

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ВБД: 547+546.3+544.3+544.47

Бо ҳуқуқи дастнавис



ФАЙЗУЛЛОЗОДА ЭРКИН ФАТҲУЛЛО

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т И

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ
доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои
1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5. Химияи физикӣ

Душанбе – 2026

Диссертатсия дар озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Пайвастҳои координатсионӣ»-и кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химия ва озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Химияи физикии мувозинати гомогенӣ»-и ба номи профессор Ҳ.М. Якубови Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Мушовири илмӣ: **Раҳимова Мубаширхон**, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризони расмӣ: **Исозода Диловаршоҳ Тарик**, доктори илмҳои техникӣ, дотсент, ректори Донишқадаи энергетикаи Тоҷикистон

Абдуллоев Шаҳобидин Ҳасанбоевич, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи Донишгоҳи давлати Андҷони Ҷумҳурии Ўзбекистон

Эшов Бахтиёр Бадалович, доктори илмҳои техникӣ, дотсент, мудири озмоишгоҳи маводшиносии Институти химияи ба номи В.И.Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Муассисаи пешбар: Донишгоҳи техникӣ Тоҷикистон ба номи академик Муҳаммад Сайфитдинович Осимӣ

Ҳимояи диссертатсия «03» декабри соли 2026, соати 13⁰⁰ дар маҷлиси Шурои диссертатсионии 6D.KOA-136 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад.

Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори шурои диссертатсионӣ, ошонаи дуюм, **E-mail:** Tojiddin_8989@mail.ru, **тел.:** (+992) 918157026, **факс:** (992-37) 2217711.

Бо диссертатсия дар китобхонаи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва сомонаи www.tnu.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат « ____ » _____ соли 2026 фириастода шудааст.

Котиби илмӣ
шурои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои химия



Бобокалонов Т.Б.

Муқаддима

Мубрамии мавзун таҳқиқот. Маълум аст, ки металлҳои интиқолии Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag микроэлементҳои ҳаётан муҳим буда, дар организмҳои зинда дар шакли пайваستҳои комплекси гуногун мавҷуд мебошанд. Пайвастҳои координатсионии ин элементҳо, хусусан бо аминокислотаҳо ҳосиятҳои фаъоли физиологӣ ва биологӣ доранд. Онҳо дар равандҳои гуногуни физиологӣ иштирок намуда, ҳамчун катализаторҳо ба ҳолати мувозинатӣ ва суръати реаксияҳо таъсир мерасонанд. “Бо истифодабарии пайвастҳои координатсионӣ моддаҳои захролудкунандаи зараровар тоза карда шуда, даҷғолҳо, намакҳои ҳалнашаванда хориҷ ва фаъолияти системаҳои нейро –, психо –, эндокринӣ ва иммунӣ ба эътидол оварда мешаванд” [1]. Дар организми инсон металлҳо-комплексҳосилкунандаҳо ва лигандҳо хеле зиёд мебошанд. Онҳо доимо пайвастҳои гуногуни комплекси ҳосил мекунанд, ки ҳосиятҳои ягонаи биологӣ ва физиологии ба худ хос доранд. Одатан, чунин комплексҳо дорои бандҳои координатсионӣ мебошанд, ба мисли металл-микроэлемент (як, ду ва зиёда), гурӯҳҳои бисёрфункционалии лигандҳо ва сохтори хелатӣ, ки онҳоро устувортар менамояд. Металлҳои зикршуда барои таҳқиқи ҳосиятҳои физикӣ ва химиявии комплексҳо, стереохимияи сохторҳои ҳосилшуда, таъсири рақобатии лигандҳои мавҷудани система дар сфераи координатсионии дохилӣ моделҳои биологӣ ба ҳисоб мераванд ва таъсири хос мерасонанд. “Бояд зикр кард, ки онҳо дар объектҳои биологӣ ҳангоми муайян кардани нақши координатсияи микроэлементҳо бо лигандҳо хеле муҳим мебошанд. Дар сурати вайрон шудани мувозинати онҳо нуқсонҳои гуногун ба вучуд меоянд. Ҳангоми омӯзиши таъсири мутақобилаи «металл-лиганд» доруҳои навро ба вучуд овардан мумкин аст” [2]. “Дар асоси пайвастҳои координатсионии металлҳо ва кислотаҳои номбурда, ки стимулятори фаъоли биологӣ барои афзоиш ба ҳисоб меравад, доруҳои зидди илтиҳобӣ, ноотропӣ, дилу рағҳо ва иммуномодуляторҳо ба даст овардан мумкин аст, ки таъсири манфӣ надоранд. Ғайр аз ин, ҳамаи ин пайвастҳои зикршуда ҳамчун стимуляторҳои афзоиш дар саноати аграрӣ ва инчунин ба сифати иловаҳои биологии фаъол ба ҳӯроки ҳайвонот ва паррандагон васеъ истифода мешаванд” [3]. “Омӯзиши ҳосилшавии комплексҳо бо лигандҳои гуногун, муайян кардани устуворӣ ва таркиби онҳо, шароити ҳосилшавӣ аҳамияти назариявӣ ва амалӣ дошта, самтҳои афзалиятноки соҳаҳои мухталифи илми химия ба ҳисоб мераванд” [4].

Дарачаи коркарди илмӣи проблемаи мавриди омӯзиш. Дар адабиёт аксар вақт таҳқиқотҳоро оид ба ташаккули комплексҳои металлҳои интиқолий бо лигандҳои гуногуни органикӣ пайдо кардан мумкин аст. Муаллифони Якубов Ҳ.М., Юсупов З.Н., Аминҷонов А.О., Сафармамадзода С.М., Азизкулова О.А., Мабатқадамова К.С., Самадзода А.С., Содатдинова А.С., Мудинов Х.Г. ва дигарон бо системаҳои оҳан(II), оҳан(III), рух(II), мис(II), нукра(I) бо лигандҳои органикӣ дар ҳалкунандаҳои обӣ, ғайриобӣ, обӣ-органикӣ бо усулҳои гуногуни физикию химиявӣ кор карда, устувории

комплексхоро бо усулҳои Кларка-Никольского, Леден ва Беррум муайян кардаанд. Никольский Б.П., Пальчевского В.В., Голиков А.Н., Белеванцев В.И. ва Ковалева М.А. комплексҳосилкунии оҳан(II), оҳан(III), нукра(I)-ро бо як қатор аминокислотаҳо ва 18-краун-6 дар омехтаҳои бинарии ҳалқунандаҳои ғайриобӣ ва маълумотномаҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳоро дар маҳлули обӣ омӯхтаанд. Yuan-Gao Wu ва Sawsan Salameh сохти кристаллии комплексҳои мис(II) ва нукра(I)-ро бо ҳосилаҳои триазол муайян кардаанд. Муқаррар карда шудааст, ки комплексҳои димерӣ бо нукра ҳосил мешаванд. Qin Zhang, Li W. синтез ва сохтори кристаллии комплексҳои мис(II) ва нукра(I)-ро бо лигандҳои 1,3,4-сиадиазол, ҳосиятҳои электрохимиявӣ, флуоресцентӣ ва магнитиҳои комплекси $[Ag(2,2')\text{-bipy}](C_{14}H_9O_3)] \cdot (C_{14}H_{10}O_3)$ муайян кардаанд. Ҷ.Ф. Гессе ҳосилшавии комплексҳои нукра(I)-ро бо глицинат-ионҳо дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ омӯхтааст. Бояд гуфт, ки таҳлили мукаммали адабиёти мавҷуда оид ба мавзӯи диссертатсия нишон дод, ки то ҳол оид ба равандҳои ҳосилшавии комплексҳои металлҳои интиҳобшуда: Mn(II), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) бо лигандҳои гирифташуда: кислотаҳои органикии атсетат, глицин, систеин, серин ва метионин ягон қори мураттабе, ки дар ҳудуди васеи ҳарорат, қувваи ионӣ ва консентратсияҳо бошад, мавҷуд нест. Поддимов В.П. соли 1977 маълумотро дар бораи ҳосил шудани комплексҳои Ag(I) бо глицин ва метионин дар қувваи ионии маҳлӯл 0,01 ва 0,1 мол/л нашр кардааст. Муайян шудааст, ки комплексҳои таркибашон AgA ва AgA_2 дар консентратсияи аминокислотаҳо $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ ва нукра(I) – $(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ мол/л ҳосил мешаванд. Константаҳои устувории онҳо ҳисоб карда шудааст. Дар адабиёт аксар вақт натиҷаҳои ба ҳам зид, душвориҳои усулҳои мавҷудани муайян кардани миқдори зарраҳои асосӣ (лигандаҳо, ионҳои металлҳо) мушоҳида мешаванд. Устувории пайвастиҳои координатсионии ионҳои Ag(I) бо метионин асосан дар як қувваи ионӣ ва як ҳарорат муайян шудааст. Дар бораи ҳосиятҳои термодинамикии равандҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Ag(I) бо метионин ва истифодаи комплекси руҳ барои қоркарди тухмии гандум пеш аз кишт маълумот мавҷуд нест. “Муаллиф И.А. Мачидов доир ба омӯзиши комплексҳосилкунии нукра(I) бо метионин дар маҳлулҳои обӣ ҳангоми ҳарорати 298,16 К ва қувваи ионии маҳлӯл 0,1 мол/л қор карда, электргузaronии пайвастиҳои координатсионӣ, ҳосиятҳои электролитии комплексҳои нукра бо метионин, таҳлили рентгенофазавии комплексҳои нукра(I) бо ин лигандро омӯхтааст” [5]. “Инчунин муҳаққиқ М.У. Бобоев комплексҳосилкунии руҳ(II) бо аминокислотаҳои изолейтсин ва триптофанро дар ҳароратҳои гуногун бо усули потенциали оксидонӣ таҳқиқот гузаронидааст” [4]. “Дар қорҳои Г.Б. Эшова омӯзиши комплексҳосилшавӣ дар системаҳои оҳан(0)-оҳан(III)-глицин ва оҳан(II)-оҳан(III)-глицин маълумот оварда шудааст. Дар натиҷаи ин таҳқиқот

