УДК: 546.72/.73:544
ББК: 24.12:24.5 (2Р)
Ж-81

На правах рукописи

ЖОРОБЕКОВА МАЙРАМБУ БЕКТЕМИРОВНА

«ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТАТНЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II), ЖЕЛЕЗА(III) И МАРГАНЦА(II)»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальностиям:
1.4.2. Неорганическая химия;
1.4.5. Физическая химия

Душанбе – 2026
Ош –2026

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета и кафедре фармацевтической химии, технологии лекарственных средств медицинского факультета Ошского государственного университета Республики Кыргызстан

Научные руководители:	**Рахимова Мубаширхон –** доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета; **Маметова Алтынай Сулеймановна –** доктор химических наук, доцент, ведущий специалист Центра карьеры и трудоустройства КГМА им. И.К. Ахунбаева
Официальные оппоненты:	**Курзина Ирина Александровна –** доктор физико-математических наук, профессор кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного универирситета; **Исозода Диловаршох Тарик –** доктор технических наук, доцент, ректор энергетического института Таджикистана
Ведущая организация:	кафедра неорганической химии Таджикского Государвенного педагогического университета им. С. Айни

Защита состоится 17 декабря 2026 года в 13:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D.KOA-136 при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж. E-mail: Tojiddin_8989@mail.ru, тел.: (+992) 918157026, факс: (992-372) 217711.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в центральной библиотеке Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17.

Автореферат разослан «___» _____2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент  Бобокалонов Т.Б.

Введение

Актуальность темы. Значительный научный интерес представляет изучение координационных соединений переходных металлов, характеризующихся способностью существовать в нескольких степенях окисления. Среди них особое место занимают соединения железа^{II}, железа^{III} и марганца^{II}, которые широко распространены в природных и техногенных системах. Высокая координационная активность данных металлов обусловливает их участие в процессах комплексообразования, катализа и окислительно-восстановительных превращениях. Благодаря этим свойствам они выполняют важные функции в биологических объектах и оказывают существенное влияние на протекание химических процессов в окружающей среде и промышленных технологиях.

Роль существующих координационных соединений очень трудно переоценить, потому как они используются более чем в 600 направлениях науки, техники. Они являются незаменимыми в фармакологии, медицине, косметологии, ветеринарии и многих областях аграрной промышленности.

Многие комплексы переходных металлов, как железо, медь, кобальт, никель и цинк являются высокоэффективными катализаторами химико-технологических процессов, протекающих при экстремальных условиях, т.е. высоких температуре и давлении. Они, также, служат моделями для исследования конкурентного взаимодействия лигандов во внутренней координационной сфере, специфически влияют на стереохимию структур, их химические, физические и биологические свойства.

В последние годы координационные соединения привлекают всё большее внимание исследователей благодаря широкому спектру их практического применения и уникальным физико-химическим свойствам. Особый интерес к данным соединениям связан с их важной ролью в биологических системах. Многие из них входят в состав ферментативных комплексов, коферментов и витаминов, обеспечивающих протекание жизненно необходимых биохимических процессов в организме.

Значительное место координационные соединения занимают и в современной фармацевтике. На их основе создаются лекарственные средства, используемые для профилактики и лечения различных заболеваний сердечно-сосудистой системы, включая ишемическую болезнь сердца и хроническую сердечную недостаточность, а также патологий сосудов, органов пищеварения, мочевыделительной системы и органов зрения. Особенно перспективными считаются гетероядерные и гетеровалентные комплексы, обладающие комплексным биологическим действием.

Комплексные соединения металлов переменной валентности имеют большое практическое значение в областтях био- и химической технологий. Наиболее широко используются комплексы таких металлов, как медь, никель, желез, цинк и кобальт. Они являются катализаторами многих гомо- и гетерогенных систем, а также химических процессов. Обычно их применение существенно помогает повышать скорость процессов, селективность получения целевых конечных продуктов, а также устойчивость систем, которые работают только при высоких давлениях и повышенных температурах. Комплексы d-элементов часто входят в состав сложных биологических систем и биополимеров, выполняют роль доноров микроэлементов и биологически активных компонентов.

Координационные соединения находят широкое применение и в сельском хозяйстве благодаря их способности оказывать положительное влияние на физиологические процессы растений. Использование таких веществ способствует активизации роста и развития сельскохозяйственных культур, повышению их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды и увеличению урожайности. В животноводческой отрасли, включая птицеводство, комплексы металлов успешно используются в качестве биологически активных кормовых компонентов, обеспечивающих организм животных необходимыми микроэлементами в легкоусвояемой и экологически чистой форме.

Особое внимание исследователей привлекают гетероядерные и гетеровалентные комплексы марганца с другими переходными металлами. Сочетание в одной координационной системе нескольких металлоцентров позволяет получать соединения с новыми функциональными свойствами и повышенной биологической активностью. Такие вещества рассматриваются как перспективная основа для разработки современных лекарственных средств, микроудобрений нового поколения, регуляторов роста растений и высокоэффективных кормовых добавок, предназначенных, прежде всего, для молодняка сельскохозяйственных животных и птиц.

В связи с возрастающим практическим значением подобных соединений особую актуальность приобретают исследования закономерностей их образования, устойчивости и свойств в растворах. Значительный научный интерес представляет изучение процессов координации ионов переходных металлов органическими лигандами, в частности производными уксусной кислоты.

Получение новых сведений о механизмах комплексообразования в таких системах имеет важное значение для дальнейшего развития координационной, физической, неорганической и бионеорганической химии, а также для расширения возможностей практического применения координационных соединений в различных областях науки и техники.

Несмотря на значительные достижения координационной химии, многие аспекты комплексообразования в многокомпонентных окислительно-восстановительных системах до настоящего времени остаются недостаточно изученными. Особенно ограниченными являются сведения о механизмах формирования и устойчивости гетеровалентных, гетероядерных и полиядерных координационных соединений, которые играют важную роль в функционировании биологических систем.

Исследование закономерностей комплексообразования позволяет глубже понять природу межмолекулярных взаимодействий, определить факторы, влияющие на устойчивость комплексных частиц, а также создать научную основу для их практического использования в различных областях химии, биологии, медицины и материаловедения.

Отсутствие достаточной информации о составе и поведении гетеровалентных и гетероядерных комплексов существенно затрудняет решение ряда важных теоретических вопросов и ограничивает возможности направленного синтеза новых координационных соединений с заданными свойствами.

Подобные исследования обладают значительной теоретической и практической ценностью. Они способствуют развитию фундаментальных основ химической науки, позволяют выявлять ранее неизвестные физико-химические и биологические свойства координационных систем, а также открывают новые возможности для практического применения результатов научных исследований.

Одной из важнейших задач современной науки является создание лекарственных препаратов, отличающихся высокой биологической активностью, хорошей усвояемостью, низкой токсичностью и минимальным проявлением побочных эффектов.

В этом отношении особый интерес представляют гетеровалентные и гетероядерные координационные соединения с органическими лигандами, которые обладают перечисленными свойствами и рассматриваются как перспективные соединения для медицинского применения.

Степень научной разработанности проблемы. Исследования, проведенные Девятовым Ф.В., Алиевым Т.В. и Гусевой Г.Б. [1-3] по образованию гетероядерных комплексов с органическими лигандами встречаются в литературе часто. Изучено большое количество систем в водных, неводных, водно-органических растворителях с привлечением различных современных физико-химических методов. Процессы гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования в окислительно-восстановительных системах металлов различной природы: Fe(II), Fe(III) и Mn(II) в водных растворах уксусной кислоты CH_3COOH не изучены вообще. В настоящей работе используется очень простой, точный, чувствительный и недорогой метод окислительного потенциала, предложенный для

исследования процессов комплексообразования видными учеными Кларком и Никольским. Этим методом, к сожалению, пока пользуются только в Таджикском национальном университете и начали работать в Ошском государственном университете.

Связь исследования с программаы (проектами) и научными тематиками. Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета по теме: «Синтез и исследование координационных соединений переходных металлов с лигандами органических кислот», номер государственной регистрации TGR 011TG6044 2019-2023 г.г., а также кафедре фармацевтической химии и технологии лекарственных средств медицинского факультета Ошского государственного университета Республики Кыргызстан.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования. Изучение процессов формирования гетероядерных координационных соединений в системе железо(II)-железо(III)-марганец(II)-уксусная кислота-вода, определение их химического состава, условий существования, термодинамических характеристик, а также химических и биологических свойств полученных комплексов.

Задачи исследования:

- изучить процессы образования комплексов в системе железо(II)-железо(III)-марганец(II)-уксусная кислота-вода методом окислительного потенциала Кларка-Никольского при T = 298,2 К в интервале ионной силы 0.1÷1.0 моль/л, создаваемой перхлоратом натрия и хлорной кислотой;
- определить области возникновения, доминирования и устойчивого существования координационных форм в исследуемой системе и установить влияние кислотности среды и ионной силы на их распределение;
- выявить основные закономерности взаимодействия ионов железа различных степеней окисления и марганца(II) с ацетат-ионами, установить состав образующихся комплексных частиц и определить их структурно-модельные характеристики;
- разработать математическое описание и химические модели реакций комплексообразования с участием Fe(III), Fe(II) и Mn(II), протекающих в ацетатных растворах;
- выполнить расчёт термодинамических параметров и констант образования координационных соединений с использованием метода последовательных приближений и сопоставления экспериментальных и теоретических окислительных функций;
- установить зависимость устойчивости образующихся комплексов от условий среды и определить параметры, влияющие на их образование и накопление в растворе;
- осуществить синтез наиболее устойчивых гетероядерных координационных соединений, выделить их в индивидуальном состоянии и исследовать их химический состав и свойства;
- провести лабораторные испытания гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, на пшенице сорта «ПОЛЕТ» с целью выявления его физиологического воздействия и последействия на рост и развитие растений.

Объектами исследования являются системы: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O в интервале ионной силы растворов 0,1÷1,0 моль/л и температуре 298,2 К; все комплексы, которые образуются в указанной системе, гетероядерный комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, а также гетероядерный комплекс - семена пшеницы сорта «ПОЛЕТ».

Предметом исследования является изучение процессов образования комплексов в указанной выше системе, определение их областей доминирования и существования по шкале pH, состава, базисных и модельных параметров, констант образования, химических моделей, материального баланса реакций образования, диаграмм распределения, биологических свойств комплексов, их возможные области применения.

Научная новизна исследования:

- впервые выполнено исследование процессов образования комплексов в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-HAc-H_2O методом окислительного потенциала Кларка-Никольского в интервале ионной силы 0,1÷1,0 М и Т = 298,2 К, найдены области начала формирования, существования и доминирования комплексных частиц;
- определены впервые особенности получения гетероядерных комплексных частиц марганца и железа в водных растворах уксусной кислоты, найдены их составы, структурные характеристики и основные модельные параметры;
- разработаны математические зависимости и химические схемы реакций комплексообразования с участием катионов марганца^{II}, железа^{II} и железа^{III} последовательно приближая величины теоретических и экспериментальных окислительных функций (методом итерации) найдены константы образования комплексных частиц;
- выявлена зависимость реакций формирования моноядерных и гетероядерных комплексных частиц и их устойчивости от ионной силы рабочего раствора, рассчитаны количественные характеристики, свидетельствующие об их появлении в системе;
- найдены достоверные данные по влиянию pH раствора на мольную долю (распределение) комплексных частиц, по которым можно выбрать оптимальные условия получения гетероядерного комплекса марганца и железа. Определены нужные условия их формирования и получения 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 $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на семенах пшеницы сорта «Полёт». Установлено, что данный комплекс оказывает положительное влияние на прорастание семян при их предпосевном увлажнении и может рассматриваться как эффективный стимулятор роста. В результате обработки длина проростков увеличилась на 77,8 %, а их масса - на 52,3 %.

Теоретическая и научно - практическая исследование. 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 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 дополняют теоретические основы гетероядерных комплексов указанных выше металлов с уксусной кислотой в соответствующих разделах координационной химии, а также составит новые справочные данные по термодинамическим, физико-химическим и биологическим свойствам комплексов железа и марганца. 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.

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 курса «Координационная химия», специальных курсов этого направления, а также при выполнении соискательских и выпускных работ, диссертаций.

Основные положения, выносимые на защиту:

- все данные по изучению реакций образования комплексов в системе железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}–уксусная кислота-вода, которые охватывают нахождение областей формирования, доминирования и устойчивого существования координационных форм, показанные методом окислительного потенциала Кларка–Никольского (T = 298,2 K; I рабочих растворов 0,1÷1,0 M), выявленное взаимовлияние катионов Mn(II), Fe(II) и Fe(III) с основным лигандом (Ac-ионом), особенности обнаруженных закономерностей, найденные составы формированных комплексов (ацетатных, гидроксоацетатных, а также гетероядерных), их главные модельные и структурные характеристики;
- впервые предложенные механизмы формирования смешаннолигандных и гетероядерных комплексов в исследуемой системе, основанные на анализе экспериментальных данных и термодинамических расчётах, а также разработанные материальные балансы соответствующих реакций комплексообразования, результаты количественной оценки распределения координационных форм в растворе, обработка их молярных долей и степеней накопления в зависимости от кислотности среды; молярные доли, построенные диаграммы распределения и определение интервалов pH для целенаправленного получения соединений с высоким выходом продукта и рациональным потреблением реагентов;
- установленные условия, обеспечивающие преимущественное образование наиболее устойчивых гетероядерных комплексов железа и марганца, а также научно обоснованные подходы к их получению и выделению в индивидуальном состоянии, впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ с использованием его для предпосевного увлажнения семян пшеницы. Для опытов была применена пшеница сорта «Полет». Выявлено, что соединение дает по сравнению с контролем 22,44 % прироста всхожести семян, как перспективный стимулятор роста увеличивает длину проростков на 77,8 %, повышает их зелёную массу на 52,3 %.

Степень достоверности результатов:

- критическом анализе полученных экспериментальных результатов, которые являются воспроизводимыми, точными, обработанными на основе современной математической статистики, компьютерных программ, а также соответствуют литературным источникам, наиболее надежным из известных;
- выводы работы хорошо согласуются с выявленными экспериментальными и теоретическими данными, закономерностями, полученными в рамках других подходов и основ неорганической и физической химий.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Область исследований 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 V). Пункт 4. Изучение химико-структурно-пространственных превращений неорганических соединений под различными воздействиями (глава 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-V). Пункт 5. Изучение законов процессов изменения структуры и состава химических систем в условиях внешнего поля, температуры и давления, комбинированных физико-химических воздействий (глава III). Пункт 6. Физико-химические основы процессов химической технологии (глава V).

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы сформулированы цель и задачи исследования, за последние 50 лет проведен по теме полный анализ данных. Ею лично проведены экспериментальные работы, обработка и интерпретация результатов. Кроме того, сформулированы общие выводы, экспериментальные данные, полученные в работе, оформлены в виде статей, материалов конференций различного уровня, патента.

Апробация и реализация результатов диссертации. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Республиканской научно-практической конференции (с международным участием) на тему: «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин среднеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и ТНУ (Душанбе, 2020); Республиканской научно-теоретической конференции «Современное состояние и перспективы физико-химических анализов», «20-летие изучения и развития естественных, точных, математических наук (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции с международным участием ученых на тему: «Актуальные проблемы химической технологии (Ташкент, 2021); Республиканская научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава «Неделя науки» (Душанбе, 2021); I-st International Scientific Conference «Modern Materials Science: Topical Issues, Achievemts and Innovations», (ISCMMSTIAI-2022) (Tashkent, 2022), Международной научно-практической конференции на тему: «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медициной» (Ош, 2023); VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии» (Душанбе, 2024); VII Международной научно-практический конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (Душанбе, 2026).

Научные публикации по теме диссертации. По материалам диссертационной работы опубликовано **14** работ, в том числе **6** научных статей (три из них Scopus) в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, одно методическое пособие (70 стр. или **4,35** п.л.) **4** материала докладов на конференциях различного уровня, имеется **1** малый патент РТ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы из 130 наименований, изложенных на 149 страницах компьютерного набора, включает 32 рисунок, 31 таблиц и приложение (4 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение диссертационной работы включает обоснованность выбора темы и дана полная характеристика её актуальности. Последовательно устанавливаются цель выбранного исследования и вытекающие из неё основные задачи, которые составили главную структуру диссертации. Кроме того, представлено краткое описание примененных в работе методов исследования. Все положения, раскрывающие научную новизну работы, её практическую значимость и теоретическую ценность выделены. Затем, последовательно приводятся ключевые результаты работы и выводы, выносимые на защиту.

Глава первая диссертации посвящена аналитическому обзору имеющейся литературы, а также даётся по теме работы и теоретическим основам исследования. Марганцевые руды людям были известны с древнейших времен. Открытие марганца связывают с именами известных ученых К. Шееле, а также И. Гана (1774 г). «При образовании химических связей марганца с другими элементами могут участвовать 2 электрона, находящиеся на его 4s-уровне, +5 электронов 3d-подуровня» [4]. Марганец серебристо-белый, твердый, хрупкий металл. Известны его 4 модификации: α-; β-; γ- и δ-формы. Он легко реагирует с кислородом. Марганец является очень важным микроэлементом, он регулирует активность ферментов, влияет на кроветворение, минеральный обмен, рост клеток, размножение (процессы репродукции), стабилизирует структуру нуклеиновых кислот. В координационной химии соединений марганца, который по классификации Уильямса относится к числу металлов жизни», особое внимание уделяется выяснению природы химической связи в биокомплексах, определению их строения, устойчивости и функций, выполняемых в живых организмах. Mn входит в состав многих металлоферментов животных и растений, без которых не может работать цикл Крепса – выработка энергии и хранение её в аденозинтрифосффате (АТФ). «Анализ научной литературы за последние 45 лет показывает, что исследования процессов гетероядерного комплексообразования железа в различных степенях окисления с ионами Mn(II), выполненные методом окислительного потенциала, практически отсутствуют» [5]. Рассмотрены физико-химические свойства и биологическое значение марганца и железа как ключевых «металлов жизни». Изучены системы Mn(II) - солевые композиции аминометилированного каликс резорцина (АМК), обладающие различной степенью липофильности. «По сравнению с комплексами марганца(II) устойчивость среди образующихся соединений свидетельствует о том, что комплексы гадолиния(III) характеризуются более высокой прочностью. При совместном присутствии обоих металлов в сильно кислой среде преимущественно формируются гетероядерные координационные частицы» [1]. Для комплексов Mn(II) дана оценка гидратного состояния первой координационной сферы, что позволило уточнить особенности строения и взаимодействия комплексных частиц в растворе. «Железо является одним из наиболее распространённых и химически активных металлов. По содержанию в земной коре оно занимает одно из ведущих мест среди металлических элементов и уступает только алюминию» [6]. Этот металл является одним из важнейших биогенных элементов, обеспечивающих нормальное протекание процессов дыхания, кроветворения, энергетического обмена и синтеза биологически активных веществ. Его участие в составе ферментов, белков и координационных соединений определяет исключительное значение данного микроэлемента для всех живых организмов. α; β и δ-формы железа имеют объемно-центрированные и кубические решетки, формы немного различаются между собой межатомными расстояниями. Железо важнейший элемент любых биообъектов. Он содержится в ферментах, катализирующих все окислительно-восстановительные процессы, комплексных соединениях, которые переносят электроны. Главный фермент, благодаря которому азотфиксирующие органы связывают молекулярный азот состоит из атомов

железа и молибдена координируются с атомом серы. Роль железа огромна и в процессах дыхания растений и фотосинтеза. В белках хлоропластов (ферродоксинах) содержатся кубические кластеры Fe_4S_4. Железо служит электрическим мостом, по нему электрон переходит от хлорофилла, возбужденного светом к окислителям, так как Fe^{2+} легко переходит в Fe^{3+}. Гемоглобин служит для переноса молекулярного кислорода.

По сравнению с комплексными соединениями простые органические и неорганические вещества, как правило, характеризуются меньшей активностью и большей токсичностью. Особый интерес представляют комплексы, содержащие биологически активные органические лиганды, поскольку благодаря синергетическому эффекту их фармакологическая эффективность может значительно возрастать. Уксусная кислота является универсальным лигандом и метаболитом, описаны свойства и роль этого основного компонента изученных систем. «Уксусная кислота (CH_3COOH) является одним из важнейших органических соединений, как в химической промышленности, так и в биологических системах [7]. Широкое применение уксусная кислота получила и в медицине. Благодаря своим антисептическим и дезинфицирующим свойствам она используется для подавления жизнедеятельности различных микроорганизмов. Установлено, что растворы уксусной кислоты способны подавлять развитие некоторых штаммов бактерий, включая микробактерии туберкулёза. «Свинцовый уксус» или «свинцовая примочка» - это основной уксуснокислый свинец $Pb(OH)_2 \cdot Pb(CH_3COO)$, раньше широко применялся в медицине. Проанализированы современные литературные данные в следующих направлениях: строение и устойчивость комплексов d- металлов с карбоновыми кислотами, методам их получения. Установлено, что гетероядерные, гетеровалентные комплексы марганца и железа с ацетатными лигандами, которые являются биоактивными, изучены недостаточно. В конце главы приведены теоретические основы метода «Оксредметрии» и методика её математической статобработки для получения наиболее достоверных результатов. Кроме того, описаны подходы к математическому моделированию ионных равновесий процессов комплексообразования в растворах. Приведены основные аспекты практического использования комплексов. «Координационные соединения железа широко используются в различных областях науки и техники. Они находят практическое применение в медицинской практике, аналитических методах исследования, каталитических процессах, создании новых функциональных материалов, сельскохозяйственном производстве и биотехнологических разработках» [8].

Вторая глава диссертационной работы включает описание экспериментальной части, методик проведения потенциометрических исследований и статистической обработке данных. Описаны измерительная аппаратура, электроды (платиновый - индикаторный, стеклянный для контроля pH и хлорсеребряный – электрод сравнения), методика поддержания постоянной ионной силы раствора с помощью индифферентных электролитов. Методы получения экспериментальных зависимостей ЭДС от концентрационных параметров системы (pH, $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac}) для выявления доминирующих видов комплексных соединений. Представлены алгоритмы построения экспериментальных изотерм электродвижущей силы как функций. Определение ядерности и числа координированных ацетат-ионов и гидроксогрупп во внутренней сфере комплексов. «Основная сущность метода оксредметрии заключается в использовании уравнения Нернста для гомогенных и гетерогенных окислительно-восстановительных систем…» [9]. Далее, приводится методика статистической обработки экспериментальных результатов по значениям β^0_{qpbslk} - константы устойчивости координационных частиц. Кроме величин констант устойчивости комплексов рассчитаны относительная погрешность результатов эксперимента. Проведены расчеты по

устойчивости образующихся комплексов согласно методу последовательного приближения (итерации).

Следующая глава работы включает обсуждение полученных данных «…исследование гетероядерного комплексообразования в системе железо(II)-желекезо(III)–марганец(II)–уксусная кислота-вода. Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского» [10] изучены графические зависимости ЭДС от концентрации основных компонентов системы, «…для исследования процессов гетероядерного комплексообразования при пяти ионных силах (I) рабочих растворов». «Любое количественное изменение концентрации базисных компонентов системы приводит к изменению величины окислительного потенциала...» [10]. Эксперименты проводились при концентрациях ионов металлов $1\cdot10^{-4}\div0{,}5\cdot10^{-3}$; а уксусной кислоты от $1\cdot10^{-1}$ до $1\cdot10^{-2}$ моль/л. Для поддержания постоянной ионной силы рабочих растворов использовали $HClO_4$ (HNO3), $NaClO_4$ (NaOH).

Графические зависимости ЭДС от pH для двух систем Fe(II)/Fe(III)–Ac–ион-вода и Fe(II)/Fe(III)–Mn(II)–Ac-ион-вода приведены на рисунке 1. Основная сущность метода оксредметрии заключается в использовании уравнения Нернста для гомогенных и гетерогенных окислитель-но-восстановительных систем.

