О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию
Жоробековой Майрамбу Бектемировны на тему:
«Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа(II), железа(III) и марганца(II)», 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, в 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 железо, марганец, их комплексные соединения, широко интересуют исследователей. Это связано с уникальными свойствами частиц: химическими, структурными, фармакологическими и каталитическими, с чем и связано огромное количество областей их применения. Большая часть комплексов 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. Они могут быть катализаторами экстремальных (высокая температура и давление) процессов. Перспективными как микродобавки к кормам животных (особенно молодняка) и птиц являются гетероядерные комплексы Mn(II), Fe(II), Fe(III) с биологически активной уксусной кислотой. Поэтому, 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 данного научного изыскания.

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

- Впервые исследованы области образования, доминирования и существования комплексов в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O методом оксредметрии 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 в изученной системе, методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций рассчитаны их константы образования.

- Выявлены впервые возможные реакции образования смешаннолигандных, гетероядерных, гидроксоацетатных комплексных соединений, составлены их материальные балансы и освещены возможные механизмы реакций.

- Определены степени накопления комплексов, построены диаграммы их распределения по шкале pH, по которым установлены условия синтеза с максимальным выходом конечного продукта.

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

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

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

- На основе критического анализа полученных экспериментальных и расчетных данных, которые являются воспроизводимыми, точными, обработанными на основе 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 132наименований, изложенных на 152 страницах компьютерного набора, включает 32 рисунок, 31 таблиц и приложение (4 стр.).

Во введении обоснован выбор темы диссертации, определены её цель и главные задачи. Выявлены положения, раскрывающие научную новизну работы, её теоретическую и практическую значимости. Кроме того, представлены последовательно основные результаты и выводы, которые были вынесены на защиту.

Первая глава диссертации включает аналитический обзор литературы и теоретические основы метода исследования.

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

Проанализированы комплексные соединения (**п. 1.2**): литературные данные по синтезу, строению и устойчивости комплексов переходных металлов с органическими лигандами, выявлена недостаточная изученность гетероядерных систем железа и марганца в ацетатных средах;

в том числе: метод оксредметрии (**п. 1.3**), изложены фундаментальные положения и математический аппарат метода Кларка–Никольского (общие уравнения окислительного потенциала, а также подходы к математическому моделированию равновесий в растворах).

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части и статистической обработке данных. Электрохимические датчики и реактивы (**п. 2.1**): описаны измерительная аппаратура, электроды, методика поддержания постоянной ионной силы, а также требования к подготовке реактивов.

Методика получения зависимостей ЭДС (**п. 2.2**): определены алгоритмы изотерм электродвижущей силы как функций от параметров

системы (pH, $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$), $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac}) для нахождения доминирующих комплексных форм.

Определение ядерности металлов (**п. 2.3**) и числа лигандов (**2.4**): по методу оксредметрии, 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 итерационный расчет логарифмов констант образования комплексов (**п. 2.5**), приведены правила математической и статистической обработки результатов эксперимента дающие высокую достоверность и воспроизводимость.

Третья глава диссертации включает обсуждение экспериментальных данных системы Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O. Изучены ЭДС системы от pH, температуры и ионной силы раствора методом окислительного потенциала (**п. 3.1**): при pH < 1,5-1,8 на зависимостях ЭДС от pH наблюдается прямолинейный участок, отсутствует комплексообразование. Далее потенциал системы уменьшается, в процессе комплексообразования участвует Fe(III), а затем и Fe(II). В присутствии ионов Mn(II) кривая ЭДС–pH смещается в область более низких значений pH. Усиливается процесс комплексообразования и возможно включение марганца в состав смешанных гетероядерных соединений. Сам Mn(II) в данных условиях устойчивых комплексов не образует.

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.

Состав и ядерность гетероядерных комплексов определяются (**п. 3.3**): по показателям $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$ и pC_{HAc}. При pH = 2,0 наклон кривой равен нулю, комплексообразование в этой среде отсутствует. При pH от 5,5 до 9,0 наклоны равны ν (≈59 мВ), в состав образующихся комплексов входит один атом 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 доказывает включение одного иона марганца Mn(II) в состав гетероядерного комплекса. Анализ кривых ЭДС от pC_{Ac} выявил, что при pH ≈5,0 наклон равен ν (координируется один ацетат-ион), с возрастанием pH он увеличивается до 2 ν (присоединяются два лиганда). При pH = 9,0 наклон вновь равен ν (один лиганд во внутренней сфере).

По всем найденным наклонам зависимостей ЭДС построена стехиометрическая матрица равновесий и разработана химическая модель системы (**п. 3.4**): с учетом материального баланса базисных частиц (g, p, b,

s, l, k) и отражает формирование 7 комплексов. 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), 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 их максимальном приближении за 8–10 попыток можно найти достоверные значения констант устойчивости комплексов. Установлено, что с ростом ионной силы раствора (I = 0,10÷1,00 моль/л) значения констант закономерно уменьшаются, что связано с изменением степени сольватации частиц в растворе. С использованием рассчитанных констант образования комплексов и равновесных концентраций свободных и координированных форм железа и марганца определены степени накопления комплексных частиц, построены диаграммы распределения. Они позволили оценить области существования и доминирования формирующихся комплексов системы, определить значения термодинамических констант их устойчивости, области их доминирования и максимальную степень накопления по шкале 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 использованию гетероядерных и гетеровалентных комплексов переходных металлов в аграрной промышленности, синтезу гетероядерных комплексов Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами и использованию в зерноводстве. Для нормальной жизнедеятельности всех растений необходимы микроэлементы,