константаи комплексҳо, устуворӣ ва механизми ҳосилшавии онҳо муайян карда шудааст” [6]. Аммо таҳқиқотҳои мазкур дар шароитҳои гуногун (ҳарорат, қувваи ионӣ, шароитҳои васеи концентратсионӣ) омӯхта нашудааст.

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

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо), мавзӯҳои илмӣ.

Кори диссертатсионӣ дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар заминаи Самтҳои афзалиятноки таҳқиқоти илмӣ ва илмию техникӣ дар Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2021-2025, ки бо қарори Ҳукумати Ҷумҳурии Тоҷикистон аз 26 сентябри соли 2020, №503 тасдиқ шудааст, ҳамзамон дар доираи ҳадафи чоруми Стратегии милли-саноатикунории босуръати мамлакат омода шуда, дар доираи мавзӯҳои фармоишии “Омӯзиши физикӣ-химиявӣ ва ҳосиятҳои физиологии пайвастаҳои координатсионии металҳои интиқоли ва обектҳои табиӣ Ҷумҳурии Тоҷикистон” таҳти рақами бақайдгирии давлатӣ 0116TJ00743 ва “Таҳқиқи моделсозии параметрҳои пайвастаҳои координатсионии металҳои интиқоли ва соҳаҳои истифодаи онҳо” таҳти рақами бақайдгирии давлатӣ 0122TJ1436 таҳия шудааст, иҷро гардидааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

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

Вазифаҳои таҳқиқот:

– омӯзиши равандҳои диссотсиатсияи электролитии аминокислотаҳои серин ва систеин дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 K) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) бо усули рН-метрӣ ва истифодаи барномаҳои компютерӣ «Excel», «Sigma-Plot 10» ва диссотсиатсияи лигандҳои таҳқиқшуда. Таъини муодилаҳои риёзии вобастагии ин қиматҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ, муайян кардани зарифаҳо ва саҳеҳияти таҷрибаҳо;

– таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии комплексҳои гомо- ва гетеровалентиву гетеродрой дар системаҳои $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ва $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 K ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун ($0,10 \div 1,00$ мол/л) бо усули потенциали оксидонӣ муайян кардани таркиби комплексҳо, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин гардидани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат, қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– омӯзиши равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ дар ҳароратҳои гуногун (308,15; 318,15; 328,15; 338,15 K) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун ($0,10 \div 1,00$ мол/л) бо усули pH-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули қорӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ;

– таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$ дар ҳароратҳои гуногун (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 K) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун ($0,10 \div 1,00$ мол/л) бо усули pH-метрӣ, муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ, таъин намудани муодилаҳои регрессионии вобастагии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳлули қорӣ, зарибҳои онҳо ва саҳеҳияти таҷрибаи гузаронидашуда, модели мувозинатҳои химиявӣ, бо ёрии барномаҳои дақиқ ва усулҳои наватарин гузаронидани коркарди оморӣ маълумотҳои бадастомада, исботи дурустии таҷрибаҳо ва натиҷаҳои ҳисобӣ;

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

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

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

Мавзу (предмет)-и таҳқиқот: таҳқиқи равандҳои диссотсиатсияи кислотаи атсетат, аминокислотаҳои глитсин, систеин, серин ва метионин,

ҳосилшавии комплексҳои $Mn(II)$, $Mn(IV)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ag(I)$ бо лигандҳои номбаршуда, дар ҳудуди ҳароратҳои гуногун $278,15 \div 338,15$ К ва қувваҳои ионии маҳлулҳои кори гуногун $0,10 \div 1,00$ мол/л муайян намудани қонуниятҳо, таркиб, устуворӣ, параметрҳои базисӣ, моделӣ, механизми ҳосил шудани пайваستҳои координатсионӣ, ҳосиятҳои физикию химиявӣ ва биологӣ онҳо ба ҳисоб меравад.

Навгони илмӣ таҳқиқот:

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

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

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

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

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

Гиббс) дар ҳамаи равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо метионин дар маҳлулҳои обӣ ҳисоб карда шуд. Табиати экзотермикии равандҳо асоснок карда шуд.

– Бори аввал бо усули pH-метрӣ дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 K) комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]_0$ дар шакли саҳт ҷудо карда шуда, бо усулҳои физикӣ-химиявӣ таркиби он таҳқиқ карда шуда, дар гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]_0$ санҷиш гузаронида шуда, таъсири он ба қобилияти сабзиши тухмӣ омӯхта шуд.

Нуктаҳои ба ҷимоя пешниҳодшаванда:

– Бо усулҳои физикӣ-химиявӣ синтез ва ҳосил кардани комплекси нави координатсионии $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ бори аввал амалӣ гардида, сохтори он исбот шудааст ва таъсири мусбии он ба қобилияти сабзиши тухмии гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ муайян карда шудааст.

– Бо истифода аз усули коркарди омории маълумотҳои таҷрибавӣ, хусусиятҳои мувозинатҳои химиявӣ ва қиматҳои константаҳои устувори комплексо дар системаи $Zn(II)-Ser-H_2O$ дар шароитҳои гуногуни ҳарорат ва қувваи ионӣ муқаррар карда шудаанд.

– Механизми ҳосилшавии комплексоҳои гомо-, гетеровалентӣ ва гетероядрой дар системаҳои бисёркомпонентии $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ ва $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ бо истифода аз усули потенциали оксидонӣ асоснок карда шудаанд.

– Параметрҳои асосии моделӣ ва қонуниятҳои равандҳои комплексоҳосилшавӣ бо иштироки иони нукра ва метионин дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ дар шароитҳои гуногуни физикӣ-химиявӣ муқаррар карда шудаанд.

– Бо усули pH-метрӣ дар доираи васеи ҳароратҳо (278,15–318,15 K) ва қувваҳои ионии гуногун қиматҳои константаҳои диссоциатсияи протолитии аминокислотаҳои серин ва систеин муайян карда шуда, муодилаҳои риёзии вобастагии онҳо таҳия гардидаанд, ки имкони пешгӯии равандҳои мувозинатиро медиҳанд.

– Муодилаҳои регрессионӣ ва параметрҳои физикӣ-химиявии тавсифкунандаи равандҳои комплексоҳосилшавӣ дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ ва $Cu(II)-Cys-H_2O$ таҳлил гардида, вобастагии константаҳои ҳосилшавии комплексо аз омилҳои термодинамикӣ бо роҳи моделиронии математикӣ исбот карда шудаанд.

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

тағйирёбии параметрҳои базисӣ ва моделии комплексҳо вобаста аз рН, ҳарорат ва қувваҳои ионӣ, тартиб додани диаграммаҳои тақсимшавии ҳосилшавии комплексҳо, принципҳои моделсозии реаксияҳои комплексҳо, механизми ҳосил шудани пайваستҳои координатсионӣ, инчунин муайян кардани ҳосиятҳои физикию химиявӣ ва биологӣ комплексҳои бадастомада, асосҳои назариявии таҳқиқоти мазкурро ташкилдода дар рушди химияи физикӣ ва химияи ғайриорганикию координатсионӣ ҳисса гузорем.

