe (II), Mn (II) в изученной системе, методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций рассчитаны их константы образования.

– Впервые выявлены возможные реакции образования смешаннолигандных, гетероядерных, гидроксоацетатных комплексных соединений, формирующихся в системах, составлены их материальные балансы и освещены возможные механизмы реакций.

– Определены мольные доли (степени накопления) комплексных соединений, построены диаграммы их распределения по шкале pH, с помощью которых установлены условия их направленного синтеза с максимальным выходом конечного продукта.

– Выявлены оптимальные условия формирования гетероядерных комплексов, разработаны оптимальные условия их выделения из раствора в твердом виде.

– Впервые предложены расчеты термодинамических констант и полной статистической обработки результатов эксперимента методом оксредметрии Кларка-Никольского. Впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}$ на семенах пшеницы сорта «ПОЛЕТ», выявлено их положительное влияние при применении в качестве стимулятора прорастания семян при увлажнении их перед севом. При этом, длина проростков увеличивается на 77,8 %, а их вес на 52,3 %.

4. Обоснованность и достоверность выраженных в диссертации выводов и рекомендаций.

Выводы работы сделаны на основе критического анализа полученных экспериментальных и расчетных данных, которые являются воспроизводимыми, точными, обработанными с применением современных методов математической статистики, новейших компьютерных программ, а также соответствуют литературным источникам, наиболее надежным из известных.

Выводы работы хорошо согласуются с выявленными экспериментальными, расчетными и теоретическими данными, закономерностями, полученными в рамках других подходов и основ неорганической, физической химий и координационной химий.

Рекомендации составлены по экспериментальным результатам, на основе данных трех-четырехкратных испытаний и их совместного анализа с литературными сведениями.

5. Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы из 132 наименований, изложенных на 152 страницах компьютерного набора, включает 32 рисунок, 31 таблицу и приложение (4 стр.).

Во введении обоснован выбор темы диссертационной работы, определяются её цель и основные задачи. Выделены положения, раскрывающие научную новизну работы, её теоретическую значимость и практическую ценность, последовательно представлены ключевые результаты и выводы, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приведены аналитический обзор литературы и теоретические основы исследования.

Свойства и роль компонентов (**п. 1.1**): рассмотрены физико-химические свойства и биологическое значение марганца и железа как ключевых биометаллов («металлов жизни»), а также уксусной кислоты как универсального лиганда и метаболита.

Координационные соединения (**п. 1.2**): проанализированы современные литературные данные по синтезу, строению и устойчивости комплексов переходных металлов с органическими лигандами, а также выявлена недостаточная изученность гетероядерных и гетеровалентных систем с ионами железа и марганца в ацетатных средах;

в том числе: метод окислительного потенциала (**п. 1.3**), изложены фундаментальные положения и математический аппарат метода оксредметрии Кларка–Никольского (общие уравнения окислительного потенциала, частные производные для определения ядерности комплексов и состава частиц, количества молекул лиганда во внутренней координационной сфере, а также подходы к математическому моделированию равновесий в растворах).

Вторая глава диссертационной работы посвящена описанию экспериментальной части, методике проведения потенциометрических исследований и статистической обработке данных. Электрохимические датчики и реактивы (**п. 2.1**): описаны измерительная аппаратура, электроды (платиновый индикаторный, стеклянный для контроля pH и хлорсеребряный сравнения), методика поддержания постоянной ионной силы с помощью индифферентных электролитов, а также требования к чистоте и подготовке реактивов.

Методика получения зависимостей ЭДС (**п. 2.2**): представлены алгоритмы построения экспериментальных изотерм электродвижущей силы как функций от концентрационных параметров системы (pH, $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac}) для выявления преобладающих комплексных форм.