отличающиеся высокой биологической активностью и входящие в состав ферментов, гормонов, различных комплексов и витаминов. Осуществлен синтез гетероядерного ацетатного комплекса Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами (**п.4.1**): исходными реагентами были уксусная кислота (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. Объемные соотношения воды и уксусной кислоты составляли 3:1, 4:1 и 5:1. В течение 15–20 минут растворы непрерывно перемешивали. Смешивали соли металлов, смесь медленно добавляли в готовый раствор уксусной кислоты. Все опыты проводились в атмосфере инертного газа (аргона или азота). После многократной фильтрации, раствор выпаривали при 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 времени.

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

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

Экспериментальная оценка 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 синтезированного соединения $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на посевные качества семян и морфометрические показатели проростков. Всхожесть семян оценена на третьи сутки после закладки опыта. В опытном варианте семена пшеницы замочены в 0,05 % растворе комплекса, прирост всхожести составил 22,44 % по сравнению с контролем. Замочка семян оказала

выраженное ростостимулирующее действие на корневую систему проростков на 52,93 %;

в том числе: выявлен синергетический эффект биогенных железа и марганца с ацетат-лигандом, в результате активизированы ферментативные и обменные процессы на ранних этапах онтогенеза. Так показатели веса проростков увеличились на 52,93 %, длина проростков относительно прототипа на 17,70 %, а по сравнению с контролем на 77,85 %. Масса проростков увеличилась по сравнению с контролем на 52.93 %.

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

-Исследованные области образования, доминирования и существования комплексов в системе: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O, установленные закономерности формирования гетероядерных соединений, 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 соединений, составленных на основе материального баланса, их степени накопления, диаграммы распределения по шкале pH, оптимальные условия формирования, принципы моделирования процессов образования комплексов, предложенные алгоритмы расчетов термодинамических констант и 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 составит 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. 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.

Синтезированные комплексы содержат два микроэлемента и лиганд биоактивной уксусной кислоты, следовательно, могут быть основными компонентами лекарственных препаратов 3 в 1. Они более эффективные, чем существующие, побочного влияния вообще не имеют, т.к. их используют в

минидозах. Кроме того, стремление поднимать уровень здоровья населения всех возрастов является одним из важных решений социальных вопросов.

В работе использовано моделирование равновесий системы, 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. Найденные модельные параметры комплексов можно использовать для определения оптимальных условий их выделения из раствора. Все рассчитанные константы могут быть использованы как готовые справочные данные специалистами химиками различного профиля. Кроме того, результаты данного исследования 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), 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 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. Диссертация оценена положительно, но в работе имеются некоторые недостатки, которые следует оговорить.

1. Почему ацетатные гидроксокомплексы трехвалентного железа $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$ содержит по одной гидроксогуруппе во внутренной координацоннойсфере, а в гидроксоацетатных гетероядерных комплексах железа(III) и Mn(II) $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ металлы сразу координируют две гидроксогруппы? Такая зависимость сохраняется и в случае с двухвалентным железом, который образует частицы состава $[Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$.

2. Возможные механизмы реакций формирования комплексов железа сильно зависят от ионной силы рабочего раствора, объясните почему на примере реакций Fe(III), где количество механизмов снижается почти на 50%.

3. Чем отличаются друг от друга экспериментальная теоритическая окислительная функции, для чего эти величины последовательно приближаются.

4. В тексте диссертации использованы термодинамическая константа устойчивости комплексов (β^0_{qpbslk}) и просто константа устойчивости (β_{qpbslk}) . Из текста работы не понятно как определяется величина (β^0_{qpbslk}) Каким методом вы получили эти величины?

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

В целом диссертация Жоробековой Майрамбу Бектемировны по теме: «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 Порядка присуждения ученых степеней, ученых званий, и её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанным специальностям.

З а к л ю ч е н и е

Диссертационная работа Жоробековой М.Б. на тему: «Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа(II), железа(III) и марганца(II)», на соискание ученой степени кандидата химических наук является завершенным исследованием, выполненным автором на высоком научном уровне. Полученные результаты достоверны, что доказано статобработкой данных новейшими методами и компьютерными программами, выводы обоснованы. Публикации автора отражают содержание диссертации. 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 опубликованных соискателем работ освещено в диссертации и автореферате, другие материалы имеют соответствующие ссылки.

Диссертационная работа написана грамотно и аккуратно оформлена. Тема и результаты исследования соответствуют паспорту специальностей: 1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия (химические науки) на основании и согласно Порядка присвоения ученых степеней и ученых званий

диссертационному совету дает право принять диссертацию на защиту, а ее автор Жоробекова Майрамбу Бектимировна – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия (химические науки).

Доктор технических наук, доцент Исозода Д.Т.

Подпись д.т.н., доцент Исозода Д.Т.

заверяю:

Начальник ОК и СР Института энергетики Таджикистана Каримов З.А.

ШУЪБАИ КАДРҲО ВА КОРҲОИ МАХСУС

20.11.2026

Адрес организации, предоставившей отзыв:

735162, Республика Таджикистан, Хатлонская область, Кушониёнский район, поселок Бохтариён, ул. Н. Хусрава 73