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

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

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо. Ба даст овардани маълумотҳои саҳеҳ, дақиқ, таҷрибавӣ, таҳлили онҳо бо назардошти қорқард дар асоси усулҳои муосири физикиву химиявӣ, барномаҳои муосири махсуси компютерӣ ва омили риёзӣ, мувофиқати онҳо бо сарчашмаҳои бозътимодтарин ва маълум, мувофиқати қонуниятҳои нишондодашуда, ҳулосаҳои қор аз ҷиҳати химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ мувофиқат мекунад. Ҳамзамон баррасиву муҳокимаи ин натиҷаҳо дар форум, симпозиум, конференсияҳои сатҳҳои ҷумҳуриявӣ байналмилалӣ ва нашри мавод дар маҷаллаҳои илмӣ таҳассусӣ тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионӣ назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дигар маҷаллаҳои илмӣ самти мазкур тасдиқ ва асоснок менамоянд.

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

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ. Банди 1. Муайянкунии характери боҳамалоқамандии байни таркиб, сохт ва хосияти пайвастиҳои ғайриорганикӣ (боби II). Банди 2. Коркарди усулҳои омӯзиши пайвастиҳои ғайриорганикӣ (боби III). Банди 4. Таркиби химиявӣ ва сохти пайвастиҳои ғайриорганикӣ (сохти пайвастиҳои координасионии металлҳои гуногун), равандҳои комплексҳосилшавӣ ва қобилияти реаксионии пайвастиҳои координасионӣ, моделиронии равандҳое, ки дар муҳити атроф, растаниҳо ва организмҳои зинда бо иштироки объектҳои таҳқиқотӣ дар соҳаи химияи ғайриорганикӣ ба амал меоянд.

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

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

Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия: натиҷаҳои кори диссертатсия маъруза ва муҳокима гардиданд дар: Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯёни ДМТ (Душанбе, 2008-2025); VI хонишҳои Нумоновӣ (Душанбе, 2009); Конференсияи байналмилалӣ илмӣ «Пайвастиҳои координатсионӣ ва ҷабҳаҳои истифодаи онҳо» (Душанбе, 2009); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ «Химия: тадқиқот, таълим, технология» (Душанбе, 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Иваново, 2011); Конференсияи ҷумҳуриявии илмию амалии «Самтҳои рушди тадқиқот дар соҳаи химияи пайвастиҳои координатсионӣ» (Душанбе, 2011); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ «Химияи координатсионӣ ва аҳамияти он дар рушди хоҷагии халқ» (Душанбе, 2011); VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2014); Конференсияи II ҷумҳуриявии илмӣ-назаривии олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон» (Душанбе, 2016); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назаривии олимони ҷавони ДМТ «Мақтаби сулҳпарваронаи Пешвои миллат-роҳнамои ҷавонон барои имрӯзу

ояндай дурахшон» (Душанбе, 2017); Конференсияи ҷумхуриявии илмӣ амалии «Мушкилоти истифодаи усулҳои муосири физикии химиявӣ барои таҳлилу тадқиқи моддаҳо ва мавод» (Душанбе, 2017); XIII ҷаҳонӣ конференция «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (Суздаль, 2018); International conference on chemical biology and drug discovery (Singapore, 2019); Конференсияи ҷумхуриявии илмӣ амалӣ дар мавзӯи «Истифодаи технологияҳои навин дар таълими фанҳои табиӣ дар муассисаҳои таҳсилоти миёнаи умумӣ ва муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ» (Душанбе, 2019); Конференсияи I-VI-и илмӣ байналмилалӣ: «Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ» (Душанбе, 2019-2024); конференсияи ҷумхуриявии илмӣ-назариявӣ «Мушкилоти химияи муосир аз нигоҳи табиат ва таъбиқи навгониҳои илмӣ истеҳсолӣ» (Данғара, 2019); Конференсияи илмӣ-назариявии ҷумхуриявӣ дар мавзӯи «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон», (Душанбе, 2020); XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков, (Нижний Новгород, 2021); II Конференсияи байналмилалӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи «Мушкилоти муосири химия, истифода ва самтҳои рушди он» (Душанбе, 2021), Республикаанская научно-практической конференции с международным участием ученых на тему «Актуальные проблемы химических и технологических наук» (Ташкент, 2021); Международный конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021) (Сочи, 2021); Конференсияи I байналмилалӣ илмӣ дар мавзӯи «Дурнамои рушди таҳқиқи химияи пайваستҳои координатсионӣ ва истифодаи амалии онҳо» (Душанбе, 2022), XXV Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (Нижний Новгород, 2022), Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (Иваново, 2022); Конференсияи ҷумхуриявии илмӣ дар мавзӯи «Саҳми усулҳои замонавӣ таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот» (Душанбе, 2022), VI Ҷаҳонӣ конференция (Москва, 2022), XIII Мактаби байналмилалӣ теплофизикии «Теплофизика ва технологияҳои иттилоотӣ» (Душанбе, 2022), X ҷаҳонӣ научно-практическая конференция на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины» (Андижан, 2023), Международный научно-практической конференции на тему «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медицины» (ОшГУ, 2023), XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2023), Конференсияи байналмилалӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи: «Рушди самтҳои нави химия ва технологияи химиявӣ» (Душанбе, 2023); Конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ (Душанбе, 2023), Конференсияи ҷумхуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлилии физикӣ-химиявӣ» (Душанбе, 2025).

монография, 2 нахустпатент, 15 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи тақризшавандаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, Федератсияи Россия ва дигар маҷаллаҳои пойгоҳи байналмилалӣ, 19 фишурдаи мақолаҳо дар маводди конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия: Диссертатсия аз муқаддима, 5 боб, 279 саҳифаи чопи компютерӣ, 66 расм, 66 ҷадвал, хулосаҳо ва замима иборат аст.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ТАҲҚИҚОТ

Дар муқаддима мубрамият ва зарурат бо аҳамияти мавзӯи таҳқиқоти диссертатсионӣ дарҷ гардида, ҳадаф ва вазифаҳои он муайян гардида, аҳамияти илмӣ-назариявӣ ва амалӣ инъикоси ҳудро ёфтааст.

Боби якум таҳқиқоти диссертатсионӣ ба шарҳи адабиёт оид ба ҳосиятҳои умумӣ ва протолитии кислотаҳои органикӣ маълумот ҷамъоварӣ шуда, раванди ҳосилшавии пайваستҳои комплекси d – металлҳои интиқоли бо аминокислотаҳо ва соҳаҳои истифодаи онҳо, инчунин ҳосиятҳои физикию химиявӣ ва қобилияти комплексҳосилкунии d – металлҳои интиқоли, устувории пайвастҳои комплекси d-металлҳои интиқоли бо лигандҳои органикӣ дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, ҳамзамон ба намуди мушаххас таҳлили равандҳои комплексҳосилшавии пайвастҳои комплекси нукра(I) бо лигандҳои органикӣ, ҳосиятҳои пайвастҳои комплекси мангану оҳан ва таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ бо усулҳои гуногун ва таъсири ҳарорат ва қувваи ионӣ ба параметрҳои термодинамикӣ маълумот ҷамъоварӣ шуда қорқард ва таҳлил шудааст.

Боби дуҷуми диссертатсия фарогири қисмати таҷрибавӣ буда, бо тариқаи титронии потенциометрӣ константаҳои равандҳои протолитии кислотаҳои органикӣ, аз ҷумла аминокислотаҳои глитсин, серин ва систеин дар шароитҳои гуногун таҳқиқ шудааст.

Дар боби сеюм бо усули рН-метрӣ таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплекси дар системаҳои Cu(II)-систеин-об, Zn(II)-серин-об ва Ag(I)-метионин-об дар шароитҳои гуногуни лабораторӣ таҳқиқот гузаронида шуда, натиҷаи таҳқиқотҳо пешниҳод гардидааст.

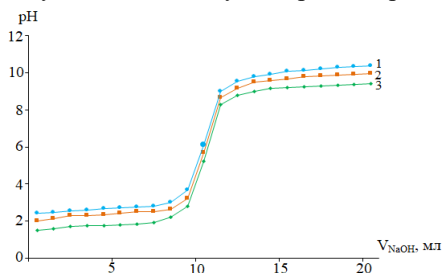
Дар боби чор. Бо усули потенциали оксидонӣ таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплекси дар системаҳои оксиду барқароршавии мураккаби Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH ва Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O таҳқиқотҳои фарогири таҷрибавӣ гузаронида шуда, бо назардошти таъсири тамоми омилҳо ба системаҳо натиҷаҳои назаррас ба дастовардашуда, пешниҳод гардидааст.