Определение ядерности (**п. 2.3**) и числа лигандов (**2.4**): с использованием метода оксредметрии Кларка–Никольского и анализа первых частных производных, определена ядерность окисленных (q = 1, 2) и восстановленных (p = 1) форм металлов, а также число координированных ацетат-ионов и гидроксогрупп во внутренней сфере комплексов;

в том числе: статистическая обработка и константы (**п. 2.5**), изложены правила математической и статистической обработки результатов эксперимента, а также итерационный расчет логарифмов констант образования комплексов, подтверждающий высокую достоверность и воспроизводимость данных.

Третья глава диссертационной работы посвящена детальному обсуждению экспериментальных результатов исследования гетероядерного комплексообразования в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O. Для этого изучены зависимости электродвижущей силы (ЭДС) системы от pH, температуры и ионной силы раствора методом окислительного потенциала Кларка–Никольского (**п. 3.1**): при pH <1,5-1,8 на кривых зависимостей ЭДС от pH наблюдается прямолинейный участок. Это указывает, согласно теории метода, на отсутствие комплексообразования. При дальнейшем повышении pH потенциал системы уменьшается, что свидетельствует об участии в

процессе комплексообразования Fe (III), а затем и восстановленной формы Fe (II). В присутствии ионов Mn (II) кривая ЭДС–pH смещается в область более низких значений pH, что подтверждает усиление процессов комплексообразования и возможное включение марганца в состав смешанных гетероядерных соединений. Сам Mn (II) в данных условиях устойчивых комплексов не образует.

Были исследованы зависимости ЭДС системы от ионной силы раствора. Ионная сила раствора существенно влияет на положение кривых (**п. 3.2**), сохраняя при этом общий характер наклона, что свидетельствует о том, что состав образующихся комплексных частиц не изменяется, хотя силы электростатического влияния базисных частиц уже другие.

Для определения стехиометрического состава и ядерности образующихся гетероядерных комплексов (**п. 3.3**), показателей концентраций компонентов $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$ и pC_{HAc}, при pH = 2,0 наклон кривой равен нулю, что подтверждает отсутствие комплексообразования в этой среде. При значениях pH от 5,5 до 9,0 наклоны кривых составляют ν (≈59 мВ), что указывает на вхождение в состав образующихся комплексов одного атома железа (III), образуются моноядерные комплексы. При pH> 10,0 начинается гидролиз Fe (III) с выпадением осадка. Комплексообразование с участием ионов Fe(II) имеет место в интервале pH 4,5-9,6. Наклон кривых имеет значение ν, что свидетельствует о присутствии одного атома железа(II) во внутренней координационной сфере комплекса. В интервале pH = 5,5-9,0 фиксируются наклоны, равные ν. Это доказывает непосредственное включение одного иона марганца Mn (II) в состав гетероядерного координационного соединения. Вне этого интервала pH марганец комплексов не образует, т.к. наклон равен нулю. Анализ наклонов кривых в зависимости от концентрации уксусной кислоты выявил, что при pH ≈5,0 наклон равен ν (координируется один ацетат-ион), с изменением условий наклон возрастает до 2 ν (присоединяются два лиганда). В слабощелочной среде при pH = 9,0 наклон вновь равен ν (один лиганд во внутренней сфере).

На основе найденных наклонов экспериментальных зависимостей ЭДС построена стехиометрическая матрица равновесий и разработана химическая модель исследуемой системы (**п. 3.4**): она учитывает материальный баланс базисных частиц (g, p, b, s, l, k) и отражает формирование 7 координационных соединений. Моноядерных ацетатных и гидроксоацетатных комплексов железа (III) - $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$, гетероядерных комплексов железа и марганца - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$ и $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$;

в том числе: комплексов железа (II) - $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$, $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$ и $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. Ионы Mn (II) непосредственно участвуют в образовании гетероядерных частиц с железом (III), в то время как самостоятельных устойчивых комплексов с железом (II) в данных условиях не образуют.