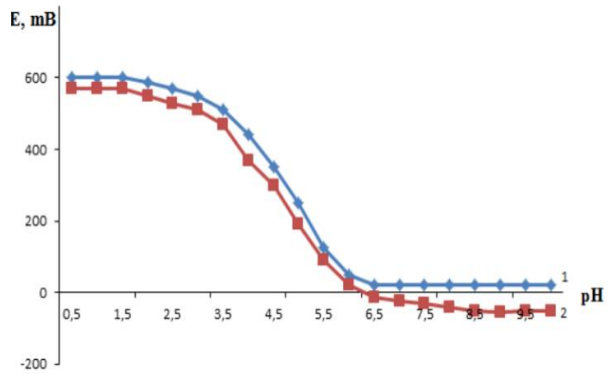


Рисунок 1. - Графические зависимости ЭДС системы железо(II)-железо(III)-уксусная кислота-вода (кр. 1) и железо(II)-железо(III)-марганец(II)-уксусная кислота-вода (кр. 2) от pH при I = 1,0; концентрации всех трех металлов $1\cdot10^{-3}$; Ac – иона $1\cdot10^{-2}$ моль/л, T = 298,2 K.

При pH (<1,5-1,8) в кислых средах на графических зависимостях отмечены прямолинейные участки. По теории метода то связано с отсутствием в системе процесса образования комплексов. Далее, с дальнейшим повышением pH уменьшение потенциала свидетельствует об участии в комплексообразовании окисленной формы Fe(III), что соответствует уравнению Нернста. Ближе к нейтральной среде наклон кривых немного увеличивается, так как в реакциях образования комплексов начинает участвовать уже восстановленная форма железа Fe(II). В присутствии ионов Mn(II) кривая ЭДС–pH смещается в область более низких значений pH (в кислую область), что говорит об усилении комплексообразования и возможном включение марганца в состав гетероядерных комплексов. Сам по себе Mn(II) в данных условиях устойчивых комплексов не формирует. В диссертации приведены таблицы экспериментальных данных ЭДС от pH для систем без марганца и в его присутствии, подтверждающие указанные закономерности смещения равновесия. Последующие экспериментальные данные покажут состав формирующихся чисто ацетатных, моно-, полиядерных, гетероядерных комплексов и влияние гетероиона Mn(II), а также pH среды на состав образующихся комплексных соединений.

На рисунке 2 показаны кривые зависимости ЭДС–pH, где выявлено влияние температуры 308,2 K (кр. 1) и 318,2 K (кр. 2) при постоянной величине I=1,0 моль/л (const) на процесс образования комплексов. При повышении температуры ускоряется комплексообразование. Реакции протекают при более низких значениях pH вследствие уменьшения энергии активации.

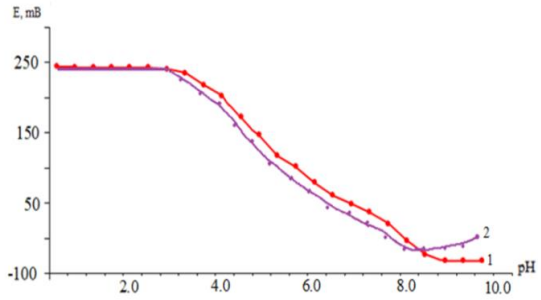


Рисунок 2 - Кривые зависимости ЭДС системы железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода от pH при I раствора 1.0; концентрации всех трех металлов $1\cdot10^{-4}$ моль/л, Т = 1- 308,15; 2- 318,15 К.

На рисунке 3 приведены данные при различных значениях ионной силы рабочих растворов в интервале 0,10 ÷1,00 моль/л. Изменение ионной силы существенно влияет на положение кривых. Сохраняется при этом общий характер наклона. Это свидетельствует о том, что состав образующихся комплексных частиц не изменяется, хотя ионная сила изменяется, соответственно силы электростатического влияния базисных частиц уже другие. Видимо изменение не настолько велико, чтобы содействовать образованию частиц нового состава.

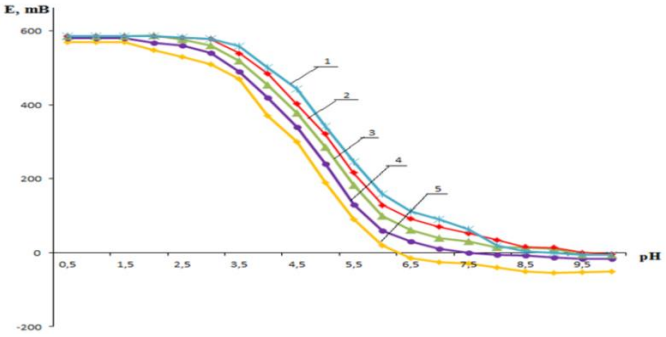


Рисунок 3. - Кривые зависимости ЭДС от pH для системы железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода при I раствора 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00; концентрации трех металлов $1\cdot10^{-3}$; Ас-ионов $1\cdot10^{-2}$ моль/л, Т= 298,2 К.

Установление предполагаемого состава координационных частиц обычно начинают с получения математического выражения для окислительного потенциала. Для определения точного состава и ядерности образующихся комплексов были исследованы кривые зависимости ЭДС от – lg концентраций всех трех металлов и Ас-ионов. Зависимость ЭДС от $pC_{Fe(III)}$ (рис. 4). При pH = 2,0 наклон кривой равен нулю, что подтверждает отсутствие комплексообразования в сильнокислой среде. При значениях pH от 5,5 до 9,0 наклоны кривых составляют ν (≈59 мВ), что указывает на вхождение в состав образующихся комплексных соединений одного атома железа(III). Формируются только моноядерные комплексы. При pH > 10,0 начинается гидролиз Fe(III), выпадает осадок темнокоричневого цвета $Fe(OH)_3$.

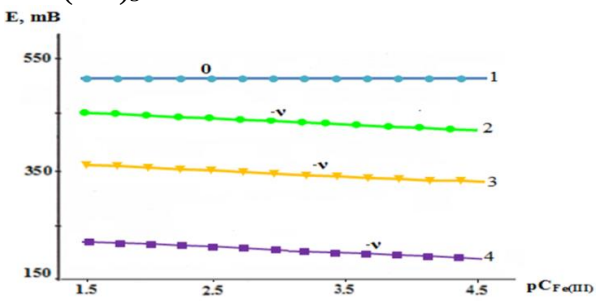


Рисунок 4. - Система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода. Кривые зависимости ЭДС от $pC_{Fe(III)}$ при ионной силе раствора 1.0; концент. металлов $1\cdot10^{-3}$; Ас-ионов $1\cdot10^{-3}$ моль/л и Т= 298,2 К, pH: 1-2.0; 2-5.5; 3-7.0; 4-9.0.

Зависимость ЭДС системы от $pC_{Fe(II)}$ (рис. 5). Комплексообразование с участием ионов Fe(II) начинается при pH > 5,0. Анализ наклонов кривых при различных значениях pH (4,5-9,6) также показывает значение ν, что свидетельствует о координации одного атома железа(II) во внутренней координационной сфере комплекса.

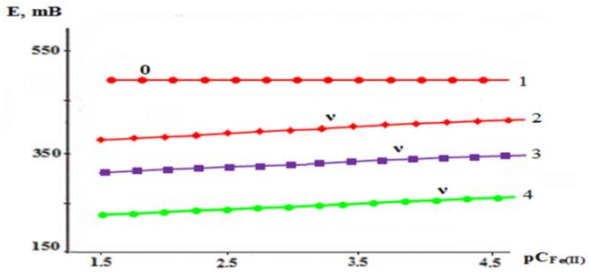


Рисунок 5. - Система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода. Кривые зависимости ЭДС от $pC_{Fe(II)}$ при ионной силе раствора 0,5; концент. металлов $1\cdot10^{-4;}$ Ас-ионов $1\cdot10^{-3}$ моль/л и Т= 298,2 К.

Зависимость ЭДС системы от $pC_{Mn(II)}$ (рис. 6). Как видно из представленного рисунка наклоны в интервале pH = 5,5-9,0 равные ν. Это доказывает непосредственное включение одного иона марганца Mn(II) в состав гетероядерного координационного соединения. В среде с меньшим значением pH<5,0 марганец комплексов не образует, наклон экспериментальной зависимости равен нулю.

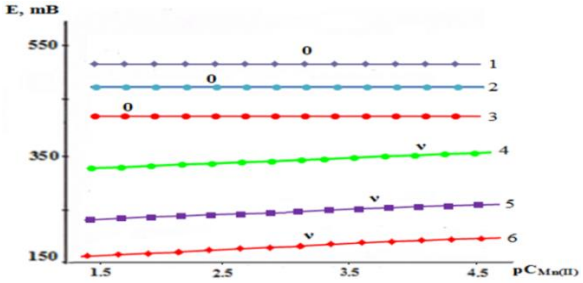


Рисунок 6. - Система железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода, графические зависимости ЭДС от –lg конц. марганца при I = 1.0; концент. металлов $1\cdot10^{-4}$, Ас-ионов $1\cdot10^{-3}$ моль/л, Т= 298,2 К, pH: 1 – 2,5; 2 - 5.0; 3 - 7.0; 4 - 9.0.

Установлено, что химическая природа и строение органического лиганда оказывают определяющее влияние на прочность и устойчивость образующихся комплексов. Зависимость ЭДС от pC_{HAc} (рис. 7). Анализ наклонов указанных кривых в зависимости от концентрации уксусной кислоты выявил последовательное присоединение определенного количества лигандов к металлам во внутренней сфере комплекса. При pH ≈ 5,0 наклон равен ν, координируется один ацетат-ион. С изменением условий наклон возрастает до 2 ν, т.е. присоединяется уже два лиганда. В слабощелочной среде при pH = 9,0 наклон вновь становится равным ν, следовательно, во внутренней сфере координировался один лиганд.

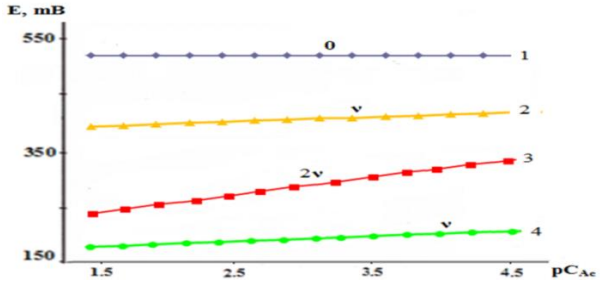


Рисунок 7. - Исследуемая система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода и графические её зависимости ЭДС от -lg конц. Ас-ионов при Т = 298,2 К; I =1,0; концент. металлов $1\cdot10^{-4}$ моль/л, pH: 1 – 2,5; 2 – 5.0; 3 – 7.0; 4 – 9.0.

По найденным наклонам экспериментальных зависимостей ЭДС системы от pH, pC_0, pC_r, $pC_{Mn(II)}$ и pC_{Ac} составлена стехиометрическая матрица равновесий или математическая её модель (табл. 1). «При разработке математической модели были учтены процессы протолитической диссоциации лиганда, а также образование координационных соединений различного состава» [5]. По найденным данным составляют столбики и строки матрицы (ступеней равновесий), называемой химической моделью и отражающую основные процессы комплексообразования и распределения частиц в растворе. Этот образец системы применяется для дальнейшего математического описания и расчёта констант ионных равновесий, а также определения характеристик образующихся комплексных соединений по компьютерным программам. «Предполагается, что формирующиеся соединения имеют

полимероподобное строение, в котором основные координационные центры образованы Fe^{3+} и 3d-металлами, тогда как ионы Fe^{2+} выполняют роль мостиковых фрагментов между структурными элементами комплекса» [11].

Таблица 1. - Стехиометрическая матрица равновесных процессов в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O при ионной силе раствора 1,0 и температуре 298,2 К

Наклоны кривых завис. ЭДС от –lg концен. перменных					Комплексы, их состав
pH	pC_{Fe3+}	pC_{Fe2+}	pC_{Mn2+}	pC_{Ac}	
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
-2ν	-	ν	-	2ν	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

Найденные и проанализированные наклоны экспериментальных кривых позволили определить все базисные частицы g, p, b, s, l, k, которые для простоты составления и использования компьютерной программы, для расчетов по их численным значениям используются при составлении химической модели ионных равновеий системы (табл. 2). Химическая модель системы включает столбцы и строки. Столбцы соответствуют совокупности базисных частиц, условно обозначенных символами g, p, b, s, l и k, а строки отражают число возможных комбинаций данных параметров (табл. 1 и 2) [12].

Таблица 2. - Химическая модель исследованной системы железо(III)-железо(II)-марганец(II)-уксусная кислота-вода H_2O при Т = 298, 2 К; I =1,0; концентраций металлов $1\cdot10^{-4}$; кислоты $1\cdot10^{-3}$ моль/л

Изученная система и ее основные компоненты						Комплексы, их состав
g	p	b	s	l	k	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	H	Ac^{-}	OH^{-}	
1	0	0	0	1	0	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
1	0	0	0	1	1	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
1	0	1	0	1	0	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
1	0	1	0	1	2	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0	1	0	0	1	0	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
0	1	0	0	2	0	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
0	1	0	0	1	2	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

Моделирование позволяет нам вести дальнейшие расчеты ионных равновсесий методами математической обработки данных с привлечением компьютерных программ. Все рассмотренные ионные равновесия составлены с учетом материального баланса базисных частиц системы, существующих и возможных вариантов реакций, примеры которых представлены в следующей таблице 3.

Численные значения наклонов экспериментальных кривых позволили найти значения всех базисных частиц, которые составили основу химической модели ионных равновесий исследованной системы. Например, наклон экспериментальной кривой ЭДС от pC_{Fe2+} равен 0 и 1. Поэтому, в графе «р» таблицы мы видим эти цифры, 0 и 1. Или, l - количество лиганда во внутренней координационной сфере имеет в таблице численные значения 1 и 2. Следовательно, в графе Ac^{-} мы пишем 1 (в шести клетках) и 2 - в одной. С учетом количества всех базисных частиц в последней графе расписаны формулы образующихся в системе комплексных соединений. Итак, показано, что в исследованной системе образуются 7 комплексов различного состава: моноядерные ацетатные и гидроксоацетатные комплексы

железа(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; гетероядерные комплексы железа, марганца - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$; комплексы железа(II) - $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. 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 формируют. Определены наиболее вероятные механизмы протекания реакций комплексообразования в изученной системе. В таблице 3 в качестве примера приводятся реакции образования комплексов Fe(III).

Таблица 3. - Вероятные механизмы реакций комплексообразования железа(III) в системе железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода при Т = 298,2 К, ионной силе 1.0 моль/л

Механизмы реакций образования комплексов Fe(III)
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- \leftrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$ или $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$ или $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} +$ или $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + H_3O^+ \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ или $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ или $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ или $[FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$

Всего в системе отмечено 10 наиболее вероятных механизма формирования комплексов Fe(III). Для других координационных соединений описаны все возможные механизмы в диссертационной работе.

Количественная оценка устойчивости комплексов изученной системы (расчет констант) осуществлена с применением метода последовательных приближений (итерации). При этом, были применены экспериментальная ($f^0_Э$) и теоретическая ($f_T{}^0$) окислительные функции. При максимальном приближение кривых ($f^0_Э$) и ($f_T{}^0$) от pH (рис. 8) за 8–10 попыток можно определить достоверные значения констант. «… перед расчетом констант равновесия и других параметров ионных равновесий системы [13] необходимо определить значения экспериментальной окислительной функции построить график её зависимости от pH».

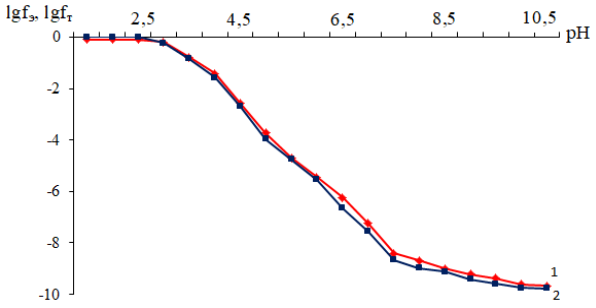


Рисунок 8. - Система железо^{III}-железо^{II}-марганец^{II}-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К. Зависимости величин логарифмов экспериментальной - $f_э$ (1) и теоретической - $f_т$ (2) окислительной функций от pH.

Константы устойчивости (lg β_{qpslk}) комплексов (табл. 4-6). Показано, что когда увеличивается ионная сила (I = 0,10÷1,00 моль/л) величины констант образования формирующихся координационных соединений падают вниз. Такое явление в растворе можно объяснить увеличением электростатических взаимодействий, а также, изменением степени сольватации частиц системы.

Система железо^{III}-железо^{II}-марганец^{II}-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К, I (моль/л) =1.0; Кривые диаграммы распределения комплексов по шкале pH. На основании рассчитанных констант образования комплексов, а также равновесных концентраций

свободных и координированных форм железа и марганца, а также ацетат-ионов были построены диаграммы распределения комплексов.

Таблица 4. - Численные значения констант устойчивости ацетатных и гидроксоацетатных косплексов от ионной силы раствора и значения β^0_{qpslk} для системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при $C_{Mn(IV)}=C_{Mn(II)}= 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов	
	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$	$[Fe^{III}Ac(OH)(H_2O)_4]^{+}$
0,10	3,38±0,08	7,54±0,06
0,25	3,31±0,06	7,46±0,04
0,50	3,22±0,07	7,43±0,08
0,75	3,16±0,03	7,39±0,06
1,00	3,12±0,05	7,32±0,07
$lg\beta^0_{qpbslk}$	3,41	7,57

Таблица 5. - Система железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К, I (моль/л) =1.0; Величины констант устойчивости косплексов от ионной силы. Величины β^0_{qpslk} при Т = 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов	
0,10	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0,25	13,77±0,07	18,93±0,05
0,50	13,71±0,06	18,86±0,03
0,75	13,63±0,04	18,73±0,05
1,00	13,59±0,08	18,69±0,07
β^0_{qpbslk}	13,52	18,60

Таблица 6. - Система железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К, I (моль/л) =1.0; Величины констант устойчивости косплексов от ионной силы. Величины β^0_{qpslk} при Т = 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов		
	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$
0,10	1,95±0,06	2,75±0,03	5,97±0,07
0,25	1,92±0,08	2,72±0,05	5,93±0,03
0,50	1,89±0,04	2,69±0,07	5,92±0,06
0,75	1,83±0,03	2,64±0,04	5,86±0,04
1,00	1,77±0,05	2,60±0,08	5,82±0,05
β^0_{qpbslk}	1,97	2,78	6,00

Определены степени накопления отдельных комплексных частиц. Полученные значения отражают молярные доли соответствующих соединений в растворе и позволяют оценить распределение компонентов между различными формами существования в исследуемой системе. Степени накопления координационных соединений находятся из общего уравнения $N_i=n_i/\Sigma n_{ij}$, из которого можно рассчитать равенства:

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{Fe(III)}; \quad \alpha_{Fe(III)} = C_{Fe(III)}/C_o \qquad (1)$$

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{Fe(II)}; \quad \alpha_{Fe(II)} = C_{Fe(II)}/C_r \qquad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) величина $C_{комп.}$ – равновесная концентрация комплекса; C_{FeIII} и C_{FeII} – суммарная концентрация ox. и red. форм; α_{FeIII} и α_{FeII} – их степени накопления (молярные доли) в растворе. На основании выполненных расчётов были построены диаграммы распределения, показывающие изменение молярных долей отдельных комплексных форм в зависимости от значения pH среды. Эти диаграммы позволяют оценить области существования и доминирования различных координационных соединений исследуемой системы. Общий состав формирующихся координационных соединений можно записать в виде: $M_{oxg}M_{rp}Mn_{r.и.d}H_sL_l(OH)_k$. Для исследуемой системы данное выражение принимает следующий вид:

$$\Sigma\,[Fe^{III}_g\,Fe^{II}_pMn^{II}_dH_s\,Ac_l(OH)_k] + [CH_3COOH] = 1 \qquad (3), \text{ где:}$$

g – количество атомов Fe^{III}; **p** – число атомов Fe^{II}; **d** – количество атомов гетерометалла Mn^{II} ; **s** – количество протонов лиганда; **l** - число лигандов, координированных с металлом; **k** – число OH^- групп во внутренней сфере комплекса. Степень накопления (мольная доля) каждого комплекса находится по выражениям:

$\alpha_{[FeIIIAc(H2O)5]^{2+}}$, % = $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$/ $\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (4);

$\alpha_{[FeIIIAcOH(H2O)4]^{+}}$, %=$Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$/ $\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (5);

$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(H2O)11]^{4+}}$,%=$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (6);

$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(OH)2(H2O)9]^{2+}}$, %=$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (7)

$\alpha_{[FeIIAc(H2O)5]^{+}}$, % =$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (8);

$\alpha_{[FeII(Ac)2(H2O)4]^{0}}$, % = $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$/ Σ $[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+ [Ac] (9);

$\alpha_{[FeII(Ac)(OH)2(H2O)3]^{-}}$,%=$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]$+[Ac] (10);

$[Ac^-] = \frac{K_l C_L}{h}$ (11).

Диаграмма распределения комплексов железа(III) приведены на рис. 9.

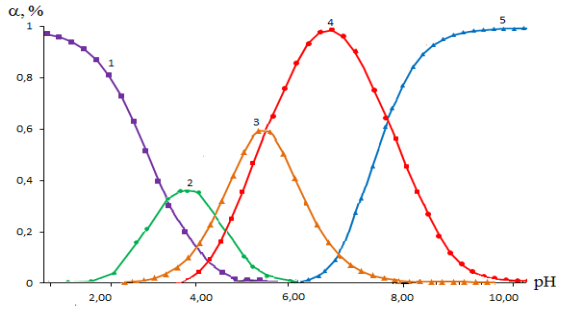
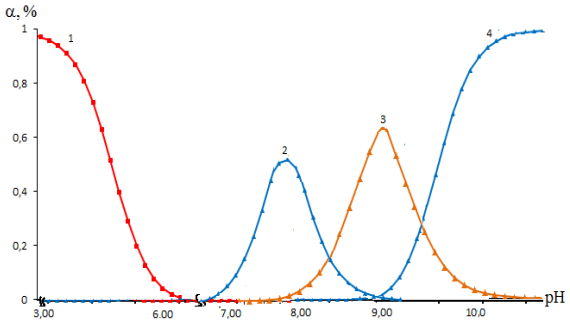


Рисунок 9. - Система железо(III)-железо (II) -марганец(II)-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К, I (моль/л) =1.0; Кривые диаграммы распределения комплексов железа(III) относятся: 1 – аквакомплекс $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 2-$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2}$; 3 -$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; 4 -$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_9]^{4+}$.

Кривая 1 на рисунке 9 соответствует гексааквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. В области pH 0,5–5,0 наблюдается постепенное уменьшение его содержания от 100 % до минимального значения. В исследуемой системе Fe(III) образует четыре комплекса различного состава. Наиболее простым из них является ацетатный комплекс $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2}$, он имеет наименьшее значение константы образования 3,12. Его доминирование наблюдается в интервале pH 1,7–6,0. Максимальная степень его накопления достигает 38 % при pH =3,8. Установлено, что при возрастании I от 0,10 до 1,00 уменьшается значение константы устойчивости от 3,38 до 3,12. Это связано с ростом числа базисных частиц в растворе, что приводит к увеличению частоты их столкновений и ослаблению межионного взаимодействия. Второй комплекс $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$ имеет более сложное строение. Помимо ацетат-ионов во внутреннюю координационную сферу соединения входит гидроксильная группа, формируется гидроксоацетатный комплекс. Его максимальная степень накопления наблюдается при pH 5,0 и достигает примерно 60 %. Его устойчивость по сравнению с первым комплексом повышается (константа образования 7.54), её численное значение в изученном интервале ионных сил уменьшается в ряду 7,54 > 7,46 > 7,43 > 7,39 > 7,32. При дальнейшем изменении условий среды формируется первый гетероядерный комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$. Значение его константы образования составляет 13,77, что свидетельствует о существенно более высокой устойчивости по сравнению с ранее рассмотренными комплексами. Наибольшая степень накопления данной формы наблюдается при pH 6,8, где её содержание достигает 100 %. Полученные результаты согласуются с данными научной литературы. Повышенная устойчивость гетероядерных комплексов обусловлена присутствием в их структуре различных металлоцентров, что способствует

формированию более прочных координационных связей и стабилизации комплексной частицы. В исследованном интервале ионных сил раствора значения констант устойчивости рассматриваемого комплекса составили 13,77; 13,71; 13,63; 13,59 и 13,52, соответственно.