Боби панҷуми таҳқиқоти диссертатсионӣ характери тадбиқӣ дошта, дар он маълумот оид ба усулҳои таҳқиқоти истифодашуда ва таъсири яке аз пайватаи комплекси руҳ ба сабзиш ва нашъунамои тухмии

гандуми навъи “Сафедак” оварда шудааст. Диссертатсия бо хулосаҳо, тавсияҳои пешниҳодшуда оид ба тадбиқи амалии маълумотҳои аз ҷониби муаллиф пешниҳодшуда, инчунин, рӯйхати адабиёти истифодагардида ва замимаҳо ҷамъбаст мегардад. Дар таҳқиқоти диссертатсионӣ ихтисораҳо ва аломатҳои шартии зерин қабул шудаанд: Gly–глутинин, Cys–систеин, Ser–серин, Met–метионин, РМЯ–резонанси магнитии ядрой, РМП–резонанси магнитии протонӣ, ИС–инфрасурх, УБ–ултрабунафш, ТРС–тарикаи рентгеносохторӣ, ТРФ–тарикаи рентгенофазавӣ ва ТЭ–таҳлили элементӣ.

Муайян намудани константаҳои протолитии аминокислотаҳо

Таҷрибаҳои маҳлулҳои аминокислотаҳо (глутинин, систеин, серин ва метионин) барои муайян намудани константаҳои равандҳои протолитӣ дар доимӣ будани қувваҳои ионии онҳо ($0,10 \div 1,0$ мол/л бо иштироки HClO_4 (муҳити кислотагӣ), NaClO_4 (муҳити ишқорӣ) ва ҳароратҳои 278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К бо истифодаи тарикаи титронии рН-метрӣ гузаронида шудаанд. Натиҷаҳои мувозинатии таҷрибавии ба дастмада бо истифодаи барномаи компютери «Excel» ҳисоб карда шунд. Натиҷаҳои константаи раванди диссоциатсияи аминокислотаро дар мисоли серин - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ дида мебароем. Барои ба даст овардани қачхатаҳои вобастагии рН аз V_{NaOH} дар аввал аминокислота бо ёрии кислотаи перхлорат аз рН 6,3 то муҳити кислотагии қавӣ титронида шуд. Сипас титрониро аз нав оғоз карда, бо илова намудани ҳаҷмҳои ками NaOH рН-и система то муҳити ишқорӣ расонидааст (рас. 1). Концентрасияи серин ба ҳудуди ҷойгиршавии вобастагӣ ҷиёд таъсир мерасонад (қачхат. 1-3). Бо ҷиёд шудани концентрасияи серин вобастагӣ зудтар оғоз шуда, қачхатта ба тарафи қиматҳои ками рН майл мекунад. Ҳангоми ҷиёд шудани концентрасияи серин, миқдори гурӯҳҳои карбоксилӣ, ки метавонанд ионҳои гидроген H^+ -ро хориҷ кунанд, дар система меафзояд. Ҷиёдшавии ионҳои гидроген дар маҳлул боиси паст шудани рН мегардад.



Расми 1. – Қачхатаи титронии маҳлули обии серин дар $T=298,15$ К ва $I=0,25$ мол/л. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба маҳлулҳои концентрасияи, мол/л:
1 - $C_{\text{Ser}}=1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $C_{\text{Ser}}=1 \cdot 10^{-2}$;
3 - $C_{\text{Ser}}=5 \cdot 10^{-2}$.

Дар асоси натиҷаҳои ба даст омада бо ёрии барномаи компютери «SigmaPlot-10» константаҳои раванди диссоциатсияи серин дар ҳароратҳои гуногун (278,15, 288,15, 298,15, 308,15, 318,15) муайян карда шуд (ҷадв. 1). Натиҷаҳо нишон медиҳанд, ки ҷиёдшавии ҳарорат, энергияи фаъолияти зарраҳои базисии системаро паст намуда қимати константаҳои

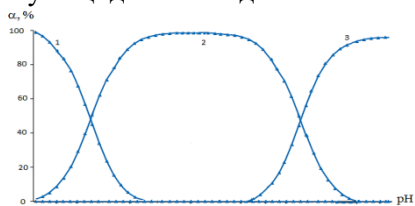
pK_1 ва pK_2 -ро кам мегардонад. Умуман, сабаби камшавии pK бо зиёд гаштани ҳарорат дар он аст, ки ҳаракати хаотикии ҳамаи зарраҳои базисӣ афзуда, қувваҳои кашишӣ кам мегардад.

Ҷадвали 1. Қимати константаҳои K_1 ва K_2 серин дар ҳароратҳои гуногун

Ҳарорат, К	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
278,15	$3,22 \pm 0,03$	$9,30 \pm 0,05$
288,15	$2,43 \pm 0,05$	$9,30 \pm 0,06$
298,15	$2,05 \pm 0,04$	$8,82 \pm 0,04$
308,15	$1,70 \pm 0,02$	$8,85 \pm 0,02$
318,15	-	$8,55 \pm 0,03$

Ҳиссаҳои молии шаклҳои серин барои тартиб додани диаграммаи ҳолати онҳо истифода шудаанд (рас. 2). Дар шароити қавии кислотагӣ то $pH = 2,2$ дар маҳлули обии серин шакли катионии он афзалиятнок мебошад, аммо свиттер-ион бошад дар ин шароити pH ва ҳатто каме пештар мавҷуд аст. Микдори он дар ҳудуди pH 4,0-7,6 баланд шуда, охиста то микдори 100 % мерасад. Ин микдори ҳиссаи молии свиттер-ион дар ҳудуди зиёда аз 4 воҳиди pH то қимати $pH=7,3$ боқӣ мемонад. Пас аз ин, аз қимати $pH > 7,6$ микдори зарраҳои нейтралӣ серин дар маҳлул кам мегардад. Дар ин маврид, микдори шакли анионии лиганд меафзояд. Қимати максималии ин шакл, яъне 100 % дар pH зиёда аз 11,2 мушоҳида мешавад.

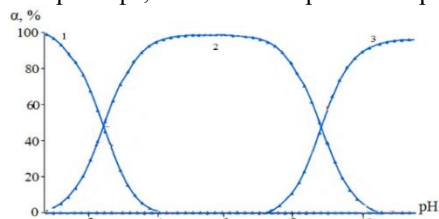
Расми 2. – Диаграммаи ҳолати шаклҳои серин хангоми ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва консентратсияи лиганд $C_{H\text{Ser}} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Качхатаҳо тааллуқ доранд ба шаклҳо: 1-катионӣ; 2-свиттер-ионӣ; 3-анионии серин.



Дар вақти баланд шудани ҳарорат суръати равандҳои протолитӣ, яъне – ҳосил шудани шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии лиганд дар шароити кислотагӣ ва нейтралӣ ҳудудҳои pH афзуда (дарачаи ионизатсияи ҳамаи электролитҳои заиф баланд мегардад), дар шароити ишқорӣ бошад – таъзияи раванди дарозмуддат мебошад.

Бо баланд шудани ҳарорат ин қачхата дар $pH=8,0$ паст мешавад. Фарқият баробар аст ба 0,5 воҳиди pH . Сабабаш – дар шароити ишқории pH , яъне қувваҳои кашишии зарраҳои базисӣ меафзояд. Диаграммаи тақсимшавии оянда (рас. 3) барои консентратсияҳои гуногуни лиганд серин сохта шудаанд. Таҷрибаҳо нишон додаанд, ки бо зиёдшудани

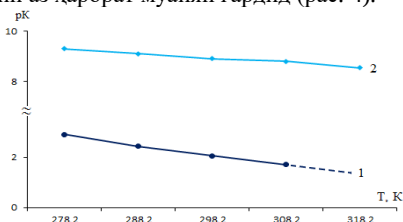
концентрация лиганд-серин хиссаи молии шаклҳои он низ дар маҳлул тағйир наёфт, яъне концентрация ба раванди мазкур таъсир намерасонад.