Для количественной оценки параметров комплексообразования применен метод последовательного приближения (итерации) экспериментальной ($f^0_Э$) и теоретической ($f_T{}^0$) окислительных функций от pH (**п. 3.5**): при максимальном приближении которых за 8–10 попыток можно определить достоверные значения констант устойчивости комплексов. Установлено, что с ростом ионной силы раствора (I = 0,10÷1,00 моль/л) значения констант образования всех выявленных комплексных соединений закономерно уменьшаются. Это обусловлено изменением степени сольватации частиц и усилением электростатических взаимодействий в растворе. На основании рассчитанных констант образования комплексов, а

также равновесных концентраций свободных и координированных форм железа и марганца были определены степени накопления отдельных комплексных частиц, построены диаграммы распределения, показывающие изменение молярных долей отдельных комплексных форм в зависимости от значения pH среды. Данные позволили оценить области существования и доминирования всех формирующихся комплексов исследуемой системы, определить численные значения термодинамических констант устойчивости комплексов, которые были найдены экстраполяцией кривых зависимости констант образования комплексов от ионной силы раствора на ноль. Она содержит область доминирования комплексов по шкале pH, максимальную степень накопления при численных значениях pH. Эти характеристики считаются базисными параметрами комплексных частиц. Полученные численные значения термодинамической константы образования комплексов (β^0_{qpbslk}) будут включены в базу справочных данных по термодинамическим константам для использования специалистами для необходимых расчетов;

в том числе: установлены зависимости констант устойчивости всех комплексов от ионной силы раствора при пяти её значениях: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л. Выведены их математические выражения, определены коэффициенты уравнений, а также найдена достоверность полученных данных, которая составляет от 95,11 до 98,78 %. Выведенные уравнения позволяют описывать изменение устойчивости комплексов в других условиях экспериментальной среды.

Четвертая глава диссертации посвящена возможностям использования гетероядерного комплекса Fe (III) и Mn (II) с ацетат-ионами в аграрной промышленности, его синтезу и использованию в зерноводстве. Для нормальной жизнедеятельности всех растений наряду с обычными органическими и неорганическими элементами питания необходимы микроэлементы, отличающиеся высокой биологической активностью и входящие в состав ферментов, гормонов, различных комплексов и витаминов (**п.4.1**): осуществлен синтез гетероядерного ацетатного комплекса Fe (III) и Mn (II). В качестве исходных реагентов использовали уксусную кислоту (1); сульфаты марганца ($MnSO_4$ (2)) и железа ($FeSO_4$(3)), а также $Fe_2(SO_4)_3$ (4). Разбавленные растворы готовили на бидистиллированной воде с многократной фильтрацией. Объемные соотношения воды и уксусной кислоты составляли 3:1, 4:1 и 5:1. Растворы размещали в колбах в строгой последовательности. При непрерывном перемешивании в течение 15–20 минут смешивали растворы солей металлов, после чего полученную смесь медленно добавляли в готовый раствор уксусной кислоты. Все эксперименты проводились в атмосфере инертного газа (аргона или азота) для предотвращения окисления Fe (II).

Реакционную смесь многократно фильтровали, выпаривали при температуре 28–30 ^{0}C. При появлении над раствором характерной пленки чашку переносили в прохладное место до появления первых кристаллов. Процесс кристаллизации занимал от 4 до 5 недель.

Наличие железа (III) в растворе комплекса установлено реакцией с гексацианоферратом калия (**п.4.2**): количество определялось гравиметрическим методом, путем осаждения в виде $Fe(OH)_3$. Теоретическое содержание Fe (III) составило 18,66 %, практический выход - 36,82 %. Присутствие марганца доказано с помощью 10 % раствора нитрата серебра и персульфата аммония. Появляется розовое или красно-фиолетовое окрашивание исследуемого раствора. Содержание Mn (II) составило 17,72 %, при расчетном значении 18,33 %.