Рисунок 10. - Система железо(III)-железо (II) - марганец(II)-укусная кислота-вода, T = 298,2 K, I (моль/л) =1.0; Кривые диаграммы распределения комплексов желкеза(II) относятся: 1 - аквакомплекс $[Fe(H_2O)6]^{2+}$; 2 - $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; 3-$[Fe^{II}(Ac)_2.(H_2O)_4]^{0}$; 4 -$[Fe^{II}(Ac).(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$.



Наблюдаемое снижение констант устойчивости с увеличением ионной силы раствора связано с усилением межионных взаимодействий и уменьшением эффективного электростатического притяжения между компонентами комплексообразования. Четвертый комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ среди изученных комплексов характеризуется сложным строением. Во внутренней координационной сфере данного комплекса, помимо гетероиона Mn(II), присутствуют две гидроксильные группы, что свидетельствует о более высокой степени гидролиза и усложнении структуры комплекса. Наличие нескольких координированных функциональных групп способствует повышению устойчивости образующегося соединения и формированию прочной гетероядерной системы. Константа устойчивости самая высокая (18,60), соединение доминирует в большом интервале pH 6,0÷10,0. Этот комплекс существует в большой протяженности (4 единицы pH), а максимальная степень накопления равна 100 % при pH=9,0. Его устойчивость с повышением ионной силы раствора уменьшается в ряду: 18,93 > 18,86 > 18,73 > 18,69 > 18,60.

Построены диаграммы распределения комплексов восстановленной формы железа (рис.10). Расчётные модельные параметры комплексов Fe^{II} свидетельствуют о сравнительно невысокой их устойчивости. Значения термодинамических констант образования (β^0) находятся в интервале от 1,77 до 5,82.

Следующая таблица включает значения термодинамических констант устойчивости комплексов Fe^{II}, найденные экстраполяцией кривых зависимости констант от ионной силы раствора на ноль. Кроме того, она содержит область доминирования комплексов по шкале pH, максимальную степень накопления при численных значениях pH (табл. 7). Эти характеристики считаются базисными параметрами комплексных частиц. Установлено, что в этой системе максимальная степень накопления комплексных форм возрастает от первого соединения к третьему и изменяется в пределах 52–100 %. Для второго комплекса данный показатель составляет около 65 %, что указывает на его промежуточное положение по устойчивости и доминированию среди координационных соединений железа(II).

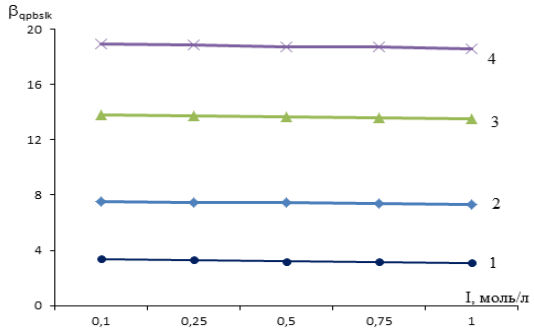
Таблица 7. - Термодинамические константы устойчивости комплексов Fe^{II}, образующихся в системе марганец – железо - укусная кислота-вода и T = 298,2 K

Состав комплексов	β^0_{qpbslk}	β^0 конст. образов.	Область доминир. компл. по шкале pH	Макс. степ. накоп., α, %	pH_{max}
$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$	β_{010010}	1,77	7,0÷9,0	52	7,5
$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$	β_{010020}	2,60	8,0÷10,0	65	9,0
$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$	β_{010012}	5,82	9,0÷10,5	100	10,2

Установлено влияние I (ионной силы раствора в интервале 0,1÷1,0 моль/л) на устойчивость (константы образования) координационных соединений, которые образуются в

изученной системе. Для всех зависимостей выведены математические уравнения. Проведенная статистическая обработка данных позволила найти их достоверность. Для примера, ниже, на рисунке 11 приведены зависимости констант устойчивости комплексов Fe(III) $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ от пяти значений ионной силы рабочего раствора: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л.

Рисунок 11. - Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ системы железо(III)-железо (II) -марганец(II)-укусная кислота-вода от I (моль/л), T = 298,2 К.



Как видно из рисунка, получены прямолинейные зависимости. Экстраполируя их на нулевую ионную силу раствора, получены численные значения термодинамической константы образования комплексов (β^0_{qpbslk}), которые будут включены в базу справочных данных по термодинамическим константам для использования специалистами для необходимых рассчетов. С использованием коэффициентов выведенных уравнений рассчитана достоверность полученных данных (табл. 8).

Таблица 8. - Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов: $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ от ионной силы раствора и их достоверность при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, T = 298,2

Выведенные уравнения	Достоверность, %
y = -0,2876x + 3,3876	R^2= 0,9652; 96,52
y = -0,2182x + 7,5415	R^2= 0,9511; 95,11
y = -0,2672x + 13,783	R^2= 0,9826; 98,26
y = -0,2672x + 13,783	R^2= 0,9708; 97,08

Закономерности для комплексов Fe(II). Выведены уравнения зависимости констант устойчивости комплексов двухвалентного железа состава $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$ от ионной силы раствора (табл. 9) и их достоверность. В случае с комплексами Fe(II) достоверность полученных результатов также высока и составляет 96,41; 98,90 и 96,98 %. Как видно из табличных данных, достоверность результатов находится в пределах ошибки опыта и составляет от 95,11 % (min) до 98,26 % (max) в зависимости от варианта эксперимента. Выведенные математические уравнения, позволяют описывать изменение устойчивости комплексов в других условиях экспериментальной среды.

Таблица 9. - Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов: $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$ от ионной силы раствора и их достоверность при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, T = 298,2 К

Выведенные уравнения	Достоверность, %
y = -0,037x + 6,011	R^2 = 0,9641; 96,41
y = -0,038x + 2,794	R^2= 0,9890; 98,90
y = -0,045x + 2,000	R^2= 0,9698; 96,98

Влияние ионной силы рабочего раствора на pH начала комплексообразования.

Для определения оптимальных условий выделения координационных соединений с наибольшим выходом и наименьшими затратами из раствора в твердой фазе исследована

зависимость значений pH начала комплексообразования от ионной силы рабочих растворов. Для комплексов Fe(III) такие зависимости являются прямолинейными и располагаются с усложнением состава выше по шкале pH. Например, доминирование комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_7]^{2+}$ отмечено в интервале pH около 6 и чуть выше, а $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$ - между pH 3 и 4. Достоверность полученных данных составляет около 98,78 % (наименьшее значение R^2 = 0,9878). Комплексы Fe(II) устойчивы и доминируют в нейтральной и слабощелочной среде. Достоверность данных по комплексообразованию железа(II) составляет 98,10 %. Результаты выполненных исследований показали высокую информативность метода окислительного потенциала.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена синтезу гетероядерного координационного соединения и практической оценке его эффективности в качестве стимулятора роста в зерноводстве.

Синтез и исследование гетероядерного ацетатного комплекса Fe(III) и Mn(II). Для синтеза комплекса, содержащего ионы Fe(III) и Mn(II) в качестве исходных реагентов использовали уксусную кислоту (1); сульфаты марганца и железа $MnSO_4$ (2); $FeSO_4$ (3) а также $Fe_2(SO_4)_3$ (4). Разбавленные растворы готовили на бидистиллированной воде с многократной фильтрацией. Соль трехвалентного железа брали в небольшом избытке по сравнению с сульфатом железа(II), а объемные соотношения воды и уксусной кислоты составляли 3:1, 4:1 и 5:1.

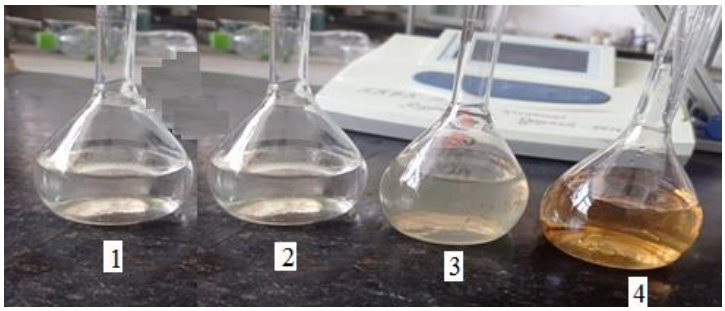


Рисунок 12. - Рабочие растворы для получения гетероядерного комплекса Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами. Колбы с растворами: 1 - уксусная кислота; 2 - сульфат марганца - $MnSO_4$; 3 - сульфат железа(II) - $FeSO_4$; 4 - сульфат железа (III) - $Fe_2(SO_4)_3$.

Растворы размещали в колбах в строгой последовательности: раствор уксусной кислоты, сульфата марганца(II), $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Полчаса растворы солей смешанных металлов постоянно перемешивали. Затем, смесь солей очень медленно добавляли в заранее подготовленный раствор уксусной кислоты. Весь процесс синтеза комплекса необходимо проводить в атмосфере инертного газа. Для предотвращения окисления Fe(II) обычно используют аргон или азот.



Рисунок 13. - Перед выпариванием жидкая система, основными компонентами которого были сульфаты железа(III) и марганца(II), уксусная кислота, выглядела как на этом снимке.

После завершения смешивания реакционную смесь многократно фильтровали, переносили в фарфоровую чашку, контролировали значения pH 3–4 раза, выпаривали при температуре 28–30 ºС. При уменьшении объема раствора и появлении на поверхности характерной пленки чашку переносили в прохладное место до появления первых кристаллов.

Кристаллизация гетероядерного комплекса протекала в течение от 4 до 5 недель.



Рисунок 14. - Синтезированные впервые кристаллы комплекса железа(III) и марганца(II) с ацетат-ионами. Во внутренней координационной сфере находятся сразу 2 металла.

Анализ полученного соединения.

Качественный и количественный анализ ионов Fe(III). Наличие железа(III) в растворе комплекса установлено реакцией с гексацианоферратом калия. Количество определялось гравиметрическим методом, путем осаждения в форме $Fe(OH)_3$. Теоретическое содержание Fe(III) составило 18,66 %, практический выход - 36,82 %.

Качественный и количественный анализ ионов Mn(II). 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 %.

Элементный анализ синтезированного комплекса. Определение массовых долей углерода, водорода, кислорода и серы выполнялось методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре *IRAffinity-1* (Shimadzu Corporation, Япония). Результаты элементного анализа синтезированного комплекса приведены в таблице 10. Качественный и количественный анализы на содержание Fe(II) в комплексе были отрицательными. Fe(II) оставалось в растворе и было удалено при промывании кристаллов комплекса.

Таблица 10. - Элементный анализ кристаллов синтезированного координационного соединения

Вид анализов / Элементы комплекса	Fe(III)	Mn(II)	O	C	S	H
Теоретич. содержание, %	18,66	18,33	42,67	8,00	10,67	1,67
Эксперим. содержание, %	18,42	18,04	42,32	7,78	10,42	1,46
% отклонение	0,24	0,29	0,35	0,22	0,25	0,21

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными значениями свидетельствует об их хорошем соответствии. Использование результаты анализов позволили установить формулу выделенного 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 комплекса Fe(III); Mn(II) как агротехнический прием перед севом (замачивание семян пшеницы). Для опытов использована пшеница сорта «ПОЛЕТ». По результатам лабораторных испытаний дана оценка стимулирующим свойствам координационного соединения жизненно важных микроэлементов марганца и железа на посевные качества семян и морфометрические показатели проростков пшеницы испытанного сорта. Оценка всхожести семян проведена на третьи сутки после закладки опыта (табл. 11).

Таблица 11. - Всхожесть семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ» после замочки семян в растворах $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$

Варианты, % конц. в-ва	Повторности, %				Сред. знач. %	Откл. от конт., %
	1	2	3	4		
Контрольный вариант (H_2O)	66,0	64,0	65,0	67,0	65,31	—
$FeCl_3$ 0,04 (прототип)	69,0	71,0	67,0	65,0	68,00	+2,69
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,10)	81,0	83,0	83,0	82,0	82,25	+16,94
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,05)	89,0	87,0	88,0	87,0	87,75	+22,44
$[Fe^{III}\ Mn^{II}\ Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,005)	81,0	82,0	80,0	83,0	81,50	+16,19

В варианте, где семена пшеницы были замочены в растворе комплекса концентрации 0,05 %, прирост всхожести составил 22,44 % по сравнению с контролем. Обработка семян

оптимальной концентрацией комплекса (0,05 %) оказывает выраженное ростостимулирующее действие на корневую систему проростков (табл. 12, 13).

Таблица 12. - Влияние комплекса на развитие корневой системы проростков

Варианты, % конц. в-ва	Повторности, %				Сред.знач., %	Откл.от контр,%
	1	2	3	4		
Контр. вар. (H_2O)	10,5	10,2	10,4	10,4	10,38	100,00
$FeCl_3$ 0,04 (протот.)	11,3	11,0	11,2	11,2	11,18	107,71
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	14,5	14,7	14,8	14,8	14,70	141,62

Таблица 13. - Влияние комплекса на массу корневой системы проростков

Повторности, %				Сред.знач., %	Откл.от контр,%
1	2	3	4		
1,02	1,22	1,04	1,32	10,38	100,00
1,32	1,35	1,28	1,30	11,18	107,71
1,56	1,53	1,54	1,55	14,70	141,62

Аналогичные положительные изменения зафиксированы при анализе длины и массы наземной части проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ» (табл. 14, 15).

Таблица 14. - Влияние комплекса на показатели роста, длину проростков

Варианты, % конц. в-ва	Повторности, %				Сред. знач. %	Откл.от конт., %
	1	2	3	4		
Контрол. вариант (H_2O)	10,3	10,8	10,5	10,4	10,50	100,00
$FeCl_3$ 0,04 (прототип)	12,4	12,6	11,8	12,48	12,32	117,33
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, 0,05	18,6	18,8	18,9	18,4	18,67	177,85

Таблица 15. - Влияние комплекса на массу проростков семян пшеницы

Варианты, % конц. в-ва	Вес проростков по повторностям, мг				Сред., мг	Откл. от контр. %
	1	2	3	4		
Контрольный вариант (H_2O)	0,92	0,95	0,96	0,93	0,94	100,00
$FeCl_3$ 0,04 % (прототип)	1,00	1,12	1,15	1,35	1,15	122,87
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, 0,05	1,42	1,38	1,45	1,50	1,44	152,93

Результаты эксперимента доказывают высокую биологическую эффективность гетероядерного ацетатного комплекса железа(III) и марганца(II). Синергетическое действие биогенных металлов железа и марганца совместно с ацетат-лигандом активизирует ферментативные и обменные процессы на ранних этапах онтогенеза. Оптимальной концентрацией для предпосевной обработки семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ» является 0,05 %, обеспечивающая максимальное увеличение всхожести, интенсивное развитие корневой системы и прирост биомассы проростков по сравнению с контролем и прототипом ($FeCl_3$).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. 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 при пяти ионных силах рабочих растворов в интервале 0,1÷1,0 моль/л ($Na(H)ClO_4$), температуре 298,2 К. Установлены закономерности процессов образования гетероядерных комплексов, найдены составы, базисные и модельные их параметры [1-А; 2-А; 4-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А].
2. Составлены математические и химические модели реакций образования комплексов Fe(III), Fe(II) и Mn(II), методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций рассчитаны их константы образования при пяти ионных силах рабочих растворов, выведены математические

уравнения этих зависимостей и определена достоверность проведенных расчетов [2-А; 3-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А].

3. Впервые выявлены возможные механизмы реакций образования гетероядерных, гидроксоацетатных и чисто ацетатных комплексных соединений, составлены их материальные балансы. Определены степени накопления, построены диаграммы их распределения по шкале pH, установлены условия их направленного синтеза с максимальным выходом конечного продукта [4-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А; 11-А].
4. Выявлены оптимальные условия формирования гетероядерных комплексов, они выделены из раствора в твердом виде, установлен их химический состав и процентное содержание элементов. Впервые осуществлены расчеты 135 термодинамических констант устойчивости (β^0_{qpbslk}) и полной статистической обработки результатов эксперимента методом оксредметрии [1-А; 4-А; 5-А; 6-А].
5. Впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на семенах пшеницы сорта «ПОЛЕТ», выявлено положительное их влияние при применении в качестве стимулятора прорастания семян при их увлажнении перед севом, в результате которого длина проростков увеличивается свыше 75 %, а их вес более, чем на 50 % [7-А].

На основе экспериментальных данных, теоретических расчётов термодинамических и базисных параметров, а также результатов биологических испытаний гетероядерного координационного соединения **$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$**, полученных в диссертационной работе, выявлены следующие ключевые направления её практического использования.

Рекомендации по практическому применению результатов исследований

1. Применение в качестве стимуляторов роста и микроудобрений в аграрной промышленности и растениеводстве. Результаты лабораторных испытаний на семенах пшеницы сорта «Полёт» доказали высокую росторегулирующую активность синтезированного гетероядерного комплекса. Предпосевное увлажнение семян гетероядерным координационным соединением $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ приводит к значительному улучшению посевных качеств и развитию растений. Отмечено по сравнению с контролем увеличение длины проростков на 77,8 %; повышение зелёной массы проростков на 52,3 %.

2. Разработка комплексных полимикроудобрений. Внедрение гетероядерного соединения во все области сельского хозяйства позволит восполнить дефицит эссенциальных биометаллов (железа и марганца) в почве, активизировать ферментативные системы растений, усилить процессы фотосинтеза и повысить устойчивость культур к неблагоприятным факторам внешней среды.

3. Создание биологически активных микрокормовых добавок для животноводства и птицеводства. Поскольку железо и марганец являются важнейшими микроэлементами («металлами жизни»), участвующими в кроветворении, тканевом дыхании и обменных процессах, разработанные гетероядерные ацетатные комплексы могут использоваться в качестве безопасных и легкоусвояемых добавок продуктов питания птиц, скота, молодняка для лучшего их развития, а также роста их иммунитета.

4. Высокоэффективная, без побочного действия комплексная основа лечебных средств. Установленные в работе константы устойчивости, области доминирования комплексов по шкале pH и механизмы комплексообразования в многокомпонентных биологически релевантных системах служат базой для создания новых фармакологических средств направленного действия.

5. Биомиметические модели и средства адресной доставки. Гетероядерные гетеровалентные комплексы железа и марганца могут применяться в качестве синтетических

моделей активных центров металлоферментов, в качестве компонентов для систем целевой доставки лекарственных веществ и диагностических контрастирующих агентов.

6. Методология компьютерного и физико-химического моделирования. Разработанные автором алгоритмы расчётов с использованием метода окислительного потенциала Кларка–Никольского, математические и химические модели материального баланса систем и диаграмм распределения комплексных форм могут непосредственно применяться научно-исследовательскими институтами для изучения других сложных окислительно-восстановительных и координационных систем.

7. Учебный процесс. Материалы диссертации, включая полученные константы устойчивости, базисные и термодинамические параметры, внедрены и успешно используются в учебном процессе при чтении лекций и специальных курсов по неорганической, физической, координационной и бионеорганической химий в высших учебных заведениях, в том числе Таджикском национальном университете и Ошском государственном университете при выполнении выпускных, дипломных и кандидатских, докторских работ.

Список литературы

1. Девятов, Ф.В. Гетероядерное комплексообразование в системе 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота–марганец(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.
2. 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. – Бухара: БМТИ, 2021. – № 1. – С. 101–110.
3. 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.
4. Станцо, В.В. Марганец / В. В. Станцо, М. Б. Черненко // Популярная библиотека химических элементов. – Москва: Наука, 1983. – 575 с.
5. Davlatshoeva, J. A. Processes of formation of glycinate complexes of iron(II) and iron(III) under various ionic strengths of solution / J. A. Davlatshoeva, G. B. Eshova, M. M. Rakhimova [et al.] // American Journal of Chemistry. –2017. – Vol. 7, No. 2. – P. 58–65.
6. 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.
7. Николашкина, А. А. Секреты уксусной кислоты / А. А. Николашкина // БМИК. – 2014. – № 5.
8. 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.
9. Рахимова, М. Аспарагинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования / М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов [и др.] // Координационная химия. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 636–640.
10. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов. – Душанбе : Дониш, 1966. – 119 с.
11. Горинчой, В.В. Гомо- и гетероядерные комплексы железа {Fe2MO} с салициловой кислотой: синтез, строение и физико-химические свойства / В. В. Горинчой [и др.] // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 743–751.
12. Спиридонов, В.П. Математическая обработка физико-химических данных / В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткин. – Москва: МГУ, 1970. – С. 204–212.

13. Булатов, А.В. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: учебное пособие / А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, Д.Н. Николаева [и др.]. – Санкт-Петербург: ВВМ, 2010. – 54 с.

Список опубликованных работ автора по теме диссертации
Статьи в рецензируемых журналах

[1-А]. Рахимова, М. Экстракты лечебных трав, координационные соединения железа и их рекреационные свойства / М. Рахимова, **М.Б. Жоробекова**, Н.Я. Шукурова // Журнал «Наука и инновации». - Душанбе, -2019. № 2. -С. 342-347.
[2-А]. **Жоробекова, М.Б.** Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // Журнал «Наука и инновации», № 3. – Душанбе, -2019. – С. 166-175.
[3-А]. **Жоробекова, М.Б.** Химические модели реакций образования комплексов Fe(II), Fe(III), Co(II) и Mn(II) с ацетат-ионами / М.Б. Жоробекова, Ш.С. Эмомадова [и др.] // Известия ОшТУ, -2020. – С. 116-123.
[4-А]. Rakhimova, M. Oxidimetric Study of Complex Formation in the Fe(II)–Fe(III)–CH_3OOH–H_2O System / M. Rakhimova, **M.B. Zhorobekova** [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry, 2022, 96(12), -PP. 2621–2626. (**Scopus**).
[5-А]. **Zhorobekova, M.B.** Study of Heteronuclear Complexation in Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3OOH–H_2O System / M.B. Zhorobekova, A. Mametova, F. Miraminzoda // E3S Web of Conferences, -2023, PP. 401-408. (**Scopus**).
[6-А]. **Zhorobekova, M.B.** Heteronuclear Complexes Fe^{II}, Fe^{III}, and Mn^{II} with Acetate Ions / M.B. Zhorobekova, E. F. Faizullozoda, M. Rakhimova [at al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2025, Vol. 99, No. 9, -PP. 2074–2080. – 2025 (**Scopus**).

Патент:

[7-А]. Малый патент TJ № 1465, Республика Таджикистан. (51) МПК A 01 C 1/00; Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, **М.Б. Жоробекова,** Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. - № 2301855 заявл. 05.07.2023. опубл. 19.02.2024. - 7 с.

Методическое пособие:

[8-А]. Эшова, Г.Б. Оксредметрическое определение состава и устойчивости координационных соединений в гомогенных системах **/** Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, **М.Б. Жоробекова.** Методическое пособие. Душанбе: Сино, - 2021 - 67 с.

Публикации в других изданиях:

[9-А]. **Жоробекова М.Б.** Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования конференции / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // «Фармация-неотъемлемая часть социальной политики государства», посвященной 10-летию фармацевтического факультета Таджикского национального университета. –Душанбе: Сино, -2019. - С. -175.
[10-А]. **Жоробекова, М.Б.** Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта(II) в водно-ацетатной среде / М.Б. Жоробекова [и др.] // Респ.научно-практическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», -Душанбе: Сино, - 2020. –С. 24.
[11-А]. **Жоробекова, М.Б.** Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O **/** М.Б. Жоробекова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А.С.

Маметова // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе: Сино, - 2021. -С. 209-215.
[12-А]. Эшова, Г.Б. Процессы образования комплексов в гомогенной окислительно-восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аминоуксусная кислота-вода / Г.Б. Эшова, **М.Б. Жоробекова,** Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Международная научно-практическая конференция на тему «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медицины», Сборник научных трудов. - ОшГУ, Ч. 2. -2023. -С. 287-290.
[13-А]. **Жоробекова, М.Б.** Ионные равновесия формирования ацетатных комплексов марганца при 298,16 К / М.Б. Жоробекова // Сборник статей VI международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии». –Душанбе: Сино, - 2024. – С. 311-315.
[14-А]. **Жоробекова, М.Б.** Влияние ионной силы рабочего раствора на константы устойчивости ацетатных комплексов Fe(III) и Mn(II) **/** М.Б. Жоробекова, М. Рахимова, А.С. Маметова // Материалы VII Международный научно-практический конференция на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования -Душанбе: Сино, - 2026. -С. 162-168.