Расми 3. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои: 1-катионӣ, 2-свиттер-ионӣ ва 3-анионии аминокислотаи серин аз pH-и маҳлул ҳангоми $T=298,2\text{ K}$, $I=0,25$ мол/л. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба маҳлулҳои консентратсияш, мол/л: $C_{Ser}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{Ser}=1\cdot 10^{-2}$; $C_{Ser}=5\cdot 10^{-2}$

Вобастагии pK_1 ва pK_2 серин аз ҳарорат муайян гардид (рас. 4).

Расми 4. – Вобастагиҳои pK_1 (гурӯҳи карбоксилӣ) (хат. 1) ва pK_2 (гурӯҳи аминӣ) (хат. 2) серин аз ҳарорат

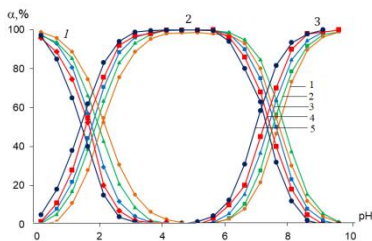


Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба 0,9878 баробар буда, 98,78 %-ро ташкил мекунад. Барои муайян намудани таъсири қувваи ионии маҳлулҳои корӣ ба константаи шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии серин бо ёрии барномаи компютерии истифодашуда қимати pK -ҳо ҳисоб карда шудаанд (ҷадв. 2).

Ҷадвали 2. Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи серин ҳангоми қувваҳои ионии гуногуни маҳлул

Қувваи ионӣ, мол/л	pK_1	pK_2
0,10	$2,52\pm 0,05$	$9,32\pm 0,03$
0,25	$2,41\pm 0,03$	$9,26\pm 0,02$
0,50	$2,26\pm 0,02$	$9,14\pm 0,07$
0,75	$2,17\pm 0,07$	$9,02\pm 0,03$
1,00	$2,06\pm 0,03$	$8,94\pm 0,01$

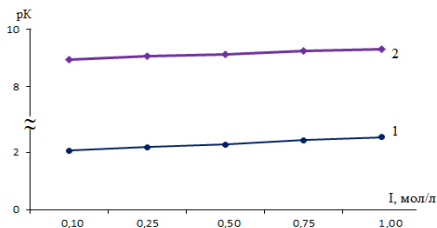
Бо зиёдшавии қувваҳои ионии маҳлул дар ҳудуди $0,10 \div 1,00$ мол/л қиматҳои pK_1 ва pK_2 серин кам мешавад, баҳамтаъсиркунии зарраҳои базисии система зиёд шуда, ба раванди диссоциатсия ҳалал мерасонад. pK -ҳои шаклҳои свиттер-ионӣ ва анионии серинро истифода намуда, хиссаи молии ҳар як шакли он дар ҳудуди пурраи pH таҳқиқ гашт. Баъдан диаграммаи тақсимшавии ҳолати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии серин аз қувваи ионии маҳлули корӣ сохта шуд (рас. 5).



Расми 5. – Диаграмми тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свитер-ионӣ ва анионии аминокислотаи серин аз рН-и маҳлул дар $T=298,15$ К. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба қуваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ, мол/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00

Аз диаграмми мазкур маълум аст, ки қачхатаҳои вобастагии рК-и шаклҳои диссоциатсияшудаи серин вобаста аз қувваи ионии маҳлул аз рост ба чап (ба тарафи қиматҳои пастӣ рН) майл мекунад.

Расми 6. – Вобастагиҳои pK_1 (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхат. 1) ва pK_2 (гурӯҳи аминӣ) (ростхат. 2) серин аз қувваи ионии маҳлулҳо



Таҳқиқи хосиятҳои протолитии систеин бо усули титронии рН-метрӣ

Хосиятҳои протолитии аминокислотаи систеин дар панҷ қувваи ионии маҳлулҳои қорӣ (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) ва панҷ ҳарорат (298,15; 308,15; 318,15; 328,2; 338 К) бо усули титронии рН-метрӣ ва истифодаи барномаи компютери «SigmaPlot-10» мисли серин пурра таҳқиқ шудаанд (ҷадв. 3 ва рас. 7).

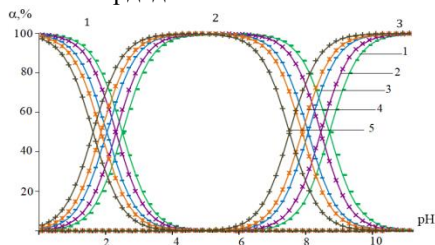
Ҷадвали 3. Қиматҳои pK_1 ва pK_2 -и аминокислотаи систеин дар ҳароратҳои гуногун

Ҳарорат, К	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
278,15	$2,26 \pm 0,07$	$8,42 \pm 0,02$
288,15	$2,10 \pm 0,04$	$8,24 \pm 0,04$
298,15	$1,86 \pm 0,06$	$8,06 \pm 0,04$
308,15	$1,80 \pm 0,07$	$7,98 \pm 0,03$
318,15	$1,68 \pm 0,03$	$7,80 \pm 0,05$

Бо баланд шудани ҳарорат пастшавии қимати pK_1 ва pK_2 систеин мушоҳида мегардад. Сабаби камшавии рК ҳангоми баланд шудани ҳарорат дар он аст, ки нерӯ ва ҳаракати хаотикии ҳамаи зарраҳои базисӣ бахусус теладиҳӣ, меафзояд. Ҳиссаи молии ҳамаи шаклҳои систеин дар ҳароратҳои гуногун маъиан гардида, барои сохтани диаграмми тақсимшавии шаклҳои систеин истифода шудаанд (рас.7).

Бо баланд шудани ҳарорат мувозинати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии систеин дар шароити кислотагӣ ва нейтралӣ ба тарафи қиматҳои пастӣ рН майл мекунад. Дар шароити ишқори бошад – таҷзия раванди дарозмуддат мебошад.

Аз ин хотир, дар вақти баланд шудани ҳарорат дуто қачхатаҳои аввал (катионӣ (1) ва свиттер-ионӣ (2))-и диаграммаи тақсимшавӣ ба тарафи кислотагӣ майл мекунад. Хатти қачи анионӣ бошад (3) дарозмуддат шуда васеъ мегардад.

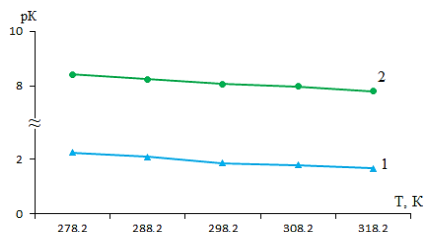


Расми 7. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ) ва анионии систеин аз рН-и маҳлул ҳангоми $I=0,25$ мол/л. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба ҳароратҳои К: 1–278,15; 2–288,15; 3–298,15; 4–308,15; 5–318,15

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

Вобастагии pK_1 ва pK_2 аз ҳарорат муайян гашта (рас. 8), муодилаҳои регрессионии онҳо таъин шуд.

Расми 8 – Вобастагиҳои pK_1 (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхат. 1) ва pK_2 (гурӯҳи аминӣ) (ростхат. 2) систеин аз ҳарорат

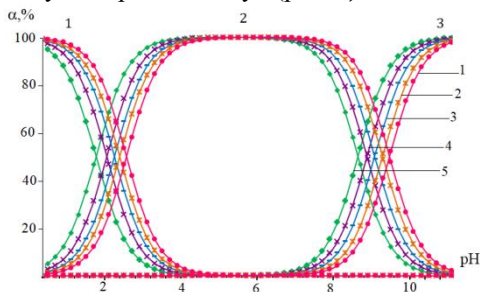


Саҳеҳияти вобастагии муайяншуда ба 0,9619 баробар буда, 96,19 %-ро ташкил мекунад. Барои муайян намудани таъсири қувваи ионии маҳлулҳои қорӣ ба константаи шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии систеин бо ёрии барномаи компютерӣ қимати рК-ҳо таъин гаштаанд (ҷадв. 4).