Определение массовых долей углерода, водорода, кислорода и серы выполнялось методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре *IRAffinity-1* (Shimadzu Corporation, Япония). Сопоставление экспериментальных данных с расчетными значениями свидетельствует об их высокой степени соответствия. Качественный и количественный анализы на содержание Fe (II) в комплексе были отрицательными. Использованные результаты позволили установить брутто формулу комплексного соединения: $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$. Наличие в структуре различных ионов металлов подтверждает принадлежность полученного вещества к гетероядерным координационным соединениям.

Экспериментальная оценка свойств ацетатного гетероядерного комплекса Fe (III); Mn (II) как средства для предпосевного замачивания семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ» **(п. 4.3):** получены и представлены данные по лабораторным испытаниям комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на посевные качества семян и морфометрические показатели проростков пшеницы испытанного сорта. Оценка всхожести семян проведена на третьи сутки после закладки опыта. В оптимальном варианте (семена пшеницы замочены в 0,05 % растворе), прирост всхожести составил 22,44 % по сравнению с контролем. Такая обработка семян оказывает выраженное ростостимулирующее действие на корневую систему проростков на 52,93 %;

в том числе: установлено синергетическое действие биогенных металлов железа и марганца совместно с ацетат-лигандом, в результате чего активизируются ферментативные и обменные процессы на ранних этапах онтогенеза. За счет влияния комплекса показатели веса проростков увеличились на 52,93 %, относительно длины проростков отмечены следующие изменения: в части прототипа повышение показателей составили 17,70 %, а в опытном варианте (гетероядерный комплекс) на 77,85 %. Масса проростков увеличилась по сравнению с контролем на 52.93 % и 22.87 % относительно прототипа.

6. Научное, практическое, экономическое и социальное значение диссертации.

Исследованные области образования, доминирования и существования комплексов в изученной системе: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O, установленные закономерности формирования гетероядерных комплексов, найденные их составы, базисные и модельные параметры, составленные математические и химические модели реакций образования комплексов Mn (II), Fe (III), Fe (II), их устойчивость, определенная методом итерации, уравнения реакций образования смешаннолигандных, гетероядерных комплексных соединений составленных на основе материального баланса, степени накопления комплексных соединений, диаграммы их распределения по шкале pH, оптимальные условия формирования гетероядерных комплексов, принципы моделирования процессов образования комплексов, предложенные алгоритмы расчетов термодинамических констант и полной статистической обработки результатов экспериментов полностью дополняют теоретические основы по гетероядерным комплексам указанных выше металлов с уксусной кислотой в соответствующих разделах неорганической, физической и координационной химии, а также составят новые справочные данные по термодинамическим, физико-химическим и биологическим свойствам комплексов железа и марганца.

Практическая ценность работы. Микроэлементы Mn (II), Fe (III), Fe (II), а также уксусная кислота являются важными биологически активными компонентами. Известно, что полученные на их основе комплексы по аддитивной схеме могут проявлять ещё более активные лечебные и физиологические свойства. Поэтому указанные выше комплексы

могут быть основой лекарственных препаратов и применены в фармакологии, медицине, косметологии для омолаживания кожи. Кроме того, они широко могут быть использованы в аграрной промышленности как микроудобрения, в ветеринарии и птицеводстве как микробиодобавки к кормам животных и птиц. Целевой адресной доставке лекарств могут способствовать более устойчивые комплексы железа, марганца.

Помимо вышеперечисленного, синтезированные комплексы содержат два микроэлемента и лиганд биоактивной уксусной кислоты, следовательно, могут быть основными компонентами лекарственных препаратов 3 в 1. Такие лекарственные средства более эффективные, чем обычные, не имеют побочного влияния, т.к. их используют в минидозах. Стремление поднимать уровень здоровья населения всех возрастов является одним из важных решений социальных вопросов.