ВБД: 546.72/.73:544
ТКБ: 24.12:24.5 (2Р)
Ж-81

Ба ҳуқуқи дастнавис

ЖОРОБЕКОВА МАЙРАМБУ БЕКТЕМИРОВНА

«РАВАНДҲОИ ҲОСИЛШАВИИ ПАЙВАСТАҲОИ КООРДИНАТСИОНИИ ГЕТЕРОЯДРОИИ АТСЕТАТИ ОҲАН (II), ОҲАН (III) ВА МАНГАН (II)»

АВТОРЕФЕРАТИ
рисола барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисосҳои:
1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ;
1.4.5. Химияи физикӣ

Душанбе – 2026
Ош – 2026

Таҳқиқот дар назди кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва кафедраи химияи фарматсевтӣ, технологияи маводҳои доругии факултети тиббии Донишгоҳи давлатии Оши Ҷумҳурии Қирғизистон иҷро карда шудааст.

Роҳбарони илмӣ:	**Раҳимова Мубаширхон** – доктори илмҳои химия, профессор, профессори кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон; **Маметова Алтинай Сулеймановна** – доктори илмҳои химия, дотсент, мутахассиси пешбари Маркази касб ва шуғли АДТҚ ба номи И. К. Ахунбоев
Муқаризони расмӣ:	**Курзина Ирина Александровна** – доктори илмҳои физикаю математика, профессори кафедраи пайвастҳои табиӣ, химияи фармасевтӣ ва тиббии Донишгоҳи давлатии Томск; **Исозода Диловаршоҳ Тариқ** – доктори илмҳои техникӣ, дотсент, ректори Донишкадаи энергетикии Тоҷикистон
Муассисаи пешбар:	кафедраи ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айнӣ

Ҳимояи диссертатсия санаи 17 декабри 2026, соати 13:00 дар ҷаласаи шурои диссетатсионии 6D.KOA-136 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишонаи 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори шурои диссертатсионӣ, ошёнаи дуюм. E-mail: Tojiddin_8989@mail.ru, тел.: (+992) 918157026, факс: (992-37) 2217711.

Бо матни пурраи диссертатсия дар сомонаи интернетии www.tnu.tj ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишонаи 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17 шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «___»_____2026 ирсол гардид.

Котиби илмии
шурои диссертатсионӣ,
н.и.х., дотсент Бобокалонов Т.Б.

ТАВСИФИ УМУМИИ КОР

Мубрамии мавзуи таҳқиқот. Таҳқиқи пайвастаҳои координатисионии металлҳои интиқолӣ, ки метавонанд дар дараҷаҳои гуногуни оксидшавӣ вуҷуд дошта бошанд, таваҷҷӯҳи назарраси илмӣ дорад. Дар байни онҳо пайвастаҳои оҳан(II), оҳан(III) ва манган(II), ки дар системаҳои табиӣ ва техногенӣ васеъ паҳн шудаанд, ҷойгоҳи махсус доранд. Фаъолияти баланди координатсионии ин металлҳо ба онҳо имкон медиҳад, ки дар равандҳои комплексҳосилшавӣ, катализ ва реаксияҳои оксиду барқароршавӣ иштирок кунанд.Ин хосиятҳо ба онҳо имкон медиҳанд, ки вазифаҳои муҳимро дар системаҳои биологӣ иҷро кунанд ва ба гузариши равандҳои химиявӣ дар муҳити атроф ва технологияҳои саноатӣ таъсири назаррас расонанд. Пайвастаҳои координатсионии мавҷуда дар соҳаҳои гуногуни илм ва технология нақши муҳим доранд, зеро онҳо дар зиёда аз 600 самти илм истифода мешаванд.Онҳо дар фармакология, тиб, косметология, ветеринария ва бисер соҳаҳои саноати аграрӣ истифодаи васеъ доранд.

Бисёре аз комплексҳои металлҳои интиқолӣ, ба монанди оҳан, мис, кобалт, никел ва руҳ катализаторҳои самараноки равандҳои химиявӣ-технологӣ мебошанд, ки дар шароитҳои ниҳоӣ, яъне дар ҳарорат ва фишори баланд ҷараён мегиранд. Онҳо инчунин ҳамчун модел барои таҳқиқи таъсири рақобатии лигандҳо дар сфераи дохилии координатсионӣ хизмат мекунанд, ғайр аз ин ба стереохимияи сохтор, хосиятҳои химиявӣ, физикӣ ва биологии онҳо таъсири махсус мерасонанд.

Дар солҳои охир, пайвастаҳои координатсионӣ ба сабаби доираи васеи истифодаи амалии онҳо ва хосиятҳои нодири физикию химиявии онҳо таваҷҷӯҳи зиёди муҳаққиқонро ба худ ҷалб кардаанд. Таваҷҷӯҳи махсус ба ин пайвастаҳо аз аҳамияти муҳим доштани онҳо дар системаҳои биологӣ мебошад. Бисере аз онҳо ба комплексҳои ферментативӣ, коферментҳо ва витаминҳо дохил мешаванд, ки ҷараёни равандҳои ҳаётан зарурии биохимиявиро дар бадан таъмин мекунанд.

Пайвастаҳои координатсионӣ дар дорусозии муосир низ ҷойгоҳи назаррас доранд. Дар асоси онҳо маводҳои доругие сохта мешаванд, ки барои пешгирӣ ва табобати бемориҳои гуногуни системаи дилу рагҳо, ба мисли бемории ишемияи дил ва норасоии музмини дил, инчунин осебпазирии буғумҳо узвҳои ҳозима, системаи пешоб ва узвҳои биниш истифода мешаванд. Махсусан комплексҳои гетероядроӣ ва гетеровалентӣ, ки таъсири комплексии биологӣ доранд, ояндадор ҳисобида мешаванд.

Пайвастаҳои комплексии металлҳои валенташон тағйирёбанда дар соҳаҳои био- ва технологияҳои химиявӣ аҳамияти калони амалӣ доранд. Бештар металлҳои ба монанди мис, никел, оҳан, руҳ ва кобалт истифода мешаванд. Онҳо катализаторҳои бисере аз системаҳои гомо- ва гетерогенӣ, инчунин равандҳои химиявӣ мебошанд. Одатан, истифодаи онҳо ба баланд бардоштани суръати равандҳо, интихоби маҳсулоти ниҳоӣ ва инчунин устувории системаҳое, ки танҳо дар фишор ва ҳароратҳои баланд кор мекунанд, кӯмак мерасонад. Комплексҳои d-элементҳо одатан ба системаҳои мураккаби биологӣ ва биополимерҳо дохил мешаванд, ки нақши донорҳои микроэлементҳо ва ҷузъҳои фаъоли биологиро иҷро мекунанд.

Бо сабаби таъсири мусбат доштани пайвастаҳои координатсионӣ ба равандҳои физиологии растаниҳо онҳо дар соҳаи кишоварзӣ низ васеъ истифода мешаванд. Истифодаи чунин моддаҳо ба афзоиш ва рушди зироатҳо, баланд бардоштани қобилияти онҳо ба омилҳои номатлуби муҳити атроф ва афзоиши ҳосил мусоидат мекунад. Дар соҳаи чорводорӣ, аз ҷумла паррандапарварӣ, комплексҳои металлҳо ҳамчун компонентҳои ғизоии фаъоли биологӣ хуб истифода мешаванд, ки организми ҳайвонотро бо микроэлементҳои зарурӣ дар шакли хубҳазмшаванда ва аз ҷиҳати экологӣ тоза таъмин мекунанд.

Таваҷҷӯҳи махсуси муҳаққиқонро комплексҳои гетероядроӣ ва гетеровалентии манган бо дигар металлҳои интиқолӣ ҷалб кардааст. Якҷояшавии якчанд металломарказҳо дар як системаи координатсионӣ имкон медиҳад, ки пайваста бо хосиятҳои нави функсионалӣ ва фаъолияти баланди биологӣ ба даст оварда шавад. Чунин моддаҳо ҳамчун заминаи ояндадор ба шумор мераванд, барои коркарди маводҳои доругии муосир, микронуриҳои насли нав, танзимгари сабзиши растаниҳо ва иловаҳои баландсифати хӯрока, ки пеш аз ҳама барои ҳайвонот ва паррандагон пешбинӣ шудаанд.

Бо зиёд шудани аҳамияти амалии чунин пайвастаҳо, таҳқиқоти қонуниятҳои ташаккул, устуворӣ ва хосиятҳои онҳо дар маҳлулҳо аҳамияти махсус пайдо мекунанд. Омӯзиши равандҳои координатсионии ионҳои металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои органикӣ, аз ҷумла ҳосилаҳои кислотаи атсетат таваҷҷӯҳи зиёди илмӣ дорад. Гирифтани маълумоти нав дар бораи механизмҳои комплексҳосилшавӣ дар чунин системаҳо барои рушди минбаъдаи химияи координатсионӣ, физикӣ, ғайриорганикӣ ва биоғайриорганикӣ, инчунин барои васеъ кардани имкониятҳои истифодаи амалии пайвастаҳои координатсионӣ дар соҳаҳои гуногуни илм ва техника аҳамияти муҳим дорад.

Бо вуҷуди дастовардҳои назарраси химияи координатсионӣ, дар системаҳои бисеркомпонентаи оксиду барқароршавӣ ҷанбаҳои зиёди комплексҳосилшавӣ то имрӯз ба таври кофӣ омӯхта нашудаанд. Махсусан маълумот дар бораи механизмҳои ҳосилшавӣ ва устувории пайвастаҳои коодинатсионии гетеровалентӣ, гетероядроӣ ва полиядроӣ, ки дар фаъолияти системаҳои биологӣ нақши муҳим мебозанд, маҳдуд аст.

Таҳқиқи қонуниятҳои комплексҳосилшавӣ имкон медиҳад, ки табиати таъсири байнимолекулавӣ дақиқтар фаҳмида шавад, омилҳои ба устувории заррaҳои комплексӣ таъсиркунанда, муайян гардад ва инчунин барои истифодаи амалии онҳо дар соҳаҳои гуногуни химия, биология, тиб ва маводшиносӣ заминаи илмӣ фароҳам оранд.

Доир ба таркиб ва рафтори комплексҳои гетеровалентӣ ва гетероядроӣ маълумоти кофӣ набудан ҳалли як қатор масъалаҳои муҳими назариявиро хеле душвор менамояд ва имкониятҳои тавлифи пайвастаҳои нави координатсиониро бо хосиятҳои додашуда маҳдуд мекунад.

Чунин таҳқиқотҳо арзиши назариявӣ ва амалии назаррас доранд. Онҳо ба рушди асосҳои бунёдии илми химия мусоидат мекунанд, имкон медиҳанд, ки хосиятҳои физикию химиявӣ ва биологии системаҳои координатсионии номаълум ошкор шаванд ва инчунин барои татбиқи амалии натиҷаҳои таҳқиқоти илмӣ имкониятҳои нав фароҳам оранд.

Яке аз вазифаҳои муҳимтарини илми муосир ин ба даст овардани маводҳои доруворие мебошад, ки бо фаъолияти баланди биологӣ, азхудкунии хуб, заҳролудшавии паст ва таъсири манфӣ доштанашон фарқ мекунанд. Дар ин робита, пайвастаҳои координатсионии гетеровалентӣ ва гетероядроӣ бо лигандҳои органикӣ таваҷҷӯҳи махсусро доранд, ки дорои хосиятҳои зикргардида буда, ҳамчун пайвастаҳои ояндадор барои истифодаи тиббӣ баррасӣ карда мешаванд.

Дараҷаи коркарди илмии проблемаи мавриди омӯзиш. Таҳқиқотҳое, ки аз ҷониби Девятов Ф.В., Алиев Т.В. ва Гусева Г.Б. [1-3] оид ба ташаккули комплекси гетероядроӣ бо лигандҳои органикӣ гузаронида шудаанд, дар адабиёт бештар ба назар мерасанд. Шумораи зиёди системаҳо дар маҳлулҳои обӣ, ғайриобӣ, обӣ-органикӣ бо ҷалби усулҳои гуногуни муосири физико-химия омӯхта шудаанд. Равандҳои комплексҳосилшавии гетеровалентӣ ва гетероядроӣ дар системаҳои оксиду барқароршавии металлҳои табиаташон гуногун: Fe(II), Fe(III) ва Mn(II) дар маҳлулҳои обии кислотаи атсетат CH_3COOH омӯхта нашудааст. Дар кори мазкур усули хеле содда, дақиқ, ҳассос ва камхарҷ потенсиали оксидонӣ истифода мешавад, ки аз ҷониби олимони маъруф Кларк ва Николский барои омӯзиши равандҳои комплексҳосишавӣ пешниҳод гардидааст. Мутаассифона, ин усул то ҳол танҳо дар Донишгоҳи миллии Тоҷикистон истифода мешавад ва дар Донишгоҳи давлатии Ош низ ба кор шурӯъ кардааст.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо), мавзуъҳои илмӣ. Кори рисола дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар мавзуъ: «Синтез ва таҳқиқи пайвастаҳои координатсионии металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои кислотаҳои органикӣ» рақами қайди давлатӣ TGR 011TG6044 солҳои 2019-2023, инчунин кафедраи химияи фармасевтӣ ва технологияи дорувории факултети тиббии Донишгоҳи давлатии Оши Ҷумҳурии Қирғизистон иҷро шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот. Омӯзиши равандҳои ташаккули пайвастаҳои координатсионии гетероядроӣ дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, муайян кардани таркиби химиявии онҳо, шароити мавҷудият, тавсифҳои термодинамикӣ, инчунин хосиятҳои химиявӣ ва биологии комплекси бадастовардашуда.

Вазифаҳои таҳқиқот:

- омӯзиши равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об бо усули потенсиали оксидонии Кларк-Николский ҳангоми T = 298,2 K дар қувваи ионии 0,1÷1,0 M бо перхлорати натрий ва кислотаи хлорат созмоншуда;
- муайян намудани ҳудуди пайдоиш, афзалият ва мавҷудияти устувори шаклҳои координатсионӣ дар системаи таҳқиқшаванда, муқаррар кардани таъсири муҳити кислотагӣ ва қувваи ионӣ ба тақсимшавии онҳо;
- ошкор намудани қонуниятҳои асосии таъсири ионҳои оҳан дар дараҷаи гуногуни оксидшавӣ ва манган(II) бо ионҳои атсетат, муайян кардани таркиби зарраҳои комплексии ҳосилшуда ва муқаррар намудани хусусиятҳои сохторӣ-моделии онҳо;
- коркарди тавсифи математикӣ ва моделҳои химиявии реаксияҳои комплексӣ бо иштироки Fe(III), Fe(II) ва Mn(II), дар маҳлулҳои атсетатӣ гузаранда;
- ҳисоби параметрҳои термодинамикӣ ва собити ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионӣ бо истифода аз усули наздиккунии пайдарпай ва муқоисаи функсияҳои оксидшавии таҷрибавӣ ва назариявӣ;
- муқаррар кардани устувории комплексҳои бадастомада аз шароити муҳит ва муайян намудани параметрҳои таъсиркунанда ба ҳосилшавӣ ва ҷамъшавии онҳо дар маҳлул;
- ба амал овардани тавлифи пайвастаҳои координатсионии устувори гетероядроӣ, ҷудо кардани онҳо дар намуди холис, таҳқиқи таркиб ва хосиятҳои химиявии онҳо;
- гузаронидани санҷиши лабораторӣ комплекси гетероядероии $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ дар гандуми навъи «ПОЛЕТ» бо мақсади ошкор намудани таъсири физиологӣ, сабзиш ва инкишофи растанӣ;

Объекти таҳқиқот: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O дар қувваи ионии маҳлул 0,1÷1,0 мол/л ва ҳарорати 298,2 K; ҳамаи комплексҳое, ки дар системаи зикршуда ҳосил карда мешаванд, комплекси гетероядроӣ бо таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, инчунин комплекси гетероядроӣ-тухмии гандуми навъи «ПОЛЕТ».

Мавзуи (предмет) таҳқиқот омӯзиши равандҳои ташаккули комплексҳо дар системаи таҳқиқшаванда, муайян кардани ҳудуди афзалият ва мавҷудияти онҳо аз рӯи нишонди pH, таркиб, параметрҳои базисӣ ва моделӣ, собитҳои ҳосилшавӣ, моделҳои химиявӣ, тавозуни моддии реаксияҳои ташаккул, диаграммаҳои тақсимот, хосиятҳои биологии комплексҳо, соҳаҳои имконпазири истифодаи онҳо мебошад.

Навгонии илмии таҳқиқот:

- бори аввал таҳқиқи равандҳои ташаккули комплексҳо дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-HAc-H_2O бо усули потенсиали оксидонии Кларк-Николский дар қувваи ионӣ 0,1÷1,0 M ва T = 298,2 K ичро карда шуд, ҳудуди оғози ҳосилшавӣ, мавҷудият ва бартарии зарраҳои комплексӣ пайдо карда шуданд;
- бори аввал хусусиятҳои гирифтани зарраҳои комплексии гетероядроии манган ва оҳан дар маҳлулҳои обии кислотаи атсетат муайян гашт, таркибҳои онҳо, хусусиятҳои сохторӣ ва параметрҳои асосии моделӣ пайдо карда шуданд;
- вобастагиҳои математикӣ ва схемаҳои химиявии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ бо иштироки катионҳои манган(II), оҳан(II) ва оҳан(III) мукаммал карда шуданд; бо пайдарпай наздик кардани бузургиҳои функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ (бо усули итератсия) собитҳои ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ муайян гашт;

- вобастагии реаксияҳои ташаккули зарраҳои комплексии моноядрой ва гетероядрой, инчунин устувории онҳо аз қувваи ионии маҳлули корӣ ошкор карда шуд, хусусиятҳои миқдорӣ, ки аз пайдоиши онҳо дар система шаҳодат медиҳанд, ҳисоб карда шуданд;
- маълумоти боэътимод оид ба таъсири pH-и маҳлул ба ҳиссаи молӣ (тақсимшавӣ)-и зарраҳои комплексӣ гирифта шуд, ки аз рӯи онҳо шароити оптималии ба даст овардани комплекси гетероядерии манган ва оҳанро интихоб кардан мумкин аст. Шартҳои зарурии ташаккул ва ҳосилкунии онҳо аз маҳлул дар шакли сахт муайян гардидаанд;
- бори аввал ҳисобҳои собитҳои термодинамикӣ ва коркарди пурраи омории натиҷаҳои озмоиш бо усули оксредметрияи Кларк-Николский пешниҳод карда шуданд;
- бори аввал санҷишҳои лабораторӣ комплекси гетероядроии таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ дар тухмии гандуми навъи «Полет» гузаронида шуд. Муайян гашт, ки ин комплекс ба афзоиши тухмӣ ҳангоми пеш аз кишт намкунӣ таъсири мусбат мерасонад ва метавонад ҳамчун стимулятори самараноки сабзиш ба шумор равад. Дар натиҷаи коркард дарозии навдаҳо 77,8 % ва вазни онҳо 52,3 % зиёд шуд.

Аҳамияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот. Таҳқиқи ҳудуди ҳосилшавӣ, бартарӣ ва мавҷудияти комплексҳо дар системаи омӯхташуда: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O, муқаррар гаштани қонуниятҳои ташаккули комплексҳои гетероядрой, муайянкании таркиб, параметрҳои базисӣ ва моделии онҳо, тартиб додани моделҳои математикӣ ва химиявии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Mn(II), Fe(III), Fe(II), устуворӣ онҳо, ки бо усули итерасия муайян шудааст, муодилаҳои реаксияҳои ташаккули пайвастаҳои комплексии омехталиганд ва гетероядрой дар асоси мувозинати система, дараҷаи ҷамъшавии пайвастаҳои комплексӣ, диаграммаи тақсимшавии онҳо вобаста аз pH, шароити оптималии ҳосилшавии комплексҳои гетероядрой, принсипҳои моделсозии равандҳои ҳосилшавии комплексҳо, алгоритми пешниҳодшудаи ҳисобҳои константаҳои термодинамикӣ ва коркарди пурраи омории натиҷаҳои таҷрибавӣ асосҳои назариявии комплексҳои гетероядроии металлҳои дар боло зикршударо бо кислотаи атсетат дар бахшҳои мувофиқи химияи координатсионӣ пурра мекунанд, инчунин онҳо ба тартиб додани маълумотномаҳо оид ба хосиятҳои термодинамикӣ, физикию химиявӣ ва биологии комплексҳои оҳан ва манган мусоидат мекунанд. Микроэлементҳои Mn(II), Fe(III), Fe(II), инчунин кислотаи атсетат ҷузъҳои муҳими биологии фаъол ба ҳисоб мераванд. Комплексҳое, ки дар асоси ин моддаҳо ба даст овардашудаанд, метавонанд хосиятҳои табобатӣ ва физиологии боз ҳам фаъолтарро нишон диҳанд. Аз ин рӯ, комплексҳои дар боло зикршуда ҳамчун маводҳои доругӣ дар фармакология, тиб, косметология барои ҷавон кардани пӯст истифода шаванд. Ғайр аз ин, онҳо дар соҳаи кишоварзӣ ҳамчун микронуриҳо, инчунин дар соҳаи бойторӣ ва паррандапарвариӣ ҳамчун иловаҳои микробиологӣ ба хӯрок метавонанд истифода шаванд. Барои баланд бардоштани самаранокии интиқоли мақсадноки доруҳо комплекси устувори оҳан ва манган истифода бурда мешавад. Дар кор модели реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо истифода гардидааст. Ин дар якҷоягӣ бо барномаҳои муосири компютерӣ имкон медиҳад, ки таркиб ва параметрҳои модели комплексҳо дақиқ ва зуд муайян карда шавад. Ин шарти моделириниро дар дигар системаҳои оксиду барқароршавӣ бо лигандҳои органикӣ низ истифода бурдан хеле осон мебошад. Параметрҳои моделии комплексҳои ошкоршуда имкон медиҳанд, ки шароити оптималии ҷудо кардани онҳо аз маҳлул муайян гардад ва ба синтези мақсаднок мусоидат кунад. Мутахассисони соҳаи химия ҳамаи собитҳои ҳисобшударо ҳамчун маълумоти иловагӣ истифода бурда метавонанд. Ғайр аз ин, натиҷаҳои дар ин кори рисола ба даст омада, метавонад ҳангоми хондани курси "Химияи координатсионӣ", машғулиятҳои махсуси ин самт, инчунин ҳангоми иҷрои корҳои хатм ва илмӣ истифода шаванд.

Нуктаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- маълумот оид ба омӯзиши реаксияҳои ташаккули комплексҳо дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, ҳудудҳои ҳосилшавӣ, бартарӣ ва мавҷудияти устуворӣ шаклҳои координатсионӣ бо усули потенсиали оксидонии Кларк–Николский (T = 298,2 K; I маҳлулҳои корӣ 0,1÷1,0 M), таъсири мутақобилаи катионҳои Mn(II), Fe(II) ва Fe(III) бо лиганди асосӣ (Ac-ион),

қонуниятҳои асосии муқарраршуда, таркиби комплекси ташаккулёфта (атсетатӣ, гидроксоатсетатӣ, инчунин гетероядрой), хусусиятҳои асосии моделӣ ва сохтории онҳо;

- асоси механизмҳои ҳосилшавии комплекси омехталиганд ва гетероядрой дар системаи таҳқиқшаванда ва таҳлили маълумоти таҷрибавӣ ва ҳисобҳои термодинамикӣ, инчунин тавозуни моддии реаксияҳои мувоффиқи комплексҳосилшавӣ, натиҷаҳои миқдории тақсимоти шаклҳои координатсионӣ дар маҳлул, коркарди ҳиссаи молии онҳо ва дараҷаҳои ҷамъшавӣ вобаста ба туршии муҳит; ҳиссаи молӣ, диаграммаҳои тақсимшавии тасвиршуда ва муайянкунии фосилаи pH барои тавлифи мақсадноки пайвастаҳо бо баромади баланди маҳсулот ва истеъмоли оқилонаи реагентҳо;
- фароҳам овардани шароити ҳосилшавии комплексҳои устувори гетероядроии оҳан ва манган, инчунин роҳҳои аз ҷиҳати илмӣ асоснокшуда барои ба даст овардан ва ҷудо кардани онҳо дар шакли алоҳида, аввалин маротиба санҷишҳои лаборатории комплекси гетероядроии таркибаш $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ бо истифодаи нам кардани тухмии гандум пеш аз кишт. Истифодаи гандуми навъи «Полет» барои озмоишҳо. Муқарар гардид, ки ин пайваста нисбат ба моддаи назоратӣ сабзиши тухмӣ ба 22,44 %, дарозии навдаҳо ба 77,8 % ва вазни навдаҳо онҳо 52,3 % баробар аст.