Ҷадвали 4. Қиматҳои pK_1 , pK_2 -и аминокислотаи систеин ҳангоми қувваҳои ионии гуногуни маҳлул

Қувваи ионӣ, мол/л	pK_1	pK_2
0,10	$2,42 \pm 0,06$	$8,72 \pm 0,02$
0,25	$2,28 \pm 0,03$	$8,50 \pm 0,03$
0,50	$2,18 \pm 0,04$	$8,37 \pm 0,04$
0,75	$2,04 \pm 0,05$	$8,28 \pm 0,04$
1,00	$1,86 \pm 0,02$	$8,06 \pm 0,03$

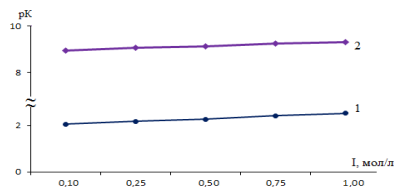
Аз чадвали 4 бар меояд, ки бо зиёдшавии қувваҳои ионии маҳлул дар ҳудуди $0,10 \div 1,00$ мол/л қиматҳои pK_1 ва pK_2 систеин кам мешавад, сабабаш дар боло зикр гаштааст. pK -ҳои шаклҳои свитер-ионӣ ва анионии систеинро истифода намуда, ҳиссаи молии ҳар яки он дар ҳудуди пурраи pH таҳқиқ ва муайян гашт. Баъдан диаграммаи тақсимшавии ҳолати шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии аминокислотаи систеин аз қувваи ионии маҳлули корӣ сохта шуд (рас. 9).



Расми 9. – Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии аминокислотаи систеин аз pH -и маҳлул дар $T=298,15$ К. Качхатаҳо тааллуқ доранд ба қуваҳои ионии маҳлулҳои корӣ, мол/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00

Аз диаграммаи мазкур маълум аст, ки қачхатаҳои вобастагии pK -и шаклҳои диссоциатсияшудаи систеин вобаста аз қувваи ионии маҳлул аз рост ба чап (ба тарафи қиматҳои пасти pH) майл мекунанд. Аз ҳисоби зиёдшавии қувваҳои боҳамтаъсиркунӣ байни зарраҳои базисии система. Қиматҳои константаҳоро дар қувваҳои ионии маҳлул истифода намуда, вобастагии pK аз I муайян шуд (рас. 10). Ин вобастагӣ ростхатта мебошад ва бо як қонуниятӣ доимии ба компонентҳои система таъсиркунанда амал мекунад. Нуқтаҳои таҷрибавӣ дар як хати рост ҷойгир шудаанд (рас. 10, ростхат. 1). Муодилаи регрессионии ин вобастагии таҷрибавӣ таъин гашт (муод. 7).

Расми 10. – Вобастагиҳои pK_1 (гурӯҳи карбоксилӣ) (ростхатаи 1) ва pK_2 (гурӯҳи аминӣ) (ростхатаи 2) систеин аз қувваи ионии маҳлулҳо

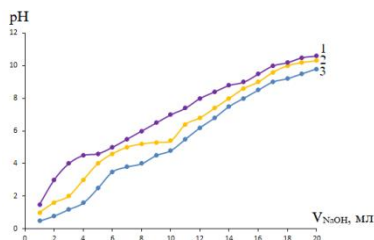


Омузиши ҳосилшавии пайваستҳои комплекси дар системаи $Cu(II)$ -систеин-об

Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии мис(II) бо систеин, бо усули pH -метрӣ дар маҳлули обӣ, ҳангоми ҳароратҳои система $278,15 \div 318,15$ К будан мавриди омузиши қарор гирифт. Барои таҳқиқот электродҳои шишагӣ, хлорнукрагӣ ва мукоисавӣ истифода карда шуд.

Доимии қувваи ионии маҳлулҳои корӣ (0,25 мол/л) бо ёрии маҳлулҳои 1 М Na(H)ClO₄ ташкил карда шуд.

Мувофиқи назарияи усули рН-метрӣ қачхатаҳои титронии сульфати мис(II) (1), систеин (2) ва омехтаи сульфати мис(II) бо систеин (3) дар расми 11 оварда шудааст.



Расми 11. – Қачхатаҳои титронии сульфати мис(II) (1), систеин (2) ва омехтаи сульфати мис(II) бо систеин (3) ҳангоми консентратсияҳои мол/л: $C_{Cu(II)} = 0,01$; $C_{Cys} = 0,1$; қувваи ионии маҳлул 0,25 мол/л ва ҳарорат 298,15 К

Натиҷаҳои бо ёрии барномаи махсуси компютерӣ ҳисоб шуда, миқдор, таркиб ва устувории комплексҳо дар система мувофиқи тарзҳои муайян гузаронида шудаанд. Натиҷаҳо нишон додаанд, ки дар системаи Cu(II)-Cys-H₂O ҳамагӣ 4 пайваستҳои координатсионии таркибашон зерин: $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$; $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[CuCys(H_2O)_3]^+$; $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ дар ҳудудҳои рН: (1,5-7,5); (2,5-10,0); (4,0-9,0) ва (5,0-10,0) ҳосил мешаванд.

Аз пайвастаҳои координатсионии ҳосилшуда дутои аввалааш свиттер-иони систеин $HCys^\pm$ дорад: $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$; $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$. Инро натиҷаҳои таҳқиқотҳои мо оиди ҳосиятҳои протолитии систеин ва сохти диаграммаи ҳолати шаклҳои диссоциатсияшудаи кислота исбот мекунад. Ду пайвастаҳои комплекси охирион $[CuCys(H_2O)_3]^+$; $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ дар таркиби сфераи дохилии комплекс аниони Cys⁻ доранд. Кори таҷрибавии мазкур дар ҳароратҳои 298,15; 308,15; 318,15 ва 328,15 К давом дода шуд.

Натиҷаҳо нишон доданд, ки то ҳароратҳои 318,15 ва 328,15 К таркиби комплексҳои ҳосилшуда тағйир намеёбанд, танҳо рН-и оғозшавии ҳосилшудани онҳо ба тарафи чапи шкала (камшавии қимати рН) майл мекунанд, яъне онҳо зудтар бавучуд омада дар ҳудуди калонтар, васетар боқӣ мемонанд. Ин вақт барои синтези комплекс дар шакли саҳт ва чудо намудни он аз маҳлул шароити беҳтар ва соддатар мебошад.

Муайян намудани механизмҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплекси дар системаи Cu(II)-систеин-об аз муодилаҳои эҳтимолии ба вучуд омадани комплексҳо (баробариҳои 1-4) истифода мебаранд. Аз муодилаҳои мазкур консентратсияи озоди комплексҳои мис вобаста аз константаҳои ҳосилшавӣ муайян мегарданд (ҷадв. 5).

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Cu}(\text{HSic})]^{2+} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HSic}^\pm]} \quad (1), \quad \beta_{1220} = \frac{[\text{Cu}(\text{HSic})_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HSic}^\pm]^2} \quad (2),$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{CuSic}]^+}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Sic}^-]} \quad (3), \quad \beta_{1020} = \frac{[\text{Cu}(\text{Sic})_2]^0}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Sic}^-]^2} \quad (4)$$

Чадвали 5. – Алоқамандии концентратсияи озоди комплексҳои мис бо константаҳои ҳосилшавии онҳо дар ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л

Концентратсияи озоди комплексҳои мис бо систеин
$[\text{Cu}(\text{HCys})]^+ = \beta_{1110} [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^\pm] / [\text{H}^+]$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2]^{2+} = \beta_{1220} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^\pm]^2$
$[\text{CuCys}]^+ = \beta_{1010} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]$
$[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0 = \beta_{1020} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]^2$

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

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

Чадвали 6. Механизмҳои имконпазири ҳосилшавии комплексҳои систеин дар системаи $\text{Cu(II)}-\text{Cys}-\text{H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л

Механизми ҳосил шудани комплексҳои систеин бо Cu(II)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{HCys}^\pm \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{HCys}^\pm + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_2\text{O}$

Аввалин пайвасти комплекси аз аквакомплекси катиони мис ва свиттер-иони систеин, ки дар ин муҳит зарраҳои асосии базисӣ ба шумор мераванд, ҳосил мешавад (қатори 1, чадв. 6). Сипас, дар натиҷаи реаксияи аввал, дар система боз як заррачаи асосии дигар, яъне $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ пайдо мешавад. Аз ин рӯ, зинаи дуҷуми комплексҳосилшавӣ аз ду реаксия ташкил ёфта метавонад (қатори 2, чадв. 6). Дар зинаи сеюм шумораи зарраҳои базисии асосӣ боз як адад зиёд мешавад, ки инҳоанд: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Мувофиқи онҳо, реаксияҳо

метавонанд аз рӯйи се механизм ба амал ояд, ки дар ҳар кадоми онҳо яке аз зарраҳои базисии зикршуда иштирок мекунад (катори 3, чадв. 6). Пайвасти комплекси чорум метавонад бо иштироки се заррачаи дар боло зикршуда ва як заррачаи дигари таркибаш $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ҳосил шавад. Механизми умумии реаксияҳо 4 равандро дар бар мегирад (катори 4, чадв. 6).