В работе использовано моделирование реакций образования комплексов, что совместно с современными компьютерными программами позволяет достоверно, быстро определить состав и модельные параметры комплексов. Такой принцип моделирования довольно просто можно применять в других окислительно-восстановительных системах с органическими лигандами. Найденные модельные параметры комплексов можно использовать для определения оптимальных условий их выделения из раствора, т.е. осуществления направленного их синтеза. Все рассчитанные константы могут быть использованы как готовые справочные данные специалистами химиками различного профиля. Кроме того, результаты, полученные в данной диссертационной работе, могут быть использованы при чтении разделов курсов «Неорганическая химия», «Физическая химия» и «Координационная химия», специальных курсов этого направления, а также при выполнении соискательских и выпускных работ, диссертаций.

7. Публикации результатов исследования по теме диссертации. Соискателем, Жоробековой М.Б., по теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах ВАК РТ (всего 3 статьи), РФ (всего 3 статьи, все Scopus), Киргизстан (1 статья) ([1-А] - [7-А], патент ([8-А]), в материалах конференций (4 работы ([9-А] - [12-А]), 1 методическое пособие ([13-А]), издано в Душанбе: Сино. Содержание всех опубликованных соискателем работ полностью освещено в диссертационной работе и автореферате, использованные материалы других исследователей все имеют соответствующие ссылки.

8. Соответствие оформления диссертации установленным требованиям. Оформление диссертации Жоробековой М.Б. на тему «Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа (II), железа (III) и марганца (II)» полностью соответствует установленным требованиям Приложения 5 к Порядку присуждения ученых степеней.

Автореферат составлен на основе результатов диссертации, он полностью соответствует её содержанию и требованиям к оформлению. Несмотря на положительную оценку отзыва, в диссертации имеются некоторые недостатки, которые следует отметить:

1. Автором установлено, что зависимости ЭДС системы Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O от ионной силы раствора (рис. 17, стр. 76 диссертации) смещаются в сторону меньших значений pH и комплексообразование ускоряется, что связано с силами взаимодействия базисных частиц системы. Не ясно, что именно имеется в виду.

2. Относительно исследованной системы (рис. 20, стр. 80 диссертации) и зависимости ЭДС от pCMn(II). Определено, что марганец может включаться в образование комплексов в

интервале pH = 5,5 ÷ 9,0. Внутренние координационные сферы частицы содержат только по одному атому марганца. Чем можно объяснить это явление?

3. В чем заключается главная особенность процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах и что позволяет автору получать более точные, достоверные результаты?

Указанные недостатки не влияют на теоретическое и практическое значения, содержание данной диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Жоробековой М.Б. является завершенным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком научном уровне. Полученные результаты достоверны, что доказано статистической обработкой данных с использованием современных методов и новейших компьютерных программ, выводы обоснованы. Публикации автора вполне отражают содержание диссертационной работы. Соискателем, Жоробековой М.Б., по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах ВАК РТ (всего 3 статьи), РФ (всего 3 статьи, все Scopus), РКиргизстан (1 статья) ([1-А] - [7-А], патент ([8-А]), в материалах конференций (4 работы ([9-А] - [12-А]), 1 методическое пособие ([13-А]), издано в Душанбе: Сино. Содержание всех опубликованных соискателем работ освещено в диссертационной работе и в автореферате, другие материалы имеют соответствующие ссылки. Диссертационная работа написана грамотно и аккуратно оформлена.

Диссертационная работа Жоробековой Майрамбу Бектемировны «Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа (II), железа (III) и марганца (II)», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия, выполнена на высоком научном уровне, соответствует Порядку присуждения ученых степеней, ученых званий, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанным специальностям.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой природных соединений,
фармацевтической и медицинской химии
Химического факультета ТГУ
д-р физ.-мат. наук (01.04.07 – Физика
конденсированного состояния) Курзина Ирина Александровна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», e-mail: kurzina99@mail.ru, телефон: 7 9138821028

подпись Курзиной И.А. заверяю Осипова Татьяна Юрьевна
Ученый секретарь Ученого совета ТГУ

27.11.2026