Дараҷаи эътимоднокии натиҷаҳо:

- ба даст овардани натиҷаҳои такроршаванда, дақиқ, таҷрибавӣ, таҳлили онҳо бо назардошти коркарди маълумотҳо дар асоси барномаҳои муосири компютерӣ ва омории математикӣ, мувофиқати онҳо бо сарчашмаҳои боэътимодтарин ва маъмул;

- мувофиқати қонуниятҳои нишондодашуда, хулосаи кор аз ҷиҳати натиҷаҳои назариявӣ ва таҷрибавӣ ба дастомада аз нуқтаи назари асосҳои химияи ғайриорганикӣ ва физикӣ.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ (бо шарҳ ва соҳаи таҳқиқот). Соҳаи таҳқиқот ба шиносномаҳои ихтисосҳои илмии химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ мувофиқи бандҳои зерин мувофиқат мекунад.

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ. Банди 1. Муайян кардани хусусияти таъсир байни таркиб, сохтор ва хосиятҳои пайвастаҳои ғайриорганикӣ (боби II). Банди 2. Таҳияи усулҳои омӯзиши пайвастаҳои ғайриорганикӣ (боби III). Банди 3. Усулҳои ба даст овардан ва омӯхтани сохтор ва хосиятҳои маводҳо дар асоси пайвастаҳои ғайриорганикӣ (боби V). Банди 4. Омӯзиши тағйирёбии химиявӣ-сохторӣ-фазоии пайвастҳои ғайриорганикӣ ҳангоми таъсири гуногун (боби IV). Таркиби химиявӣ ва сохтори пайвастаҳои ғайриорганикӣ (сохтори пайвастаҳои координатсионии металлҳои гуногун), равандҳои комплексҳосилшавӣ ва қобилияти реаксионии пайвастаҳои координатсионӣ, моделсозии равандҳое, ки дар муҳити атроф, дар растаниҳо ва организмҳои зинда бо иштироки объектҳои таҳқиқот дар соҳаи химияи ғайриорганикӣ ба амал меоянд.

1.4.5. Химияи физикӣ. Банди 3. Назарияи маҳлулҳо,таъсири байнимолекулавӣ ва байнизаравӣ (бобҳои II-V). Банди 5. Омӯзиши қонунҳои равандҳои тағйирёбии сохтор ва таркиби системаҳои химиявӣ дар шароити майдони беруна, ҳарорат ва фишор, таъсири якҷояи физикию химиявӣ (боби III). Банди 6. Асосҳои физикию химиявии равандҳои технологияи химиявӣ (боби V).

Саҳми шахсии довталаби дарёфти дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот. Муаллифи кори диссертатсионӣ ҳадаф ва вазифаҳои таҳқиқотро мураттаб сохта, маълумоти пурраи адабиётро оид ба мавзуъ дар давоми 50 соли охир таҳлил кардааст. Илова бар ин, ӯ шахсан тамоми таҷрибаҳо, шарҳ ва коркарди маълумотро анҷом дода, хулосаҳои умумиро аниқ кардааст. Натиҷаҳои таҷрибавии бадастомада дар шакли мақолаҳо, фишурдаҳои маърӯзаҳои конференсияҳои сатҳҳои гуногун пешниҳод намудааст.

Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Натиҷаҳои кори диссертатсионӣ маърӯза ва муҳокима гардиданд дар: Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ (бо иштироки олимони

хориҷи) дар мавзуи: «Истифодаи технологияҳои инноватсионӣ дар таълими фанҳои табиӣ дар мактабҳои миёна ва муассисаҳои таҳсилоти олӣ» бахшида ба 150-солагии ҷадвали даврии элементҳои химиявии Д.И. Менделеев (Душанбе, 2019); конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ (Душанбе, 2020); конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ «Ҳолати муосир ва дурнамои таҳлилҳои физикию химиявӣ», «20-солагии омӯзиш ва рушди илмҳои табиӣ, дақиқ, риёзӣ» (Душанбе, 2021); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ бо иштироки олимони байналмилалӣ дар мавзӯи: «Актуальные проблемы химической технологии (Ташкент, 2021); конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ «Ҳафтаи илм» (Душанбе, 2021); I-st International Scientific Conference «Modern Materials Science: Topical Issues, Achievemts and Innovations», (ISCMMSTIAI-2022) (Tashkent, 2022); Конференсияи байналмилалии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи: «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медициной» (Ош, 2023); VI Конференсияи байналмилалии илмӣ «Масъалаҳои химияи Физикӣ ва координатсионӣ» (Душанбе, 2024, 2026).

Интишорот аз рӯйи мавзуи диссертатсия. Аз рӯи маводи кори диссертатсионӣ 14 кор, аз ҷумла 8 мақолаи илмӣ (сетои онҳо Scopus) дар нашрияҳои тақризшаванда, ки аз ҷониби Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон эътироф шудаанд, як дастури методӣ (70 сах. ё 4,35 ҷ.ч.) 4 маводи конфронсҳои сатҳи гуногун нашр шудааст, 1 патенти хурди ҶТ мавҷуд аст.

Сохтор ва ҳаҷми кори диссертатсия. Кори рисола аз муқаддима, 4 боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёти истифодашуда аз 130 номгӯй, ки дар 149 саҳифаи маҷмӯи компютерӣ оварда шудааст, дар бар мегирад ва аз 32 расм, 31 ҷадвал ва замима (4 саҳифа) иборат мебошад.

МАЗМУНИ АСОСИИ КОР

Дар муқаддимаи кори диссертатсионӣ асоснокии интихоби мавзуъ ва тавсифи пурраи аҳамияти он оварда шудааст. Мақсади таҳқиқоти интихобшуда ва вазифаҳои асосии аз он сарчашмаёфта, ки сохтори асосии диссертатсияро ташкил медиҳанд, пай дар пай муайян карда мешаванд. Илова бар ин, тавсифи мухтасари усулҳои таҳқиқоти дар кор истифодашуда пешниҳод гардидааст. Ҳамаи муқаррароте, ки навгониҳои илмии кор, аҳамияти амалии он ва арзиши назариявии онро ошкор мекунанд, ҷудо карда шудаанд. Сипас, натиҷаҳои асосии кор ва хулосаҳои барои ҳимоя пешниҳодшуда оварда мешаванд.

Боби якуми диссертатсия баррасии таҳлилии адабиёти марбут ба мавзӯи кор мебошад ва асосҳои назариявии таҳқиқотро баррасӣ мекунад. Маълданҳои манган аз замонҳои қадим маълум буданд. Кашфи манганро бо номҳои олимони маъруф К. Шееле, инчунин И. Гана (1774 г.) алоқаманд мекунанд. «Ҳангоми бавуҷудоии бандҳои химиявии манган бо дигар элементҳо ду электрони 4s орбитал ва панҷ электрони 3d орбитал [3] иштирок карда метавонанд». Манган металли нуқранги сафед, сахт ва зудшикан аст. Чор навъи он маълум аст: α-; β-; γ - ва δ-шакл. Он ба осонӣ бо оксиген ба реаксия меравад. Манган микроэлементи хеле муҳим ба ҳисоб рафта, фаъолияти ферментҳоро танзим мекунад, ба хунофарӣ, мубодилаи минералӣ, инкишофи ҳуҷайраҳо, афзоиш (равандҳои репродуктифӣ) таъсир мерасонад, сохтори кислотаҳои нуклеинро мӯътадил мекунад. Дар химияи координатсионии пайвастаҳои манган, ки тибқи таснифоти Уилямс ба шумораи металлҳои ҳаётӣ тааллуқ дорад, ба омӯзиши табиати банди химиявӣ дар биокомплексҳо, муайянкунии сохтор, устуворӣ ва вазифаҳои онҳо, ки дар организмҳои зинда амалӣ мегарданд, диққати махсус дода мешавад. Mn ба таркиби бисёр металлоферментҳои ҳайвонот ва растаниҳо дохил мешавад, ки бе онҳо даври Крепс-истеҳсоли энергия ва нигоҳдории он дар аденозинтрифосфат (АТФ) фаъолият карда наметавонад. «Таҳлили адабиётҳои илмӣ дар 45 соли охир нишон медиҳад, ки таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии гетероядроии оҳан дар дараҷаҳои гуногуни оксидшавӣ бо ионҳои Mn(II) бо усули потенсиали оксидонӣ амалан вуҷуд надоранд» [5]. Хосиятҳои физикию химиявӣ, аҳамияти биологии манган ва оҳан ҳамчун "металлҳои ҳаётӣ" баррасӣ карда шуданд. Системаҳои Mn(II) бо композитсияҳои

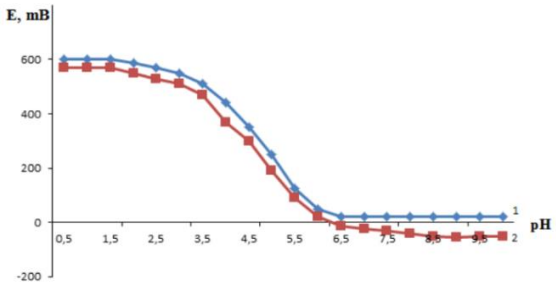
намаки аминометилшудаи каликс резортсин (АМК), ки дараҷаи гуногуни липофилӣ доранд, омӯхта шудаанд. «Дар муқоиса бо комплекси манган(II), устувории пайвастҳои ҳосилшуда нишон медиҳад, ки комплекси гадолиний(III) дараҷаи баландтари устуворӣ дорад. Ҳангоми иштироки якҷояи ҳарду металл дар муҳити хеле турш, зарраҳои координатсионии гетероядроӣ ҳосил мешавад» [1]. Барои комплекси Mn(II) ҳолати гидратии сфераи якуми координатсионӣ баҳо дода шудааст, ки ба муайян кардани хусусиятҳои сохтор ва таъсири зарраҳои комплексӣ дар маҳлул имкон медиҳад. «Оҳан яке аз металлҳои маъмултарин ва аз ҷиҳати химиявӣ фаъол ба шумор меравад. Аз рӯи маҷудият дар қишри замин, он яке аз ҷойҳои намоёнро дар байни элементҳои металлӣ ишғол мекунад ва баъди алюминий дар ҷои дуюм меистад» [6]. Ин металл яке аз муҳимтарин элементҳои биогенӣ мебошад, ки ҷараёни муқаррарии равандҳои нафаскашӣ, хунофарӣ, мубодилаи энергия ва синтези моддаҳои фаъоли биологиро таъмин мекунад. Иштироки ин микроэлемент дар таркиби ферментҳо, сафедаҳо ва пайвастҳои координатсионӣ аҳамияти беназири онро барои ҳамаи организмҳои зинда муайян мекунад. Шаклҳои α, β ва δ-и оҳан бо панҷараи кристаллии ҳаҷмӣ-марказонидашуда ва кубӣ хос мебошанд. Ин шаклҳо аз ҳамдигар бо масофаи байни атомҳо фарқ мекунанд. Оҳан элементи муҳимтарини ҳама гуна объектҳои биологӣ мебошад. Он дар ферментҳое мавҷуд аст, ки равандҳои оксиду барқароршавиро метезонад, инчунин дар пайвастаҳои комплексӣ ҳамчун интиқолдиҳандаи электронҳо хизмат менамояд. Ферменти асосӣ, ки раванди пайвастшавии нитрогени молекулавиро дар узвҳои нитрогендор пайваст мекунад, аз атомҳои оҳан ва молибден иборат аст, ки бо атоми сулфур координатсия мешаванд. Дар сафедаҳои хлоропластҳо (ферродоксинҳо) кластерҳои кубикии Fe_4S_4. мавҷуданд. Оҳан вазифаи ноқили барқиро иҷро мекунад ва гузариши электронҳоро аз хлорофилл ба оксидкунандаҳо таъмин мекунад, зеро иони Fe^{2+} ба осонӣ ба иони Fe^{3+} мегузарад. Нақши оҳан дар равандҳои нафаскашии растаниҳо ва фотосинтез низ бузург аст. Гемоглобин барои интиқоли оксигени молекулавӣ хизмат мекунад. Дар муқоиса бо пайвастаҳои комплексӣ, моддаҳои оддии органикӣ ва ғайриорганикӣ одатан бо фаъолияти камтар ва заҳролудшавии бештар тавсиф карда мешаванд. Комплексҳое, ки аз лигандҳои органикии фаъоли биологӣ ташкил шудаанд, таваҷҷӯҳи махсус доранд, зеро бо сабаби таъсири синергетикии онҳо самаранокии фармакологии онҳо метавонад ба таври назаррас афзоиш ёбад. Кислотаи атсетат лиганд ва метаболити универсалӣ ба ҳисоб рафта, хосиятҳо ва нақши ин компонент асосии системаҳои омӯхташударо тавсиф мекунад. «Кислотаи атсетат (CH_3COOH) яке аз пайвастаи муҳими органикӣ ҳам дар саноати химия ва ҳам дар системаҳои биологӣ ба ҳисоб меравад [7]. Ин кислота дар тиб низ ба таври васеъ истифода мешавад. Бо сабаби хосиятҳои антисептикӣ ва дезинфексионии худ, он барои ором намудани фаъолияти ҳаётии микроорганизмҳои гуногун истифода мешавад. Муайян карда шудааст, ки маҳлули кислотаи атсетат имконияти авҷи баъзе штаммҳои бактерияҳо, аз ҷумла микробактерияҳои силро боз дорад. «Сиркои қӯрғошимӣ» ё «Марҳами қӯрғошимӣ» ин асоси кислотаи атсетати сурб $Pb(OH)_2 \cdot Pb(CH_3COO)$ мебошад, ки қаблан дар тиб васеъ истифода мешуд. Маълумотҳои адабиёти муосир дар самтҳои зерин таҳлил карда шудааст: сохтор ва устувории комплекси d - металлҳо бо кислотаҳои карбонӣ, усулҳои гирифтани онҳо. Муайян карда шудааст, ки комплексҳои гетероядроӣ, гетеровалентии манган ва оҳан бо лигандҳои атсетатӣ, ки биофаъол мебошанд, ба таври кофӣ омӯхта нашудаанд. Дар охири боб асосҳои назариявии усули "Оксредметрӣ" ва методикаи коркарди омории математикии он барои ба даст овардани натиҷаҳои боэътимод оварда шудаанд. Илова бар ин, нуқтаи назар ба модели математикии мувозинати ионии равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳо тавсиф карда шудаанд. Ҷанбаҳои асосии истифодаи амалии комплексҳо оварда шудаанд. «Пайвастаҳои координатсионии оҳан дар соҳаҳои гуногуни илм ва технология васеъ истифода мешаванд. Онҳо дар амалияи тиббӣ, усулҳои таҳлилии таҳқиқот, равандҳои каталитикӣ, ба вуҷуд

овардани маводҳои нави функционалӣ, истеҳсоли кишоварзӣ ва коркардҳои биотехнологӣ истифодаи амалӣ пайдо мекунанд» [8].

Боби дуюми кори диссертатсионӣ тавсифи қисми таҷрибавӣ, усулҳои гузаронидани таҳқиқоти потенсиометрӣ ва коркарди омории маълумотро дар бар мегирад. Асбоби ченкунӣ, электродҳо (платинагӣ - индикаторӣ, шишагӣ барои назорати pH ва хлорнуқрагӣ – электроди муқоисавӣ), усули нигоҳ доштани доимии қувваи ионии маҳлул бо ёрии электролитҳои индифферентӣ тасвир карда шудаанд. Усулҳои ба даст овардани вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭҲ аз параметрҳои консентратсионии система (pH, $pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac}) барои муайянкунии намудҳои бартаридоштаи пайвастҳои комплексӣ. Алгоритмҳои сохташудаи изотермҳои таҷрибавии қувваи электроҳаракатдиҳанда ҳамчун функсияҳо пешниҳод карда шудаанд. Муқаррар намудани ядронокӣ ва шумораи координатсишудаи ионҳои атсетат ва гидроксогурӯҳҳо дар сфераи дохилии комплексҳо. «Моҳияти асосии усули оксредметрӣ истифодаи муодилаи Нернст барои системаҳои оксиду барқароршавии гомогенӣ ва гетерогенӣ мебошад...» [9]. Дар зер усули коркарди омории натиҷаҳои таҷрибавӣ аз рӯи қиматҳои β^0_{qpbslk} – константаҳои устувории зарраҳои координатсионӣ оварда шудааст. Ғайр аз бузургиҳои константаҳои устувории комплексҳо хатогиҳои нисбии натиҷаҳои таҷрибавӣ ҳисоб гардидаанд. Ҳисобҳо оид ба устувории комплексҳои бавуҷудомада мувофиқи усули наздиккунии пайдарпай (итерасия) гузаронида шуданд.

Боби навбатии кор муҳокимаи маълумоти гирифташударо «....таҳқиқи комплексҳосилшавии гетероядроӣ дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об дар бар мегирад. Бо усули потенсиали оксидонии Кларк-Николский» [10] вобастагии графикии ҚЭҲ аз консентратсияи компонентҳои асосии система омӯхта шудааст, «... барои таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии гетероядроӣ дар панҷ қувваи ионии (I) маҳлулҳои корӣ». "Ҳар гуна тағйироти миқдории консентратсияи компонентҳои асосии система ба дигаршавии бузургии потенсиали оксидонӣ оварда мерасонад...» [10]. Таҷрибаҳо дар консентратсияи ионҳои металлҳо $1\cdot10^{-4}\div0,5\cdot10^{-3}$; ва кислотаи атсетат аз $1\cdot10^{-1}$ то $1\cdot10^{-2}$ мол/л гузаронида шуданд. Барои нигоҳ доштани доимии қувваи ионии маҳлулҳои корӣ $HClO_4$ (HNO_3), $NaClO_4$ (NaOH) истифода шуданд.

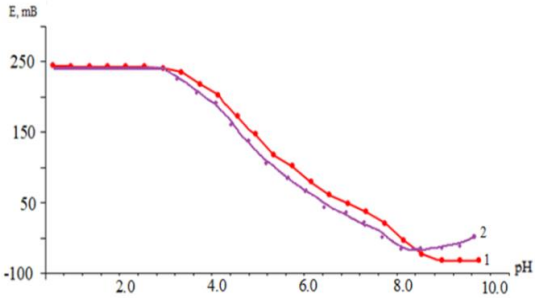
Вобастагии графикии ҚЭҲ аз pH барои системаҳои $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$-Ac-ион-об ва $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$-$Mn^{(II)}$-Ac-ион-об дар расми 1 оварда шудааст. Моҳияти асосии усули оксредметрӣ истифодаи муодилаи Нернст барои системаҳои оксиду-барқароршавии гомогенӣ ва гетерогенӣ мебошад.



Расми 1. - Вобастагии графическии ҚЭҲ-и системаи оҳан(II)-оҳан(III)-кислотаи атсетат-об (каҷ. 1) ва оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об (каҷ. 2) аз pH дар I = 1,0; консентратсияи ҳар се метал $1\cdot10^{-3}$; Ac – ион $1\cdot10^{-2}$ мол/л, T = 298,2 K.

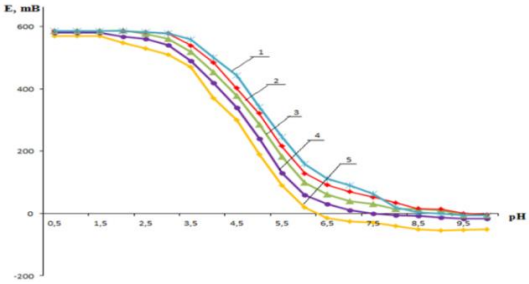
Дар муҳитҳои кислотагии pH (<1,5-1,8) дар вобастагиҳои графикӣ қитъаҳои ростхатта нишон дода шудааст. Аз рӯи назарияи усул, он аз набудани раванди ҳосилшавии комплексҳо дар система шаҳодат медиҳад. Баъдан, бо зиёдшавии pH камшавии потенсиали система ба назар мерасад, ки аз иштироки шакли оксидшудаи Fe(III) ҳангоми комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад, ин ба муодилаи Нернст мувофиқат мекунад. Ба муҳити нейтралӣ наздиктар, қитъаҳои каҷхатта каме меафзояд, зеро дар реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо шакли барқароршудаи оҳан Fe(II) иштирок мекунад. Дар иштироки ионҳои Mn(II) каҷхаттаи

ҚЭҲ–pH ба ҳудуди қиматҳои ками pH (ба ҳудуди турш) майл мекунад, ки аз зиёдшавии комплексҳосилшавӣ ва эҳтимоли дохил шудани манган ба таркиби комплекси гетероядроӣ шаҳодат медиҳад. Худи Mn(II) дар ин шароит комплекси устуворро ташкил намекунад. Дар диссертатсия ҷадвалҳои маълумоти таҷрибавӣ оид ба ҚЭҲ аз pH барои системаҳои мангандор ва бе он оварда шудаанд, ки қонуниятҳои номбаршудаи тағйирёбии мувозинатро тасдиқ мекунанд. Маълумотҳои таҷрибавии минбаъда таркиби комплекси атсетатӣ, моно-, полиядроӣ, гетероядроӣ ва таъсири гетероиони Mn(II), инчунин pH-и муҳитро ба таркиби пайвастҳои комплексии ҳосилшуда нишон медиҳанд. Дар расми 2 каҷхаттаҳои вобастагии ҚЭҲ–pH нишон дода шудаанд, ки дар он таъсири ҳарорати 308,2 К (каҷ. 1) ва 318,2 К (каҷ. 2) дар доимии бузургии I=1,0 мол/л (const) ҳангоми раванди ҳосилшавии комплексҳо тавсиф гаштааст. Ҳангоми баланд шудани ҳарорат комплексҳосилшавӣ зудтар ба амал меояд. Реаксияҳо дар ҳолати камтар будани pH ба амал меоянд, ки аз кам шудани энергияи фаъолшавӣ вобаста мебошад.



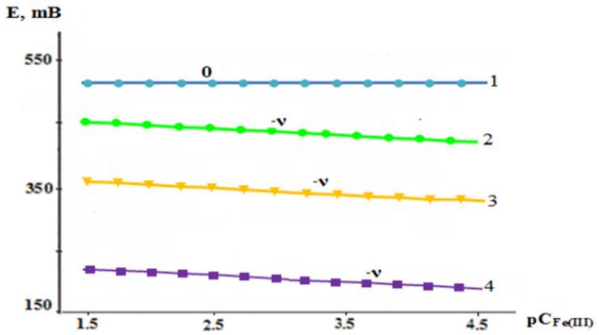
Расми 2. - Каҷхаттаи вобастагии ҚЭҲ-и системаи оҳан(II)-оҳан(III)- манган(II)-кислотаи атсетат-об аз pH дар I = 1,0; консентратсияи ҳар се метал $1 \cdot 10^{-4}$; T = 1- 308,15; 2- 318,15 К.

Дар расми 3 маълумот бо қиматҳои қувваи ионии гуногуни маҳлулҳои корӣ дар фосилаи 0,10÷1,00 мол/л оварда шудааст. Тағйирёбии қувваи ионӣ ба ҷойгиршавии каҷхаттаҳо таъсири назаррас мерасонад, дар ҳоле ки хусусияти умумии қитъаҳо нигоҳ дошта мешаванд. Ин нишон медиҳад, ки таркиби зарраҳои комплексии ҳосилшуда тағйир намеёбад, гарчанде ки қувваи ионӣ мутаносибан тағйир меёбад ва қуввaҳои таъсири электростатикии зарраҳои базисӣ аллакай дигаранд. Шояд тағйирот он қадар калон нест, ки ба ташаккули зарраҳои таркиби нав мусоидат кунад.