Аз механизмҳо пешниҳодшуда хулоса баровардан мумкин аст, ки дар усули пешниҳодшуда, муайян кардани шумораи умумии механизмҳои равандҳои зинагии комплексҳосилшавӣ қонуният мушоҳида мешавад: дар ҳар марҳилаи минбаъда шумораи умумии зарраҳои асосии базисӣ (зарраҳое ба инобат гирифта мешаванд, ки аз атоми марказии комплексҳосилкунанда таркиб ёфтаанд) як адад зиёд мешаванд.

Аз ин рӯ, механизмҳо ба андозаи зарраҳои асосии базисӣ ё шумораи таъсири мутақобила алоқаманд хоҳанд буд. Масалан, марҳилаи аввал танҳо аз як механизм иборат аст. Дар марҳилаи дуюм шумораи зарраҳои базисии асосӣ як адад зиёд мешавад, яъне ду механизмро ташкил медиҳад. Дар сеюм 3 ва дар чорум 4 адад.

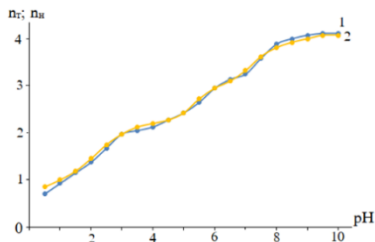
Ин қисми мазкур барои ҳисоб кардани константаи ташкилшавии пайвастаҳои комплексӣ (β_{qslk}) функсияи ҳосилшавии Беррум истифода шудааст. Функсияи ҳосилшавии Беррум бузургии нисбӣ буда, шумораи миёнаи лигандҳое, ки ба иони марказии комплексҳосилкунанда пайваست аст муайян мекунад ва аз рӯйи муодилаи зерин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

$$n_T = \frac{C_{\text{Sys}} - [\text{Sys}^-]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (6).$$

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

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

Расми 12. – Функсияҳои назариявӣ (n_n) (1) ва таҷрибавӣ (n_T) (2) ҳосилшавии Беррум дар системаи $\text{Cu(II)}-\text{Cys}-\text{H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 278,2 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ ва $C_{\text{Cys}}=0,1$ мол/л



Дар натиҷаи пай дар пай наздик шудани қачхатаҳои (1 ва 2) расми 12 қиматҳои функсияҳои назариявӣ (n_n) ва таҷрибавӣ (n_T) эътимодноқ ба даст оварда шуд. Ҳисобҳои қиматҳои адабии константаҳои ҳосилшавии комплексҳо бо барномаи «Excel» амалӣ гаштааст (ҷадв. 7).

Ҷадвали 7. Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии мис бо систеин дар $T=278,15\text{ K}$, $I=0,25$, $C_{Cu(II)}=0,01$ ва $C_{Cys}=0,1$ мол/л

Таркиби комплекс	Константаҳои ҳосилшавӣ, β_{qslk}	Константаҳои ноустуворӣ, $K_{ноуст.}$
$[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$	$4,52 \cdot 10^5 \pm 0,02$	$2,21 \cdot 10^{-4} \pm 0,018$
$[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2,62 \cdot 10^9 \pm 0,02$	$3,81 \cdot 10^{-8} \pm 0,022$
$[CuCys(H_2O)_3]^+$	$6,92 \cdot 10^7 \pm 0,03$	$1,44 \cdot 10^{-10} \pm 0,026$
$[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$	$4,24 \cdot 10^{11} \pm 0,03$	$2,36 \cdot 10^{-8} \pm 0,024$

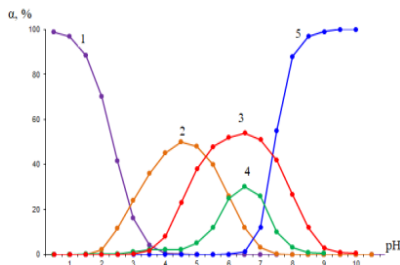
Натиҷаҳои бадастомада барои муайян намудани ҳиссаи молии (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и комплексҳо вобаста аз рН-и муҳит истифода гардидаанд. Агар таркиби умумии комплексҳои ҳосилшударо чунин ишора намоем $M_qH_sCys_l(OH)_k$, пас барои системаи омӯхташаванда чунин ифода ба даст оварда мешавад:

$$\Sigma [Cu_qH_sCys_l(OH)_k] + [HCys] + [Cys] = 1$$

Бо назардошти муодилаҳои дар боло овардашуда, дараҷаи ҷамъшавӣ барои ҳар як комплекс ҳисоб карда мешавад. Концентрацияи ҳар як шакли комплекс ва лигандҳои озод бо ёрии муодилаҳои ҷадвали 1 ҳисоб карда мешаванд.

Қиматҳои дараҷаи ҷамъшавии пайвастиҳои координатсионии ҳосилшударо истифода намуда, диаграммаи тақсимшавии онҳо вобаста аз рН сохта шуд (рас. 13). Қачхатаи 1 ба аквакомплекс $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ тааллуқ дорад. Он аз рН-и қавии кислотагӣ (0,25) оғоз ёфта, то рН=4,5 идома меёбад.

Аввалин комплекс бо свиттер-ион дар ҳудуди (0,5÷8,0) ҳосил мешавад, ки таркиби он $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$ мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс ба 50 % баробар аст. Комплекси дуюм- $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$, он дар ҳудуди рН 2,5 ÷ 9,5 ҳосил мешавад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс 54 % аст. Таркиби комплекси сеюм - $[Cu(Cys)(H_2O)_3]^0$ буда, дараҷаи максималии ҷамъшавии он аз 30 % зиёд мебошад. Ин комплекс дар ҳудуди рН 3,5 ÷ 8,5 мавҷуд аст. Комплекси таркибаш $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ дар ҳудуди рН 5,0 ÷ 10,0 мавҷуд мебошад. Комплекси таркибаш $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ дар ҳудуди рН 5,0 ÷ 10,0 мавҷуд мебошад ва байни комплексҳои ҳосилшуда 100 % -ро ташкил медиҳад.

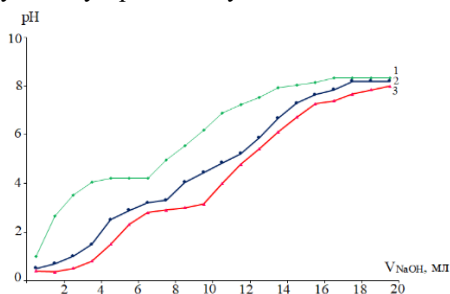


**Расми 13. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои Cu(II) аз pH дар ҳарорати 278,2 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{Cu(II)}=0,01$, $C_{Cys}=0,1$ мол/л.
1- $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; 2 - $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$; 3 - $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$; 4 - $[CuCys(H_2O)_3]^+$; 5 - $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$**

Таҳқиқи системаи Zn(II)-серин-H₂O

Таҳқиқ ва омӯзиши раванди комплексҳосилшавии руҳ(II) бо серин дар маҳлули обӣ бо усули pH-метрӣ дар ҳароратҳои 278,2; 288,2; 298,2; 308,2; 318,2 К сурат гирифт. Барои муайян намудани pH-муҳити маҳлулҳои корӣ, электроди шишагӣ истифода шудааст. Электроди хлорнукрагӣ бошад нақши электроди муқоисавиро иҷро намуд. Доимии қувваи ионии маҳлулҳои корӣ (0,25 мол/л) бо ёрии маҳлули 1 М Na(H)ClO₄ ташкил шуд. Мувофиқи назарияи тарикаи истифодашуда консентратсияи муайяни маҳлулҳои серин (Ser), атсетати руҳ(II) ва омехтаи онҳо бо маҳлули 0,05 н NaOH титронид шуд.

Қаҷхатаҳои титронии атсетати руҳ (1), серин (2) ва омехтаи атсетати руҳ бо серин (3) дар расми 14 оварда шудаанд. Натиҷаҳои ба даст омада бо ёрии барномаи махсуси компютерӣ ҳисоб шуда, миқдор, таркиб ва устувории комплексҳои дар система ҳосилшударо аён намуд. Ҳамаи таҳлилҳои вобастагӣҳои таҷрибавӣ ва ҳисобҳои лозима мувофиқи усулҳои муайян гузаронида шудаанд.