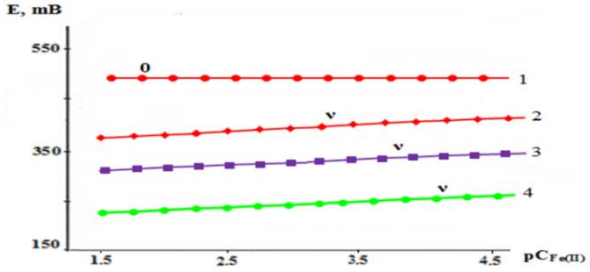
Расми 3. - Каҷхаттаи вобастагии ҚЭҲ аз pH дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об ҳангоми I маҳлул 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00; консентратсияи ҳар се метал $1 \cdot 10^{-4}$ Ас-ион.

Муайян кардани таркиби эҳтимолии зарраи координатсионӣ одатан аз ифодаи математикӣ барои потенсиали оксидонӣ оғоз меёбад. Барои муайян кардани таркиби аниқ ва ядронокии комплекси ҳосилшуда, каҷхаттаҳои вобастагии ҚЭҲ аз – lg консентратсияи ҳамаи се металл ва Ас-ионҳо таҳқиқ гаштаанд. Вобастагии ҚЭҲ аз $pC_{Fe(III)}$ (рас. 4). Ҳангоми pH = 2,0 қитъаҳои каҷхатта ба сифр баробар аст, ки аз набудани комплексҳосилшавӣ дар муҳити турши қавӣ шаҳодат медиҳад. Дар қиматҳои pH аз 5,5 то 9,0 қитъаҳои каҷхатта ба ν (≈59 мВ) баробар мешавад, ки ин ба таркиби пайвастҳои комплексии ташаккулёфта дохил шудани як атоми оҳан(III)-ро нишон медиҳад. Танҳо комплекси моноядроӣ ҳосил мешавад. Дар pH > 10,0 гидролизи Fe(III) оғоз ёфта, такшини қаҳваранги торики $Fe(OH)_3$ меафтад.



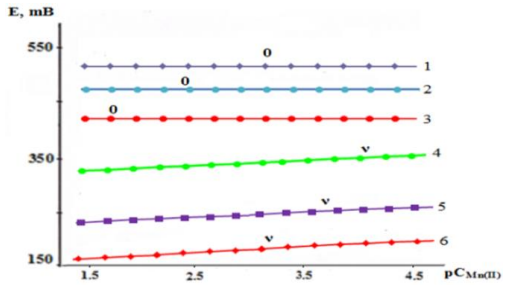
Расми 4. - Системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об. Каҷхаттаҳои вобастагии ҚЭҲ аз pH аз $pC_{Fe(III)}$ ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,00; консентратсияи метал $1 \cdot 10^{-3}$; Ас-ионов $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва T=298,2 К, pH: 1-2.0; 2-5.5; 3-7.0; 4-9.0.

Вобастагии системаи ҚЭҲ аз $pC_{Fe(II)}$ (рас. 5). Комплексҳосилшавӣ бо иштироки ионҳои Fe(II) ҳангоми pH > 5,0 оғоз меёбад. Таҳлили қитъаҳои каҷхатта ҳангоми гуногун будани pH (4,5-9,6), инчунин қимати ν аз координатсияи як атоми оҳан(II) ба сфераи дохилии комплекс шаҳодат медиҳад.



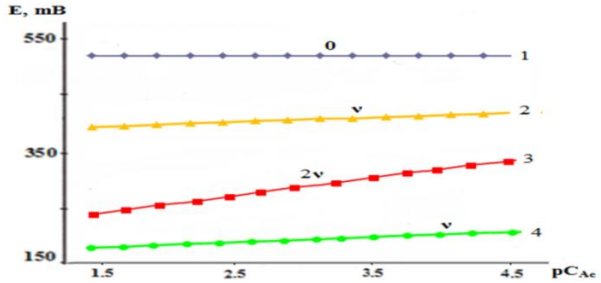
Расми 5. - Системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об. Каҷхаттаҳои вобастагии ҚЭҲ аз $pC_{Fe(III)}$ ҳангоми қувваи ионии маҳлул 0,5; консентратсияи металҳо $1 \cdot 10^{-4}$; Ас-ионҳо $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва T=298,2 К.

Вобастагии ҚЭҲ-и система аз $pC_{Mn(II)}$ (рас. 6). Аз расми овардашуда маълум аст, ки қитъаҳо дар фосилаи pH = 5,5-9,0 ба ν баробар аст. Ин исботи он аст, ки як иони Mn(II) ба таркиби пайвастаи координатсионии гетероядроӣ дохил мешавад. Дар муҳити pH < 5,0 манган комплекс ҳосил намекунад, чунки қитъаҳо ба сифр баробар мебошанд.



Расми 6. - Системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об. вобастагии графикии ҚЭҲ аз –lg консен. манган ҳангоми I = 1.0; консентратсияи металҳо $1 \cdot 10^{-4}$; Ас-ионҳо $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, T= 298,2 К, pH: 1 – 2,5; 2 - 5.0; 3 - 7.0; 4 - 9.0.

Муайян карда шудааст, ки табиати химиявӣ ва сохтори лиганди органикӣ ба пойдорӣ ва устувории комплекси ташаккулёфта таъсири муайян мерасонанд. Вобастагии ҚЭҲ аз pC_{HAc} (рас. 7).



Расми 7. - Системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об ва Каҷхаттаҳои вобастагии ҚЭҲ аз -lg конс. Ас-ионҳо ҳангоми T = 298,2 К; I =1,0; консен. металлҳо $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л, pH: 1 – 2,5; 2 – 5.0; 3 – 7.0; 4 – 9.0.

Таҳлили қитъаҳои каҷхаттаҳо вобаста ба консентратсияи кислотаи атсетат пайвастшавии пайдарпайи миқдори муайяни лигандҳоро ба металлҳо дар сфераи дохилии комплекс нишон

дод. Дар pH ≈ 5,0 қитъаҳо ба ν баробар аст, яъне як иони атсетат координатсия мешавад. Бо тағйирёбии шароит, қитъаҳо то 2ν меафзояд, яъне аллакай ду лиганда пайваст мешавад. Дар муҳити ишқории заиф ҳангоми pH = 9,0 қитъа дубора ба ν баробар мешавад, яъне боз дар сфераи дохилӣ як лиганд пайваст мегардад. Аз рӯи қитъаҳои пайдошудаи вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭҲ-и система аз pH, pC0, pCr, pCMn(II) ва pCAc матритсаи стехиометрикии мувозинат ё модели математикии он (ҷад. 1). тартиб дода шудааст.«Ҳангоми таҳияи модели математикӣ равандҳои диссотсиатсияи протолитикии лиганд, инчунин ташаккули пайвастҳои координатсионии таркиби гуногундошта ба назар гирифта шуданд» [5]. Мувофиқи маълумоти ёфтшуда, сутунҳо ва сатрҳои матритса (мувозинати зинагӣ), ки модели химиявӣ номида мешавад ва равандҳои асосии комплексҳосилшавӣ ва тақсимоти зарраҳоро дар маҳлул инъикос мекунад, тартиб медиҳанд. Ин намунаи система барои тавсифи минбаъдаи математикӣ ва ҳисоб кардани константҳои мувозинати ионӣ, инчунин муайян кардани хусусиятҳои пайвастҳои комплексии бавуҷудомада аз рӯи барномаҳои компютерӣ истифода мегарданд. «Эҳтимол меравад, ки пайвастаҳои ҳосилшуда сохтори полимермонанд доранд, ки дар он марказҳои координатсионии асосии ҳосилшавӣ Fe^{3+} ва 3d-металлҳо мебошан, дар ҳоле ки ионҳои Fe^{2+} нақши порчаҳои купрукиро байни элементҳои сохтории комплексиҷро мекунанд» [11].

Ҷадвали 1. - Матритсаи стехиометрии равандҳои мувозинатӣ дар системаи Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O бо қувваи ионии маҳлул 1,0 ва ҳарорати 298,2 К

Қитъаҳои каҷхаттаи вобастагии ҚЭҲ аз -lg тағйирёбандаҳои консентартсионӣ					Комплексҳо, таркиби онҳо
pH	pC_{Fe3+}	pC_{Fe2+}	pC_{Mn2+}	pC_{Ac}	
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
-2ν	-	ν	-	2ν	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

Таҳлили қитъаҳои пайдошуда ва каҷхаттаҳои таҷрибавӣ имкон доданд, ки ҳамаи зарраҳои асосии g, p, b, s, l, k муайян карда шаванд. Барои осон кардани кор бо барномаи компютерӣ ва гузаронидани ҳисобҳо, ин зарраҳо дар модели химиявии мувозинати ионии система истифода мешаванд (ҷад. 2). Модели химиявӣ аз сутунҳо ва сатрҳо иборат аст. Сутунҳои ҷадвал зарраҳои асосиро бо рамзҳои g, p, b, s, l ва k нишон медиҳанд ва сатрҳо шумораи комбинатсияҳои имконпазири ин параметрҳоро инъикос мекунанд (ҷад. 1 ва 2) [12].

Ҷадвали 2. - Модели химиявии системаи таҳқиқшудаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об дар T = 298, 2 К; I =1,0; консентратсияи металлҳо $1\cdot10^{-4}$; кислота $1\cdot10^{-3}$ мол/л

Системаи таҳқиқшаванда ва компонентҳои асосии он						Комплексҳо, таркиби онҳо
g	p	b	s	l	k	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	H	Ac^{-}	OH^{-}	
1	0	0	0	1	0	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
1	0	0	0	1	1	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
1	0	1	0	1	0	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
1	0	1	0	1	2	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0	1	0	0	1	0	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
0	1	0	0	2	0	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
0	1	0	0	1	2	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

Моделиронӣ ба мо имкон медиҳад, ки ҳисобҳои минбаъдаи мувозинати иониро бо усулҳои коркарди математикӣ ба воситаи барномаҳои компютерӣ анҷом диҳем. Ҳамаи мувозинатҳои

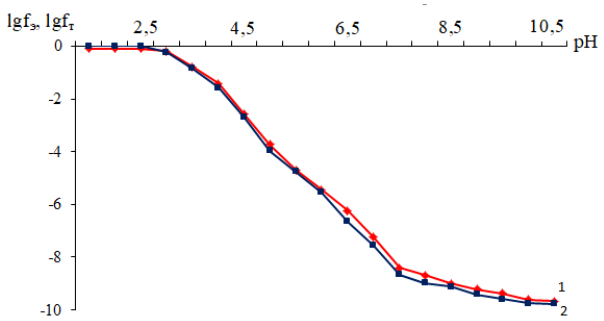
ионии баррасишуда бо назардошти мувозинати заррањои базисии система, вариантњои мавҷуда ва имконпазири реаксияњо, ки намунаҳои онҳо дар ҷадвали зерини 3 ифода гардидаанд, тартиб дода шудаанд.

Қиматҳои ададии қитъаҳои каҷхаттаҳои таҷрибавӣ имкон доданд, ки ифодаҳои ҳамаи заррањои базисӣ пайдо гарданд, ки асоси модели химиявии мувозинати ионии системаи таҳқиқшударо ташкил медиҳанд. Масалан, қитъаи каҷхаттаи таҷрибавии ҚЭҲ аз pC_{Fe2+} ба 0 ва 1 баробар аст. Аз ин рӯ, дар сутуни «р» - и ҷадвал мо рақамҳои 0 ва 1-ро мебинем. Ё ин ки дар ҷадвал 1 - миқдори лиганд дар сфераи дохилии координатсионӣ қиматҳои 1 ва 2 дорад. Аз ин рӯ, дар сутуни Ac^- мо 1 (дар шаш катак) ва 2 - дар якто менависем. Бо назардошти шумораи ҳамаи заррањои асосӣ дар сутуни охирин шаклҳои пайвастҳои комплексии дар система ҳосилшуда ҷой дода шудаанд. Ҳамин тариқ, нишон дода шудааст, ки дар системаи таҳқиқотӣ 7 комплекси таркибашон гуногун ҳосил карда мешаванд: комплексҳои моноядроии атсетатӣ ва гидроксоатсетатии оҳан(III): $Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; комплексҳои гетероядроии оҳан, манган - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$; комплексҳои оҳан(II) - $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. Ионҳои Mn(II) бевосита дар ташаккули заррањои гетероядроӣ бо оҳан(III) иштирок мекунанд, дар ҳоле ки комплексҳои мустақили устувор бо оҳан(II) дар ин шароит ҳосил намешаванд. Механизмҳои эҳтимолии ҷараёни реаксияҳои комплексҳосилшавӣ дар системаи таҳқиқшаванда муайян гаштаанд. Дар ҷадвали 3 ҳамчун мисол реаксияҳои бавуҷудоии комплекси Fe(III) оварда шудаанд.

Ҷадвали 3. - Механизмҳои эҳтимолии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ оҳан(III) дар системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об дар Т = 298,2 К, қувваи ионӣ 1.0 мол/л

Механизмҳои реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Fe(III)
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- \leftrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$ ё ин ки $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$ ё ин ки $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} +$ ё ин ки $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + H_3O^+ \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ ё ин ки $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ ё ин ки $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ ё ин ки $[FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$

Дар маҷмӯъ, дар система 10 механизми эҳтимолии ташаккули комплекси Fe(III) қайд карда шудааст. Барои дигар пайвастҳои координатсионӣ ҳамаи механизмҳои имконпазир дар кори диссертатсионӣ тавсиф карда шудаанд. Санҷиши миқдории устувории комплексҳои системаи омӯхташуда (ҳисоби константҳо), бо истифодаи усули наздиккунии пайдарпай (итерасия) амалӣ гардидааст. Дар ин ҳолат, функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ (f^0_T) ва назариявӣ (f^0_H) истифода шуданд. Бо наздикшавии максималии каҷхаттаҳои (f^0_T) ва (f^0_H) аз pH (рас. 8) баъди 8-10 наздиккунӣ муайян кардани қиматҳои боэътимоди константҳо имконпазир аст. «...пеш аз ҳисоб кардани константаи мувозинат ва дигар параметрҳои мувозинати ионии система [78-80] бояд қиматҳои функсияи оксидонии таҷрибавӣ муайян карда шаванд, ки графики вобастагии он аз pH тасвир карда мешавад» [13].



Расми 8. - Системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, Т = 298,2 К. Вобастагии бузургиҳои логарифмҳои функсияҳои тачрибавӣ - $f_т$ (1) ва назариявӣ-$f_н$ (2) аз pH.

Константҳои устувории ($lg\beta_{qpslk}$) комплексҳо (ҷад. 4-6). Нишон дода шудааст, ки бо зиёдшавии қувваи ионӣ (I = 0,10÷1,00 мол/л) бузургии константҳои ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии бадастомада қонунан кам мешаванд. Ин ҳодисаро бо афзоиши таъсири мутақобилаи электростатикӣ дар маҳлул ва тағйирёбии дараҷаи солвататсияи заррaҳои система шарҳ додан мумкин аст.

Системаи оҳан(III)-оҳан (II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, Т = 298,2 К, I (мол/л) =1.0; Каҷхаттаҳои диаграммаи тақсимшавии комплексҳо аз рӯи нишондоди pH. Дар асоси константҳои ҳисобшудаи ташаккули комплексҳо, инчунин консентратсияи мувозинати шаклҳои озод ва координатсияшудаи оҳан ва манган, инчунин ионҳои атсетат диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо сохта шуданд.

Ҷадвали 4. -Қиматҳои ададии константаи устувории косплексҳои атсетатӣ ва гидроксоатсетатӣ аз қувваи ионии маҳлул ва қиматҳои β^0_{qpslk} барои системаи Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O ҳангоми $C_{Mn(IV)}=C_{Mn(II)}= 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,2 К

I, мол/л	Константаи устувории комплексҳо	
	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$	$[Fe^{III}Ac(OH)(H_2O)_4]^{+}$
0,10	3,38±0,08	7,54±0,06
0,25	3,31±0,06	7,46±0,04
0,50	3,22±0,07	7,43±0,08
0,75	3,16±0,03	7,39±0,06
1,00	3,12±0,05	7,32±0,07
$lg\beta^0_{qpbslk}$	3,41	7,57

Ҷадвали 5. - Системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, Т = 298,2 К, I (мол/л) =1.0; Қиматҳои константаи устуворӣ аз қувваи ионӣ. Бузургиҳои β^0_{qpslk} дар Т = 298,2 К

I, мол/л	Константаи устувории комплексҳо	
0,10	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0,25	13,77±0,07	18,93±0,05
0,50	13,71±0,06	18,86±0,03
0,75	13,63±0,04	18,73±0,05
1,00	13,59±0,08	18,69±0,07
β^0_{qpbslk}	13,52	18,60

Ҷадвали 6. - Система оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, Т = 298,2 К, I (мол/л) =1.0; Қиматҳои константаи устуворӣ аз қувваи ионӣ. Бузургиҳои β^0_{qpslk} дар Т = 298,2 К

I, мол/л	Константаи устувории комплексҳо		
	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]$	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$
0,10	1,95±0,06	2,75±0,03	5,97±0,07
0,25	1,92±0,08	2,72±0,05	5,93±0,03
0,50	1,89±0,04	2,69±0,07	5,92±0,06
0,75	1,83±0,03	2,64±0,04	5,86±0,04
1,00	1,77±0,05	2,60±0,08	5,82±0,05
β^0_{qpbslk}	1,97	2,78	6,00

Дараҷаи ҷамъшавии заррaҳои комплексии алоҳида муайян карда шудааст. Қиматҳои бадастомада ҳиссаи молии пайвастаҳои мувофиқро дар маҳлул инъикос мекунанд ва имкон

медиҳанд, ки тақсимоти компоненҳо байни шаклҳои гуногуни мавҷудият дар системаи таҳқиқшаванда арзебӣ карда шаванд. Дараҷаҳои ҷамъшавии пайвастҳои координатсионӣ аз муодилаи умумии $N_i=n_i/\Sigma n_{ij}$ муайян мегардад, ки баробарии зерин ифода карда мешавад:

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{Fe(III)}; \quad \alpha_{Fe(III)} = C_{Fe(III)}/C_o \qquad (1)$$

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{Fe(II)}; \quad \alpha_{Fe(II)} = C_{Fe(II)}/C_r \qquad (2)$$

Дар муодилаҳои (1) ва (2) бузургии $C_{комп.}$ – консентратсияи мувозинатии комплекс; $C_{Fe(III)}$ ва $C_{Fe(II)}$ – консентратсияи умумии шаклҳои ox ва red; $\alpha_{Fe(III)}$ и $\alpha_{Fe(II)}$ – дараҷаи ҷамъшавии онҳо (ҳиссаи молӣ) дар маҳлул. Дар асоси ҳисобҳои иҷрогардида диаграммаҳои тақсимот сохта шуданд, ки тағйирёбии ҳиссаи молии шаклҳои алоҳидаи комплексиро вобаста ба pH-и муҳит нишон медиҳанд. Ин диаграммаҳо имкон медиҳанд, ки ҳудуди мавҷудият ва бартарии пайвастаҳои гуногуни координатсионии системаи таҳқиқшаванда муайян карда шаванд. Таркиби умумии пайвастҳои координатсионии ҳосилшударо дар намуди $M_{ox_g}M_{rp}Mn_{r.и.d}H_sL_l(OH)_k$ навиштан мумкин аст. Барои системаи таҳқиқшаванда ин ифода чунин аст:

$$\Sigma[Fe^{III}_g\, Fe^{II}_pMn^{II}_dH_s\, Ac_l(OH)_k] + [CH_3COOH] = 1 \qquad (3),$$

ки дар ин ҷо

g – миқдори атомҳои Fe^{III}; **p** – миқдори атомҳои Fe^{II}; **d** – миқдори атомҳои гетерометалли Mn^{II} ; **s** – миқдори протонҳои лиганд; **l** - адади лигандҳои бо метал координатсияшуда ; **k** – миқдори OH^- гурӯҳҳои сфераи дохилии комплекс. Дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молии) ҳар як комплекс аз рӯи ифодаҳои зерин муайян мегардад:

$\alpha_{[FeIIIAc(H2O)5]^{2+}}$, % = $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (4);

$\alpha_{[FeIIIAcOH(H2O)4]^{+}}$, %=$Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (5);

$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(H2O)11]^{4+}}$,%=$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (6);

$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(OH)2(H2O)9]^{2+}}$, %=$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (7)

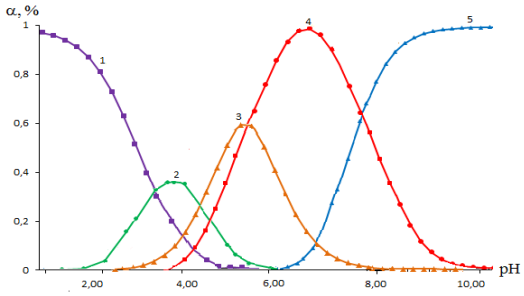
$\alpha_{[FeIIAc(H2O)5]^{+}}$, % =$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (8);

$\alpha_{[FeII(Ac)2(H2O)4]^{0}}$, % = $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}/\Sigma\,[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (9);

$\alpha_{[FeII(Ac)(OH)2(H2O)3]^{-}}$,%=$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}/\Sigma[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac]$ (10);

$[Ac^-] = \frac{K_l C_L}{h}$ (11).

Диараммаи тақсимшавии комплекси оҳан(III) дар расми 9 оварда шудааст.



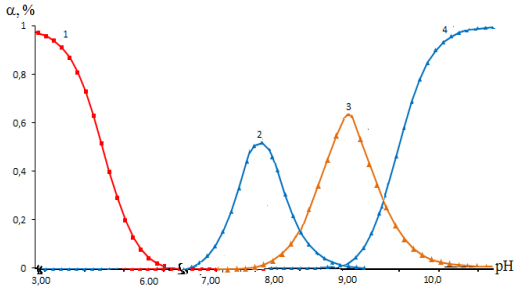
Расми 9. - Системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, T = 298,2 К, I (мол/л)=1.0; Каҷхаттаҳои диаграммаи тақсимшавии комплексҳои оҳан(III) тааллуқ доранд: 1 – аквакомплекс $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; 2-$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2}$; 3 -$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; 4 -$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_9]^{4+}$.

Каҷхаттаи 1 дар расми 9 ба гексааквакомплекси $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ мувофиқат мекунад. Дар ҳудуди pH 0,5–5,0 тадриҷан кам шудани миқдори он аз 100 % то қимати кам мушоҳида мешавад. Дар системаи таҳқиқшаванда Fe(III) чор комплекси таркибашон гуногунро ҳосил мекунад. Аз ҳама оддитарини онҳо комплекси атсетатӣ $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^2$ мебошад, ки он қимати камтарини константаи ҳосилшавӣ 3,12 дорад. Бартарии он дар фосилаи pH 1,7-6,0 мушоҳида мешавад. Дар pH =3,8 дараҷаи максималии ҷамъшавии он ба 38 % мерасад.

Муқаррар карда шудааст, ки бо зиёдшавии I аз 0,10 то 1,00 ққимати константаи устуворӣ аз 3,38 то 3,12 кам мешавад. Ин ба афзоиши шумораи зарраҳои асосӣ дар маҳлул вобаста аст, ки ба зиёдшавии басомади бархӯрди онҳо ва заиф шудани таъсири байнионӣ оварда мерасонад. Комплекси дуюм $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$ сохтори мураккабтар дорад. Ғайр аз ионҳои атсетат, ба сфераи дохилии пайвастаи координатсионӣ гурӯҳи гидроксилӣ дохил мешавад, ки комплекси гидроксоатсетатӣ ташаккул меёбад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии он дар pH 5,0 мушоҳида мешавад ва тақрибан ба 60 % мерасад.

Устувории он дар муқоиса бо комплекси аввала зиёдтар мебошад (константаи ҳосилшавӣ 7.54), қиматҳои он дар фосилаи омӯхташудаи қуввaҳои ионӣ бо тартиби 7,54 > 7,46 > 7,43 > 7,39 > 7,32 кам мешавад. Бо тағйирёбии минбаъдаи шароити муҳит аввалин комплекси гетероядрой бо таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$ ба даст меояд. Қиматҳои константаи ҳосилшавии он 13,77 мебошад, ки ин аз устувории хеле баланд дар муқоиса бо комплекси қаблан баррасишуда шаҳодат медиҳад. Дараҷаи баландтарини ҷамъшавии ин шакл дар pH 6,8 мушоҳида мешавад, ки миқдори он ба 100 % мерасад.

Натиҷаҳои бадастомада бо маълумоти адабиёти илмӣ мувофиқат мекунанд. Устувории баланди комплекси гетероядрой бо мавҷудияти металломарказҳои гуногун дар сохтори онҳо вобаста аст, ки ба ташаккули бандҳои мустаҳками координатсионӣ ва устуворшавии заррачаи комплексӣ мусоидат мекунад. Дар фосилаи таҳқиқшудаи қуввaҳои ионии маҳлул, қиматҳои константаи устувории комплексӣ омӯхташуда мутаносибан 13,77; 13,71; 13,63; 13,59 ва 13,52-ро ташкил доданд.



Расми 10. - Системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об , T = 298,2 К, I (мол/л) =1.0; Диаграммаҳои каҷхаттаҳои тақсимшавии комплекси оҳан(II) инҳоянд: 1 - аквакомплекс $[Fe(H_2O)6]^{2+}$; 2- $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$; 3 $[Fe^{II}(Ac)_2.(H_2O)_4]^0$; 4 -$[Fe^{II}(Ac).(OH)_2(H_2O)_3]^-$.

Камшавии константаи устуворӣ бо зиёдшавии қувваи ионии маҳлул бо шиддат гирифтани таъсири мутақобилаи байниионӣ ва коҳиши ёфтани кашиши электростатикӣ байни компонентҳои комплексҳосилшавӣ алоқаманд аст. Комплекси чорум $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ дар байни комплексҳои омӯхташуда бо сохтори мураккаб фарқ мекунад. Дар сфераи дохилии координатсионии ин комплекс, ба ғайр аз гетероиони Mn(II), ду гурӯҳи гидроксилӣ мавҷуданд, ки аз дараҷаи баландтари гидролиз ва мураккабии сохтори комплекс шаҳодат медиҳад. Мавҷудияти якчанд гурӯҳҳои функсионалии координатсионӣ ба баланд бардоштани устувории пайвастаи ҳосилшуда ва ташаккули системаи мустаҳками гетероядрой мусоидат мекунад. Константаи устувории баландтарин (18,60) аст ва дар фосилаи калони pH 6,0÷10,0 бартарӣ дорад. Ин комплекс дар фосилаи калон (4 адад pH) вуҷуд дорад ва дар pH=9,0 дараҷаи максималии ҷамъшавӣ 100 % мебошад. Устувории он бо баланд шудани қувваи ионии маҳлул бо тартиби 18,93 > 18,86 > 18,73 > 18,69 > 18,60 кам мешавад.

Диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳои шакли барқароршудаи оҳан сохта шудаанд (рас. 10). Параметрҳои модели ҳисобшудаи комплексҳои Fe^{II} аз устувории нисбатан пасти онҳо шаҳодат медиҳанд. Қиматҳои доимии термодинамикии ҳосилшавӣ (β^0) дар фосилаи аз 1,77 то 5,82 мавҷуд аст. Ҷадвали зерин қиматҳои константҳои термодинамикии устувории комплексҳои Fe^{II}-ро дар бар мегирад, ки бо экстрополятсия ба сифр дар каҷхаттаҳои вобастагии константҳо аз қувваи ионии маҳлул пайдо шудаанд. Ғайр аз ин, он дорои ҳудуди бартарияти комплексҳо аз рӯи нишондоди pH, дараҷаи максималии ҷамъшавӣ дар қиматҳои

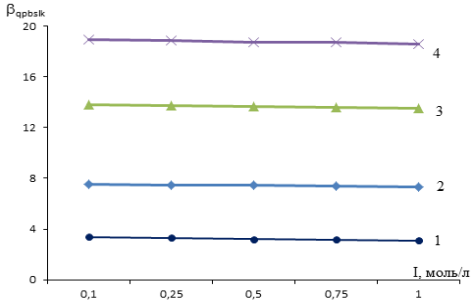
ададии pH (ҷад. 7) мебошад. Ин хусусиятҳо параметрҳои асосии зарраҳои мураккаб ҳисобида мешаванд.

Ҷадвали 7. - Константҳои термодинамикии устувории комплекси Fe^{II}, дар системаи манган оҳан–кислотаи атсетат-об ва T = 298,2 К

Таркиби комплексов	β^0_{qpbslk}	β^0 конст. ҳосилш.	Ҳудуди афзал. комп. аз pH	Дарач. макс. ҷамъш., α, %	pH_{max}
$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$	β_{010010}	1,77	7,0÷9,0	52	7,5
$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$	β_{010020}	2,60	8,0÷10,0	65	9,0
$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$	β_{010012}	5,82	9,0÷10,5	100	10,2

Муайян карда шудааст, ки дар ин система дараҷаи максималии ҷамъшавии шаклҳои комплексӣ аз пайвасти аввала ба сеюма меафзояд ва дар ҳудуди 52-100 % тағйир меёбад. Барои комплекси дуюм ин нишондиҳанда тақрибан 65 % - ро ташкил медиҳад, ки ин мавқеи миёнаи онро аз рӯи устуворӣ ва бартарӣ дар байни пайвастҳои координатсионии оҳан(II) нишон медиҳад.

Расми 11. - Вобастагии графикии константҳои устувории комплекси Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ барои системаи оҳан(III)-оҳан(II)-манган(II)-кислотаи атсетат-об аз I (мол/л), T = 298,2 К.



Таъсири I (қувваи ионии маҳлул дар фосилаи 0,1÷1,0 мол/л) ба устувории (константҳои ҳосилшавӣ) пайвастҳои координатсионӣ, ки дар системаи омӯхташуда ба вуҷуд меоянд, муайян карда шудааст. Барои ҳамаи вобастагиҳо муодилаҳои математикӣ бароварда шудаанд. Коркарди омории маълумот имкон дод, ки дурустии он пайдо карда шавад. Барои мисол, дар зер, дар расми 11 вобастагиҳои константаҳои устувории комплексҳои Fe(III) $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ аз панҷ қувваи ионии маҳлули корӣ: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 ва 1,00 мол/л оварда шудааст.

Тавре ки аз расм дида мешавад, вобастагиҳои ростхатта ба даст оварда шудаанд. Экстрополятсияи онҳо дар қувваи ионии сифр, қиматҳои ададии константаҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳо (β^0_{qpbslk}) ба даст оварда мешаванд. Он ба пойгоҳи маълумотӣ оид ба константаҳои термодинамикӣ дохил карда мешаванд, ки барои ҳисобҳои зарурӣ мутахассисон истифода бурда метавонанд. Бо истифода аз коэффитсиентҳои муодилаҳои баровардашуда дурустии маълумоти гирифташуда ҳисоб карда мешавад (ҷад. 8).

Ҷадвали 8. – Муодилаҳои вобастагии константҳои устувории комплексҳо: $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2\text{-}(H_2O)_9]^{2+}$ аз қувваи ионии маҳлул ва саҳеҳии онҳо ҳангоми $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ мол/л, T = 298,2

Муодилаҳои баровардашуда	Дурустӣ, %
y = -0,2876x + 3,3876	R^2= 0,9652; 96,52
y = -0,2182x + 7,5415	R^2= 0,9511; 95,11
y = -0,2672x + 13,783	R^2= 0,9826; 98,26
y = -0,2672x + 13,783	R^2= 0,9708; 97,08

Қонуниятҳо барои комплексҳои Fe(II). Муодилаҳои вобастагии константҳои устувории комплексҳои оҳани дувалентаи таркибашон $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$;

$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$ аз қувваи ионии маҳлул (ҷад. 9) ва эътимоднокии онҳо бароварда шуданд. Дар мавриди комплексҳои Fe(II) саҳеҳии натиҷаҳои бадастомада зиёдтар буда, 96,41; 98,90 ва 96,98 % - ро ташкил медиҳад. Тавре ки аз маълумоти ҷадвалҳо дида мешавад, эътимоднокии натиҷаҳо дар доираи хатои тачриба мавҷуд аст ва вобаста ба варианти тачриба аз 95,11 % (min) то 98,26 % (max) - ро ташкил медиҳад. Муодилаҳои математикии баровардашуда имкон медиҳанд, ки тағйирёбии устуворii комплексҳоро дар шароити дигари муҳити тачрибавӣ тасвир кунанд.

Ҷадвали 9. – Муодилаҳои вобастагии константҳои устуворii комплексҳо: $Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$ аз қувваи ионии маҳлул ва саҳеҳии онҳо ҳангоми $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ мол/л, T = 298,2

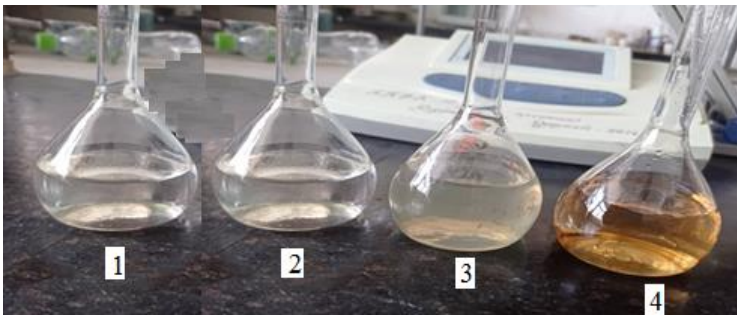
Муодилаҳои баровардашуда	Дурустӣ, %
y = -0,037x + 6,011	R^2 = 0,9641; 96,41
y = -0,038x + 2,794	R^2= 0,9890; 98,90
y = -0,045x + 2,000	R^2= 0,9698; 96,98

Таъсири қувваи ионии маҳлули корӣ ба pH-и оғози комплексҳосилшавии

Барои муайян кардани шароити оптималии ҷудо кардани пайвастҳои координатсионӣ бо баромади бештар ва хароҷоти камтарин аз маҳлул дар фазаи сахт вобастагии қиматҳои pH-и оғози комплексҳосилшавӣ аз қувваи ионии маҳлулҳои корӣ таҳқиқ карда шуд. Барои комплексҳои Fe(III) чунин вобастагиҳо ростхатта мебошанд ва бо мураккабшавии таркиб дар нишондоди pH ҷойгир карда мешаванд. Масалан, бартарияти комплекси таркибаш $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_7]^{2+}$ тақрибан дар фосилаи pH 6 ва каме болотар, комплекси $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$ бошад, байни pH 3 ва 4 ба қайд гирифта шудааст. Дурустии маълумоти гирифташуда тақрибан 98,78 % - ро ташкил медиҳад (қимати R^2 = 0,9878). Комплексҳои Fe(II) устувор мебошанд ва дар муҳити нейтралӣ ишқории заиф бартарӣ доранд. Дурустии маълумот оид ба комплексҳосилшавии оҳан(II) 98,10 % - ро ташкил медиҳад. Натиҷаҳои таҳқиқотҳои анҷомдодашуда маълумоти муҳимро доир ба усули потенсиали оксидони нишон доданд.

Боби чоруми кори диссертатсионӣ ба синтези пайвастаи координатсионии гетероядроӣ ва тавсифи амалӣ доир самаранокии он ҳамчун стимулятори сабзиш дар ғаллакорӣ бахшида шудааст.

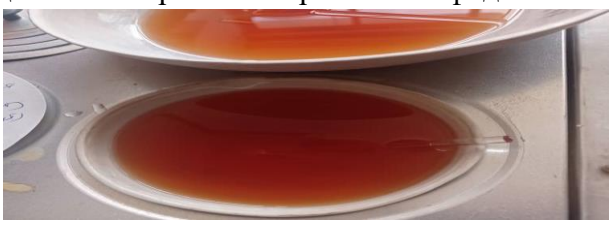
Синтез ва таҳқиқи комплекси гетероядроии атсетатии Fe(III) ва Mn(II). Барои синтези комплекси таркибаш аз ионҳои Fe(III) ва Mn(II) иборат буда, ҳамчун реагентҳои ибтидоӣ кислотаи атсетат (1); сулфатҳои манган ва оҳан $MnSO_4$ (2); $FeSO_4$ (3), инчунин $Fe_2(SO_4)_3$ (4) истифода гардиданд. Маҳлулҳои иловашударо дар оби бидистиллятшуда бо филтркунии тақрорӣ омода карданд. Намаки оҳани севалента дар муқоиса бо сулфати оҳан(II) аз ҳад зиёд гирифта шуд ва таносуби ҳаҷмии об ва кислотаи атсетат 3:1, 4:1 ва 5:1-ро ташкил мекард.



Расми 12. - Маҳлулҳои корӣ барои ба даст овардани комплекси гетероядроии Fe(III) ва Mn(II) бо ионҳои атсетат. Колбаҳо бо маҳлулҳо: 1 кислотаи атсетат; 2 - сулфати манган - $MnSO_4$; 3 - сулфати оҳан(II) - $FeSO_4$; 4 - сульфати оҳан(III) - $Fe_2(SO_4)_3$.

Маҳулҳо дар колбаҳо бо тартиби муайян ҷойгир карда шуданд: маҳлули кислотаи атсетат, сулфати манган(II), $FeSO_4$ ва $Fe_2(SO_4)_3$. Тӯли ним соат маҳлули намакҳои металлҳои

якҷояшуда пайваста омехта карда шуд. Сипас, омехтаи намакҳо ба маҳлули қаблан омодашудаи кислотаи атсетат оҳиста-оҳиста илова гардид. Тамоми раванди синтези комплекс бояд дар атмосфераи гази инертӣ гузаронида шавад. Барои пешгирии оксидшавии Fe(II) одатан гази аргон ё нитроген истифода мешавад.



Расми 13. - Пеш аз бухоршавӣ системаи моеъи компонентҳои асосӣ сулфатҳои оҳан(III) ва манган (II), кислотаи атсетат чунин намуд дошт.

Баъди ба итмом расидани якҷоякунӣ, омехтаи реаксиониро борҳо филтр карда, ба косаи фарфорӣ гузаронида мешавад. Нишондодҳои pH 3-4 маротиба санҷида шуда, дар ҳарорати 28-30 ^{0}С бӯғронӣ мегардад. Ҳангоми кам шудани ҳаҷми маҳлул ва пайдо шудани парда дар сатҳи он, коса то пайдо шудани кристаллҳои аввала ба ҷои хунук гузошта мешавад.

Кристаллизатсияи комплекси гетероядроӣ дар давоми 4 то 5 ҳафта сурат гирифт.



Расми 14. - Кристалҳои аввалин маротиба синтезшудаи компоекси оҳан(III) ва манган(II) бо атетат-ионҳо. Дар сфераи дохилии координатсионӣ якбора ду металл ҷой гирифтааст.

Таҳлили пайвастаи бадастомада.

Таҳлили сифатӣ ва миқдории ионҳои Fe(III). Мавҷудияти оҳан(III) дар маҳлули комплексӣ ҳангоми реаксия бо гексасианоферрати калий муайян карда шудааст. Миқдори он бо усули гравиметрӣ, яъне бо роҳи такшин дар шакли Fe(OH)3 муайян гардидааст. Таркиби назариявии Fe(III) 18,66 %, баромади амалӣ 36,82 % - ро ташкил дод.

Таҳлили сифатӣ ва миқдории ионҳои Mn(II). Мавҷудияти манган бо маҳлули нитрати нуқраи 10 % ва персулфати аммоний исбот гардидааст. Дар маҳлули таҳқиқшаванда ранги гулобӣ ё сурхи бунафш пайдо мешавад. Миқдори Mn(II) 17,72 % - ро ташкил дод, қимати ҳисобшуда 18,33 %.

Таҳлили элементарии комплекси синтезшуда. Муайян кардани ҳиссаи массаи карбон, гидроген, оксиген ва сулфур бо усули спектроскопияи ИС-Фуре дар спектрометри *IRAffinity-1* (Shimadzu Corporation, Ҷопон) иҷро гардидааст. Натиҷаҳои таҳлили элементарии комплекси синтезшуда дар ҷадвали 10 оварда шудаанд. Таҳлили сифатӣ ва миқдорӣ барои муайян кардани теъдоди Fe(II) дар комплекс манфӣ буд. Fe (II) дар маҳлул боқӣ монда ҳангоми шустани кристаллҳои комплекс тоза карда шуд.

Ҷадвали 10. - Таҳлили элементарии кристаллҳои пайвастаи координатсионии синтезшуда

Намуди таҳлилҳо / Элементҳои комплекс	Fe(III)	Mn(II)	O	C	S	H
Миқдори назариявӣ, %	18,66	18,33	42,67	8,00	10,67	1,67
Миқдорӣ таҷрибавӣ, %	18,42	18,04	42,32	7,78	10,42	1,46
% майлкунӣ	0,24	0,29	0,35	0,22	0,25	0,21

Муқоисаи маълумотҳои таҷрибавӣ бо қиматҳои ҳисобшуда аз дурустии натиҷаҳо шаҳодат медиҳад. Натиҷаҳои истифодашудаи таҳлилҳо имкон доданд, ки формулаи пайвасти ҷудошударо муайян гардад: $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$. Мавҷудияти ионҳои металлҳои гуногун дар сохтор нишон медиҳад, ки моддаи ҳосилшуда ба пайвастаҳои координатсионии гетероядроӣ тааллуқ дорад.

Санҷиши таҷрибавии хосиятҳои комплекси атсетати Fe(III); Mn(II) ҳамчун усули агротехникӣ пеш аз кишт (нам кардани тухмии гандум). Барои озмоишҳо гандуми навъи

«ПОЛЕТ» истифода шудааст. Аз рӯи натиҷаҳои озмоишҳои лабораторӣ муайян гашт, ки пайвастаи координатсионии микроэлементҳои ҳаётан муҳим манган ва оҳан ба хосиятиҳои тухмиҳо пеш аз кишт ва нишондиҳандаҳои морфометрикии навдаҳои гандуми навъи санҷидашуда таъсири мусбат мерасонад. Қобилияти сабзиши тухмҳо дар рӯзи сеюм пас аз гузоштани таҷриба ба инобат гирифта шуд (ҷад. 11).

Ҷадвали 11. – Қобилияти сабзиши тухми гандуми навъи «ПОЛЕТ» пас аз намкунии тухмиҳо дар маҳлулҳои $Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$

Вариантҳо, % консентратсияи пайвастҳо	Такроршавӣ, %				Қимати миёна, %	Майлкунӣ аз назоратӣ (H_2O), %
	1	2	3	4		
Варианти назоратӣ (H_2O)	66,0	64,0	65,0	67,0	65,31	—
$FeCl_3$ 0,04 (прототип)	69,0	71,0	67,0	65,0	68,00	+2,69
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,10)	81,0	83,0	83,0	82,0	82,25	+16,94
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,05)	89,0	87,0	88,0	87,0	87,75	+22,44
$[Fe^{III}\ Mn^{II}\ Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ (0,005)	81,0	82,0	80,0	83,0	81,50	+16,19

Дар варианте, ки тухми гандум дар маҳлули комплекси консентратсияи 0,05 % нам карда шудааст, қобилияти сабзиш дар муқоиса бо моддаи назоратӣ 22,44 % - ро ташкил медиҳад. Коркарди тухмиҳо бо комплекси консентратсияи оптималӣ (0,05 %) афзоиши системаи решаи навдаҳоро ба таври назаррас тақвият медиҳад (ҷад. 12 ва 13).

Ҷадвали 12. -Таъсири комплекс ба инкишофи системаи решаи навдаҳо

Вариантҳо, % консентратсияи пайвастҳо	Такроршавӣ, %				Қимати миёна, %	Майлкунӣ аз назоратӣ (H_2O), %
	1	2	3	4		
Варианти назоратӣ (H_2O)	10,5	10,2	10,4	10,4	10,38	100,00
$FeCl_3$ 0,04 (протот.)	11,3	11,0	11,2	11,2	11,18	111,18
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	14,5	14,7	14,8	14,8	14,70	114,70

Ҷадвали 13. -Таъсири комплекс ба массаи системаи решаи навдаҳо

Вариантҳо, % консентратсияи пайвастҳо	Такроршавӣ, %				Қимати миёна, %	Майлкунӣ аз назоратӣ (H_2O), %
	1	2	3	4		
Варианти назоратӣ (H_2O)	1,02	1,22	1,04	1,32	1,15	100,00
$FeCl_3$ 0,04 (протот.)	1,32	1,35	1,28	1,30	1,31	101,31
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	1,56	1,53	1,54	1,55	1,54	101,54

Чунин тағйироти мусбат ҳангоми таҳлили дарозӣ ва вазни қисми заминии навдаҳои гандуми навъи «ПОЛЕТ» ба қайд гирифта шудааст (ҷад. 14, 15).

Ҷадвали 14. -Таъсири комплекс ба нишондиҳандаи афзоиш, дарозии навдаҳо

Вариантҳо, % консентратсияи пайвастҳо	Такроршавӣ, %				Қимати миёна. %	Майлкунӣ аз назоратӣ (H_2O), %
	1	2	3	4		
Варианти назоратӣ (H_2O)	10,3	10,8	10,5	10,4	10,50	100,00
$FeCl_3$ 0,04 (прототип)	12,4	12,6	11,8	12,48	12,32	112,32
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, 0,05	18,6	18,8	18,9	18,4	18,67	118,67

Ҷадвали 15. - Таъсири комплекс ба массаи навдаҳои тухмии гандум

Вариантҳо, % консентратсияи пайвастҳо	Вазни навдаҳо аз рӯи такроршавӣ, мг				Миёна, мг	Майлкунӣ аз назоратӣ (H_2O), %
	1	2	3	4		
Варианти назоратӣ (H_2O)	0,92	0,95	0,96	0,93	0,94	100,00
$FeCl_3$ 0,04 % (прототип)	1,00	1,12	1,15	1,35	1,15	122,87
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, 0,05	1,42	1,38	1,45	1,50	1,44	152,93

Натиҷаҳои озмоиш самаранокии баланди биологии комплекси гетероядроии атсетати оҳан(III) ва манган(II) - ро исбот мекунанд. Таъсири синергетикии металлҳои биогении оҳан ва манган дар якҷоягӣ бо атсетат-лиганд равандҳои ферментативӣ ва мубодиларо дар марҳилаҳои аввали онтогенез фаъол мекунад. Консентратсияи оптималии коркарди пеш аз кишти тухми гандуми навъи «ПОЛЕТ» 0,05 % мебошад, ки қобилияти максималии сазиш, рушди интенсивии системаи реша ва афзоиши биомассаи навдаҳоро дар муқоиса бо варианти назоратӣ ва прототип ($FeCl_3$) таъмин мекунад.

ХУЛОСАҲОИ УМУМӢ

1. Бори аввал бо усули потенсиали оксидонии Кларк-Николский ҳудуди ҳосилшавӣ, бартарӣ ва мавҷудияти пайвастҳои комплексӣ дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об дар 5 қувваи ионии маҳлулҳои корӣ дар фосилаи 0,1÷1,0 мол/л ($Na(H)ClO_4$), T = 298,2 К таҳқиқ гардид. Қонуниятҳои реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои гетероядроӣ ошкор шуда, таркиб, хусусиятҳои моделӣ ва асосии онҳо муайян карда шудаанд [1-М; 2-М; 4-М; 5-М; 6-М; 8-М; 9-М].
2. Барои реаксияҳои ташаккули комплексҳои Fe(II), Fe(III) ва Mn(II) моделҳои математикӣ ва химиявӣ тартиб дода шудаанд, бо усули итерасияи функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ константҳои ҳосилшавии онҳо дар панҷ қувваи ионии маҳлулҳои корӣ ҳисоб гардид, муодилаҳои математикии ин вобастагиҳо бароварда шудаанд ва дурустии ҳисобҳои гузаронидашуда муайян карда шудааст [2-М; 3-М; 5-М; 6-М; 8-М; 9-М].
3. Механизмҳои эҳтимолии реаксияҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплексии гетероядроӣ, гидроксоатсетатӣ ва атсетатии холис бори аввал ошкор гардида, тавозуни моддии онҳо тартиб дода шуд. Дараҷаҳои ҷамъшавӣ муайян гардида, диаграммаҳои тақсимшавии онҳо аз рӯи нишондоди pH сохта шуданд, шароитҳои синтези равонашудаи онҳо бо баромади максималии маҳсулоти ниҳоӣ муқаррар карда шуданд [4-М; 5-М; 6-М; 8-М; 9-М; 11-М].
4. Шароити оптималии ташаккули комплекси гетероядроӣ ошкор карда шуд, онҳо аз маҳлул дар шакли сахт ҷудо карда шуданд, таркиби химиявии онҳо ва фоизи элементҳо муқаррар гаштанд. Бори аввал ҳисобҳои 135 константаи термодинамикии устуворӣ (β^0_{qpbslk}) ва коркарди пурраи омории натиҷаҳои озмоиш бо усули оксредметрӣ амалӣ карда шуданд [1-М; 4-М; 5-М; 6-М].
5. Бори аввал озмоишҳои лабораторӣ комплекси гетероядроӣ бо таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ дар тухми гандуми навъи «ПОЛЕТ» гузаронида шуданд, таъсири мусбати стимуляторҳо ҳангоми нам кардани тухмҳо пеш аз кишт ошкор карда шуд, ки дар натиҷа дарозии навдаҳо зиёда аз 75 % ва вазни онҳо бештар аз 50 %-ро ташкил дод [7-М].

Дар асоси маълумотҳои таҷрибавӣ, ҳисобҳои назариявии параметрҳои термодинамикӣ ва базисӣ, инчунин натиҷаҳои озмоишҳои биологии пайвастаи координатсионии гетероядроии **$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$**, ки дар кори диссертатсионӣ ба даст оварда шудаанд, самтҳои асосии истифодаи амалии он ошкор карда шуданд.

Тавсияҳо оид истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот

1. Ба сифати стимуляторҳои афзоиш ва микронуриҳо дар саноати аграрӣ ва растанипарварӣ истифода бурда мешавад. Натиҷаҳои озмоишҳои лабораторӣ дар тухми гандуми навъи «Полёт» фаъолияти баланди танзимкунандаи сабзиши комплекси гетероядроии синтезшударо исбот намуданд. Намкунии пеш аз кишт бо пайвастаи координатсионии гетероядроии $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ ба беҳтаршавии назарраси сифатҳои кишт ва рушди растаниҳо оварда мерасонад. Дар муқоиса бо моддаи назоратӣ афзоиши дарозии навдаҳо 77,8 %; афзоиши вазни сабзи навдаҳо 52,3 % нишон дода шудааст.

2. Коркарди комплексии полимикронуриҳо. Ҷорӣ намудани пайвастаи гетероядроӣ дар тамоми соҳаҳои кишоварзӣ имкон медиҳад, ки норасоии биометалҳои муҳим (оҳан ва манган) дар хок бартараф карда шавад, системаҳои ферментативии растаниҳо фаъол гашта,

равандҳои фотосинтез тақвият дода шаванд ва устувории зироатҳо ба омилҳои номусоиди муҳити беруна баланд бардошта шавад.

3. Ба вуҷуд овардани микроиловаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол барои чорводорӣ ва паррандапарварӣ. Азбаски оҳан ва манган микроэлементҳои муҳим («металлҳои ҳаёт») ба шумор рафта, дар гардиши хун, нафаскашии бофтаҳо ва равандҳои мубодилаи моддаҳо иштирок мекунанд, комплексҳои атсетатии гетероядрой метавонанд ҳамчун иловаҳои бехатар ва ба осонӣ ҳазмшавандаи маҳсулоти ғизоии паррандагон, чорво, навзодон барои инкишофи беҳтар ва инчунин зиёдшавии масунияти онҳо истифода шаванд.

4. Самаранокии баланд, бе таъсири манфии асоси комплексии моддаҳои табобатӣ. Константҳои устувории дар кор муқарраршуда, ҳудуди афзалияти комплексҳо аз рӯи нишондоди pH ва механизмҳои комплексҳосилшавӣ дар системаҳои бисёркомпонентаи биологӣ барои сохтани маводҳои нави фармакологӣ ҳангоми иҷрои мақсаднок кӯмак мерасонанд.

5. Моделҳои биомиметикӣ ва воситаҳои интиқоли мақсаднок. Комплексҳои гетероядрой гетеровалентии оҳан ва манган метавонад ҳамчун моделҳои синтетикии марказҳои фаъоли металлоферментҳо, ба сифати компонетҳо барои системаҳои интиқоли мақсадноки моддаҳои доруворӣ ва агенти муқоисавии ташхисӣ истифода шавад.

6. Методологияи модели компютерӣ ва физикию химиявӣ. Алгоритмҳои ҳисобии таҳиякардаи муаллиф бо истифода аз усули потенсиали оксидонии Кларк–Николский, моделҳои математикӣ ва химиявии тавозуни моддии системаҳо ва диаграммаҳои тақсимшавии шаклҳои комплексӣ метавонанд бевосита аз ҷониби институтҳои илмӣ-таҳқиқотӣ барои омӯзиши дигар системаҳои мураккаби оксиду барқароршавӣ ва координатсионӣ истифода шаванд.

7. Раванди таълим. Маводҳои диссертатсия, аз ҷумла константаҳои устувории бадастомада, параметрҳои базисӣ ва термодинамикӣ дар раванди таълим ҳангоми хондани лексияҳо ва курсҳои махсус оид ба химияи ғайриорганикӣ, физикӣ, координатсионӣ ва биоғайриорганикӣ дар муассисаҳои таҳсилоти олӣ, аз ҷумла дар Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва Донишгоҳи давлатии Ош ҳангоми иҷрои корҳои хатм, дипломӣ, номзадӣ ва докторӣ бомуваффақият истифода мешаванд.

Рӯйхати адабиёт

1. Девятов, Ф.В. Гетероядерное комплексообразование в системе 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота–марганец(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.
2. 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. – Бухара: БМТИ, 2021. – № 1. – С. 101–110.
3. 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.
4. Станцо, В.В. Марганец / В. В. Станцо, М. Б. Черненко // Популярная библиотека химических элементов. – Москва: Наука, 1983. – 575 с.
5. Davlatshoeva, J. A. Processes of formation of glycinate complexes of iron(II) and iron(III) under various ionic strengths of solution / J. A. Davlatshoeva, G. B. Eshova, M. M. Rakhimova [et al.] // American Journal of Chemistry. –2017. – Vol. 7, No. 2. – P. 58–65.

6. 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.
7. Николашкина, А. А. Секреты уксусной кислоты / А. А. Николашкина // БМИК. – 2014. – № 5.
8. 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.
9. Рахимова, М. Аспарагинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования / М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов [и др.] // Координационная химия. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 636–640.
10. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов. – Душанбе: Дониш, 1966. – 119 с.
11. Горинчой, В.В. Гомо- и гетероядерные комплексы железа {Fe2MO} с салициловой кислотой: синтез, строение и физико-химические свойства / В. В. Горинчой [и др.] // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 743–751.
12. Спиридонов, В.П. Математическая обработка физико-химических данных / В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткин. – Москва: МГУ, 1970. – С. 204–212.
13. Булатов, А.В. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: учебное пособие / А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, Д.Н. Николаева [и др.]. – Санкт-Петербург: ВВМ, 2010. – 54 с.

Фехристи корҳои чопшудаи муаллиф доир ба мавзӯи диссертатсия

Мақолаҳо дар маҷаллаҳои тақризшаванда:

[1-М]. Рахимова, М. Экстракты лечебных трав, координационные соединения железа и их рекреационные свойства / М. Рахимова, **М.Б. Жоробекова**, Н.Я. Шукурова // Журнал «Наука и инновации». - Душанбе, -2019. № 2. -С. 342-347.

[2-М]. **Жоробекова, М.Б.** Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // Журнал «Наука и инновации», № 3. – Душанбе, -2019. – С. 166-175.

[3-М]. **Жоробекова, М.Б.** Химические модели реакций образования комплексов Fe(II), Fe(III), Co(II) и Mn(II) с ацетат-ионами / М.Б. Жоробекова, Ш.С. Эмомадова [и др.] // Известия ОшТУ, -2020. – С. 116-123.

[4-М]. Rakhimova, M. Oxidimetric Study of Complex Formation in the Fe(II)–Fe(III)–CH_3OOH–H_2O System / M. Rakhimova, **M.B. Zhorobekova** [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry, 2022, 96(12), -PP. 2621–2626. (**Scopus**).

[5-М]. **Zhorobekova, M.B.** Study of Heteronuclear Complexation in Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3OOH–H_2O System / M.B. Zhorobekova, A. Mametova, F. Miraminzoda // E3S Web of Conferences, -2023, PP. 401-408. (**Scopus**).

[6-М]. **Zhorobekova, M.B.** Heteronuclear Complexes Fe^{II}, Fe^{III}, and Mn^{II} with Acetate Ions / M.B. Zhorobekova, E. F. Faizullozoda, M. Rakhimova [at al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2025, Vol. 99, No. 9, -PP. 2074–2080. – 2025 (**Scopus**).

Патент:

[7-М]. Малый патент TJ № 1465, Республика Таджикистан. (51) МПК A 01 C 1/00; Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, **М.Б. Жоробекова,** Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. - № 2301855 заявл. 05.07.2023. опубл. 19.02.2024. - 7 с.

Дастури таълимӣ:

[8-М]. Эшова, Г.Б. Оксредметрическое определение состава и устойчивости координационных соединений в гомогенных системах / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, **М.Б. Жоробекова.** Методическое пособие. Душанбе: Сино, - 2021 - 67 с.

Корҳои дар дигар нашрияҳо чопшуда:

[9-М]. **Жоробекова М.Б.** Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования конференции / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // «Фармация-неотъемлемая часть социальной политики государства», посвященной 10-летию фармацевтического факультета Таджикского национального университета. –Душанбе: Сино, -2019. - С. -175.

[10-М]. **Жоробекова, М.Б.** Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта(II) в водно-ацетатной среде / М.Б. Жоробекова [и др.] // Респ.научно-практическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», -Душанбе: Сино, - 2020. –С. 24.

[11-М]. **Жоробекова, М.Б.** Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O / М.Б. Жоробекова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А.С. Маметова // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе: Сино, - 2021. -С. 209-215.

[12-М]. Эшова, Г.Б. Процессы образования комплексов в гомогенной окислительно-восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аминоуксусная кислота-вода / Г.Б. Эшова, **М.Б. Жоробекова,** Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Международная научно-практическая конференция на тему «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медицины», Сборник научных трудов. - ОшГУ, Ч. 2. -2023. -С. 287-290.

[13-М]. **Жоробекова, М.Б.** Ионные равновесия формирования ацетатных комплексов марганца при 298,16 К / М.Б. Жоробекова // Сборник статей VI международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии». –Душанбе: Сино, - 2024. – С. 311-315.

[14-М]. **Жоробекова, М.Б.** Влияние ионной силы рабочего раствора на константы устойчивости ацетатных комплексов Fe(III) и Mn(II) / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова, А.С. Маметова // Материалы VII Международный научно-практический конференция на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования -Душанбе: Сино, - 2026. -С. 162-168.

А Н Н О Т А Ц И Я

диссертации Жоробековой Майрамбу Бектемировны на тему:
«Процессы образования ацетатных гетероядерныхкоординационных соединений железа(II), железа(III) и марганца(II)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям:
1.4.2. Неорганическая химия; 1.4.5. Физическая химия

Ключевые слова: координационные соединения, гетероядерные комплексы, гетеровалентные системы, железо(II, III), марганец(II), уксусная кислота, метод окислительного потенциала, константы устойчивости, ионная сила, математическое моделирование, химическая модель, биологическая активность, стимулятор роста.

Объекты исследования. Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O в интервале ионной силы растворов 0,1÷1,0 моль/л и температуре 298,2 К; все комплексы, которые образуются в указанной системе, гетероядерный комплекс состава [FeIIIMnIIAc(OH)2]2+·SO4, а также гетероядерный комплекс - семена пшеницы сорта «ПОЛЕТ».

Цель исследования. Изучение процессов формирования гетероядерных координационных соединений в системе железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода, определение их химического состава, условий существования, термодинамических характеристик, а также химических и биологических свойств полученных комплексов.

Методы исследования: Метод окислительного потенциала с платиновыми и стеклянными электродами в термостатированной инертной среде, методы математической статистики, а также современные алгоритмы математического и компьютерного моделирования для определения состава, термодинамических констант устойчивости гетероядерных ацетатных комплексов железа и марганца.

Научная новизна исследования:

- впервые выполнено исследование процессов образования комплексов в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-HAc-H_2O методом окислительного потенциала Кларка-Никольского в интервале ионной силы 0,1÷1,0 М и Т = 298,2 К, найдены области начала формирования, существования и доминирования комплексных частиц;
- определены впервые особенности получения гетероядерных комплексных частиц марганца и железа в водных растворах уксусной кислоты, найдены их составы, структурные характеристики и основные модельные параметры;
- разработаны математические зависимости и химические схемы реакций комплексообразования с участием катионов марганца^{II}, железа^{II} и железа^{III} последовательно приближая величины теоретических и экспериментальных окислительных функций (методом итерации) найдены константы образования комплексных частиц;
- выявлена зависимость реакций формирования моноядерных и гетероядерных комплексных частиц и их устойчивости от ионной силы рабочего раствора, рассчитаны количественные характеристики, свидетельствующие об их появлении в системе;
- найдены достоверные данные по влиянию pH раствора на мольную долю (распределение) комплексных частиц, по которым можно выбрать оптимальные условия получения гетероядерного комплекса марганца и железа. Определены нужные условия их формирования и получения 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 $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на семенах пшеницы сорта «Полёт». Установлено, что данный комплекс оказывает положительное влияние на прорастание семян при их предпосевном увлажнении и может рассматриваться как эффективный стимулятор роста. В результате обработки длина проростков увеличилась на 77,8 %, а их масса — на 52,3 %.

Степень использования. Результаты исследования и термодинамические константы внедрены в учебный процесс Таджикского национального университета и Ошского государственного университета по курсам неорганической, физической, коллоидной, координационной и бионеорганической химий. Методология оксредметрии и математические модели используются в научно-исследовательских лабораториях для изучения многокомпонентных координационных систем, а разработанный способ предпосевной обработки семян с использованием синтезированного гетероядерного комплекса внедрен в семеноводческих хозяйствах для повышения всхожести и урожайности зерновых культур (пшеницы сорта «Полёт»).

Области применения: В сельском хозяйстве и растениеводстве в качестве высокоэффективных микроудобрений и стимуляторов роста (для предпосевной обработки семян с целью повышения всхожести и урожайности зерновых культур); в животноводстве и птицеводстве в качестве биологически активных микрокормовых добавок; в медицине, фармакологии и косметологии как перспективная основа для создания лекарственных препаратов с заданной биологической активностью и средств для целевой доставки лекарств; а также в учебном процессе высших учебных заведений при чтении лекций и проведении практических занятий по неорганической физической, коллоидной, координационной и бионеорганической химий.

А Н Н О Т А Т С И Я

ба таҳқиқоти диссертатсионии Жоробекова Майрамбу Бектемировна дар мавзуи «Равандҳои ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии гетероядроии атсетати оҳан (II), оҳан (III) ва манган (II)» барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои 1.4.2 Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5 Химияи физикӣ

Калидвожаҳо: пайвастаҳои координатсионӣ, комплексҳои гетероядрой, системаҳои гетеровалентӣ, оҳан(II, III), манган(II), кислотаи атсетат, усули потенсиали оксидонӣ, константҳои устуворӣ, қувваи ионӣ, моделсозии математикӣ, модели химиявӣ, фаъолияти биологӣ, стимулятори сабзиш.

Объекти таҳқиқот: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O дар қувваи ионии маҳлул 0,1÷1,0 мол/л ва ҳарорати 298,2 К; ҳамаи комплексҳое, ки дар системаи зикршуда ҳосил карда мешаванд, комплекси гетероядрой бо таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, инчунин комплекси гетероядрой-тухмии гандуми навъи «ПОЛЕТ».

Мақсади таҳқиқот: Омӯзиши равандҳои ташаккули пайвастаҳои координатсионии гетероядрой дар системаи оҳан(II)-оҳан(III)-манган(II)-кислотаи атсетат-об, муайян кардани таркиби химиявии онҳо, шароити мавҷудият, тавсифҳои термодинамикӣ, инчунин хосиятҳои химиявӣ ва биологии комплекси бадастовардашуда.

Усулҳои тадқиқот: Усули потенсиали оксидонӣ бо электродҳои платинагӣ ва шишагӣ дар муҳити инертии термостатикӣ, усулҳои омори математикӣ, инчунин алгоритмҳои муосири модели математикӣ ва компютерӣ барои муайян кардани таркиб, константҳои термодинамикии устувории комплекси атсетатии гетероядроии оҳан ва манган.

Навгонии илмии таҳқиқот:

i. бори аввал таҳқиқи равандҳои ташаккули комплексҳо дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-HAc-H_2O бо усули потенсиали оксидонии Кларк-Николский дар қувваи ионӣ 0,1÷1,0 М ва Т = 298,2 К ичро карда шуд, ҳудуди оғози ҳосилшавӣ, мавҷудият ва бартарии зарраҳои комплексӣ пайдо карда шуданд;

ii. бори аввал хусусиятҳои гирифтани зарраҳои комплексии гетероядроии манган ва оҳан дар маҳлулҳои обии кислотаи атсетат муайян гашт, таркибҳои онҳо, хусусиятҳои сохторӣ ва параметрҳои асосии моделӣ пайдо карда шуданд;

iii. вобастагиҳои математикӣ ва схемаҳои химиявии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ бо иштироки катионҳои манган(II), оҳан(II) ва оҳан(III) мукаммал карда шуданд; бо пайдарпай наздик кардани бузургиҳои функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ (бо усули итератсия) собитҳои ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ муайян гашт;

iv. вобастагии реаксияҳои ташаккули зарраҳои комплексии моноядрой ва гетероядрой, инчунин устувории онҳо аз қувваи ионии маҳлули корӣ ошкор карда шуд, хусусиятҳои миқдорӣ, ки аз пайдоиши онҳо дар система шаҳодат медиҳанд, ҳисоб карда шуданд;

v. маълумоти боэътимод оид ба таъсири pH-и маҳлул ба ҳиссаи молӣ (тақсимшавӣ)-и зарраҳои комплексӣ гирифта шуд, ки аз рӯи онҳо шароити оптималии ба даст овардани комплекси гетероядерии манган ва оҳанро интихоб кардан мумкин аст. Шартҳои зарурии ташаккул ва ҳосилкунии онҳо аз маҳлул дар шакли сахт муайян гардидаанд;

vi. бори аввал ҳисобҳои собитҳои термодинамикӣ ва коркарди пурраи омории натиҷаҳои озмоиш бо усули оксредметрияи Кларк-Николский пешниҳод карда шуданд;

vii. бори аввал санҷишҳои лаборатории комплекси гетероядроии таркиби $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ дар тухмии гандуми навъи «Полет» гузаронида шуд. Муайян гашт, ки ин комплекс ба афзоиши тухмӣ ҳангоми пеш аз кишт намкунӣ таъсири мусбат мерасонад ва метавонад ҳамчун стимулятори самараноки сабзиш ба шумор равад. Дар натиҷаи коркард дарозии навдаҳо 77,8 % ва вазни онҳо 52,3 % зиёд шуд.

Дараҷаи истифодабарии натиҷаҳо: Натиҷаҳои таҳқиқот ва константҳои термодинамикӣ ба раванди таълим ва барномаҳои таълимии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва Донишгоҳи давлатии Ош аз рӯи фанҳои химияи физикӣ, коллоидӣ, координатсионӣ ва биоғайриорганикӣ ҷорӣ карда шудаанд. Методологияи таҳлили оксредметрӣ ва моделҳои математикӣ дар озмоишгоҳҳои илмӣ-тадқиқотӣ барои омӯзиши системаҳои координатсионии бисёркомпонента истифода мешаванд ва усули коркарди пеш аз кишти тухмиҳо бо истифода аз комплекси синтезшудаи гетероядрой дар хоҷагиҳои тухмипарварӣ барои баланд бардоштани сабзиш ва ҳосилнокии зироатҳои ғалладона (гандуми навъи «Полёт») ҷорӣ карда шудааст.

Соҳаҳои татбиқ: Дар кишоварзӣ ва растанипарварӣ ҳамчун микронуриҳо ва стимуляторҳои самараноки нашъунамо (барои коркарди пеш аз кишти тухмиҳо бо мақсади баланд бардоштани сабзиш ва ҳосилнокӣ); дар чорводорӣ ва паррандапарварӣ ҳамчун иловаҳои хӯроки биологии фаъоли микроиловаҳо; дар тиб, фармакология ва косметология ҳамчун заминаи ояндадор барои истеҳсоли доруҳо бо фаъолияти муайяни биологӣ ва воситаҳо барои интиқоли мақсадноки доруҳо; инчунин дар раванди таълими муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ ҳангоми гузаронидани лексияҳо ва машғулиятҳои амалӣ аз химияи физикӣ, коллоидӣ, координатсионӣ ва биоғайриорганикӣ.

A B S T R A C T

of the dissertation by Zhorobekova Mairambu Bektemirovna on the topic:
«Processes of formation of acetate heteronuclear coordination compounds of iron(II), iron(III) and manganese(II)», submitted for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the following specialties: 1.4.2. Inorganic Chemistry; 1.4.5. Physical Chemistry

Keywords: coordination compounds, heteronuclear complexes, heterovalent systems, iron(II, III), manganese(II), acetic acid, redox potential method, stability constants, ionic strength, mathematical modeling, chemical model, biological activity, growth stimulant.

Objects of study. Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O in the range of ionic strength of solutions 0.1÷1.0 mol/L and at a temperature of 298.2 K; all complexes that form in the specified system, the heteronuclear complex with the composition **$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$,** as well as the heteronuclear complex — wheat seeds of the "POLET" variety.

The purpose of the study. To study the processes of formation of heteronuclear coordination compounds in the IRONII-IRONII-manganese-acetic acid-water system, to determine their chemical composition, living conditions, thermodynamic characteristics, as well as the chemical and biological properties of the obtained complexes.

Research methods: the redox potential method using platinum and glass electrodes in a thermostated inert medium, mathematical statistics methods, as well as modern algorithms for mathematical and computer modeling to determine the composition and thermodynamic stability constants of heteronuclear iron and manganese acetate complexes.

The scientific novelty of the study:

- for the first time, a study was conducted of the processes of complex formation in the Fe(II)–Fe(III)–Mn(II)–HAc–H_2O system using the Clark–Nicholson redox potential method within the ionic strength range of 0.1–1.0 M and at T = 298.2 K; the regions of onset, existence, and dominance of complex species were identified.
- the features of obtaining heteronuclear complex particles of manganese and iron in aqueous solutions of acetic acid have been determined for the first time, their compositions, structural characteristics and basic model parameters have been found.;
- mathematical dependences and chemical schemes of complexation reactions involving cations of manganese III, iron III and iron III have been developed, consistently approximating the values of theoretical and experimental oxidative functions (by iteration), the constants of formation of complex particles have been found;
- The dependence of the reactions involving the formation of mononuclear and heteronuclear complex particles and their stability on the ionic strength of the working solution has been identified; quantitative characteristics indicating their presence in the system have been calculated.
- reliable data have been found on the effect of the pH of the solution on the mole fraction (distribution) of complex particles, according to which optimal conditions for obtaining a heteronuclear complex of manganese and iron can be selected. The necessary conditions for their formation and preparation from solution in solid form have been determined;
- calculations of thermodynamic constants and complete statistical processing of experimental results by Clark-Nikolsky oxredmetry are proposed for the first time.;
- laboratory tests of a heteronuclear complex of the composition $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ were conducted for the first time on seeds of the 'Polyot' wheat variety. It has been established that this complex has a positive effect on seed germination when the seeds are pre-sown moistened and can be considered an effective growth stimulant. As a result of the treatment, the length of the seedlings increased by 77.8 %, and their mass - by 52.3 %.

Degree of use. The research results and thermodynamic constants have been incorporated into the educational process at Tajik National University and Osh State University in courses on inorganic, physical, colloidal, coordination, and bioinorganic chemistry. The methodology of oxredmetry and mathematical models are used in research laboratories to study multicomponent coordination systems, and the developed method of pre-sowing seed treatment using a synthesized heteronuclear complex has been implemented in seed-growing farms to improve the germination and yield of grain crops (wheat of the "Polyot" variety).

Areas of application: in agriculture and crop production as highly effective microfertilizers and growth stimulants (for pre-sowing seed treatment to increase germination and yield of grain crops); in animal husbandry and poultry farming as biologically active microfeed additives; in medicine, pharmacology and cosmetology as a promising basis for developing medicinal products with specified biological activity and means for targeted drug delivery; as well as in the educational process at higher education institutions during lectures and practical classes on inorganic physical, colloidal, coordination and bioinorganic chemistry.