Расми 14. – Қаҷхатаҳои титронии атсетати руҳ (1), серин (2) ва омехтаи атсетати руҳ бо серин (3) ҳангоми консентратсияҳои мол/л: $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$; қувваи ионии маҳлул 0,25 мол/л ва ҳарорат 278,15 К

Натиҷаҳо нишон доданд, ки дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳамагӣ 5 пайвастҳои комплекси таркибашон зайл: $[Zn(HSer)(H_2O)_2]^+$; $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[ZnSer(H_2O)_3]^+$; $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$; $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^-$ ҳосил мешаванд (ҷадв. 8). Ҳудуди афзалияти комплексҳо дар нишондиҳандаи pH ва консентратсияҳои озоди онҳо дар ҷадвали 1 оварда шудаанд.

Чадвали 8. Таркиб ва ҳудуди мавҷудияти комплексҳои руҳ дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O вобаста аз рН ҳангоми ҳарорат 278,2 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser} =0,1 мол/л

Таркиби комплекс	Худ. ҳосил. ком. дар нишондиҳандаи рН	Константаи ҳосилшавӣ, β _{gslk}
[Zn(HSer)(H ₂ O) ₂] ²⁺	1,24 - 4,20	β ₁₁₁₀
[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	3,50 - 8,18	β ₁₂₂₀
[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺	7,40 - 9,00	β ₁₀₁₀
[Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	8,50 - 10,20	β ₁₀₂₀
[Zn(Ser)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	9,84 - 12,42	β ₁₀₁₁

Аз пайвастиҳои координатсионии ҳосилшуда дутои аввалааш свиттер-иони серин HSer[±] дорад: [Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; [Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺, инро натиҷаҳои таҳқиқотҳои мо оиди ҳосиятҳои протолитии серин ва сохтани диаграммаи ҳолати шаклҳои диссоциатсияшудаи серин исбот мекунанд. Дар ҳақиқат, ҳангоми муҳити кислотагии қавӣ свиттер-ион барзиёд аст, он сфераи дохилии пайвастиҳои координатсиониро ташкил мекунад. Се пайвастиҳои комплекси охирион [Zn(Ser)(H₂O)₃]⁺; [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰ аниони Ser⁻ доранд. Константаҳои комплексҳои ҳосилшударо мувофиқи муодилаҳои (1-5) ҳар яке он менависем. Аз онҳо консентратсияи озоди комплексҳои руҳро вобаста аз константаҳои ҳосилшавӣ муайян менамоем.

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Zn(HSer)}]^{2+} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^{\pm}]} \quad (1); \beta_{1220} = \frac{[\text{Zn(HSer)}_2]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^{\pm}]^2} \quad (2); \beta_{1010} = \frac{[\text{ZnSer}]^+}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (3);$$

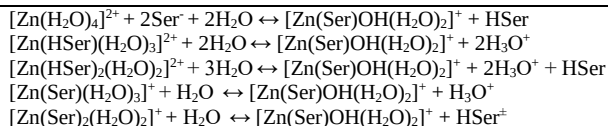
$$\beta_{1020} = \frac{[\text{Zn(Ser)}_2]^0}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]^2} \quad (4); \beta_{1011} = \frac{[\text{Zn(Ser)OH}]^0 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (5).$$

Акнун метавон бо истифода аз муодилаҳои ҳамаи реаксияҳое, ки эҳтимолияти баланди гузариш доранд ва инчунин ба тавозуни моддӣ (баланси материалӣ) мувофиқат мекунанд, механизмҳои онҳоро ҷудо намуд.

Чадвали 9. Механизми ҳосил шудани комплексҳои серин дар системаи Zn(II)-Ser-H₂O ҳангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л

Механизми ҳосил шудани комплексҳои серин бо руҳ
[Zn(H ₂ O) ₄] ²⁺ + HSer [±] ↔ [Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺ + H ₂ O
[Zn(H ₂ O) ₄] ²⁺ + 2HSer [±] ↔ [Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + H ₂ O
[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺ + HSer [±] ↔ [Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + H ₂ O
[Zn(H ₂ O) ₄] ²⁺ + Ser ⁻ ↔ [Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺ + H ₂ O
[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺ + H ₃ O ⁺
[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2 H ₂ O ↔ [Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺ + HSer [±] + H ₃ O ⁺
[Zn(H ₂ O) ₄] ²⁺ + 2 Ser ⁻ ↔ [Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰ + 2H ₂ O
[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺ + Ser ⁻ ↔ [Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰ + H ₃ O ⁺
[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2H ₂ O ↔ [Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰ + 2H ₃ O ⁺
[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁺ + Ser ⁻ ↔ [Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰ + H ₂ O

Идомаи ҷадвали 9.

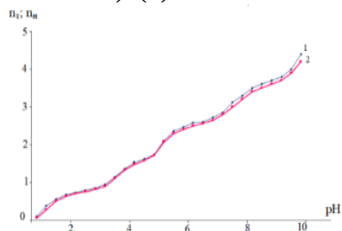


Аввалин пайвасти комплекси аз аквакомплекс катиони руҳ ва свиттер-иони серин, ки дар ин муҳит зарраҳои асосии базисӣ мебошанд, ташкил карда мешавад. Сипас, дар натиҷаи реаксияи аввал, дар система боз як заррачаи асосии дигар пайдо мешавад, яъне $[\text{Zn}(\text{Hser})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Аз ин рӯ, зинаи дуҷоми комплексҳосилшавӣ аз ду реаксия иборат аст, яъне механизми раванд ду марҳила дорад. Сипас, дар ин ҷо шумораи зарраҳои асосӣ боз як адад зиёд мешаванд. Зарраҳои комплексие, ки дар система ҳосил мешаванд, инҳоанд: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Hser})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Мувофиқи ин, реаксияҳо метавонанд аз рӯйи се механизм ба амал оянд, ки дар ҳар кадоми онҳо яке аз зарраҳои базисии зикршуда иштирок мекунад (банди 3-и ҷадв. 9). Пайвасти ҷоруми комплекси метавонад бо иштироки се заррачаи дар боло овардашуда ва як заррачаи дигари таркиби нав $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ташаккул ёбад. Механизми умумии реаксияҳо 4 равандро дар бар мегирад (банди 4-и ҷадв. 9). Панҷум комплекси таркибии $[\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ метавонад дар натиҷаи пайвастшавии 5 заррачаи асосии базисӣ ба вуҷуд ояд: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Hser})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ва $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (банди 5-и ҷадв. 10). Аз механизмҳои пешниҳодшуда хулоса баровардан мумкин аст, ки дар усули пешниҳодшудаи муайян кардани шумораи умумии механизмҳои равандҳои зинапоии комплексҳосилшавӣ қонуният ба назар мерасад: дар ҳар марҳилаи минбаъда шумораи умумии зарраҳои асосии базисӣ (зарраҳое, ки комплексро дар бар мегиранд) як адад зиёд мешаванд, аз ин рӯ, механизмҳо ба андозаи зарраҳои асосии базисӣ ё шумораи таъсири мутақобила баробар хоҳанд буд. Масалан, марҳилаи аввал танҳо аз як механизм иборат аст, дар марҳилаи дуюм шумораи зарраҳои асосӣ 1 воҳид зиёд мешавад, аз ин рӯ танҳо ду механизм. Дар сеюм - 3, дар ҷорум - 4, дар панҷум - 5 мешавад. Барои ҳисоб кардани доимии ташаккули пайвастҳои комплекси (β_{glk}) функсияи ташаккули Беррум истифода шудааст. Қиматҳои константаҳои устувории шаклҳои комплекс бо усули иттератсия (наздиқшавии пайдарпай)-и функсияи ҳосилшавии таҷрибавӣ (n_T)-и комплекс ва функсияи ҳосилшавии назариявӣ (n_N)-и он (рас. 15) ҳисоб карда шуд. Мувофиқи муодилаи функсияи назариявии ҳосилшавии комплекс бо назардошти ташаккули шаклҳои мураккаб муайян карда шудааст: $[\text{Zn}(\text{Hser})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$; $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ бо истифода аз ифодаи тавозуни моддӣ аз рӯйи муодилаи зерин:

$$\bar{n} = (\beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L) / (h^3 + \beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + \beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L) \quad (8)$$

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

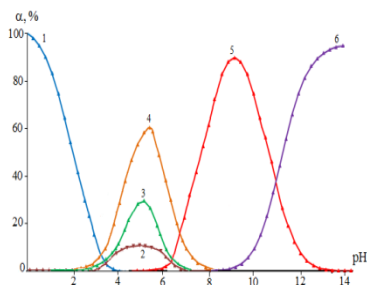


Ҷадвали 10. Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии пайваستҳои координатсионии руҳ бо серин ҳангоми ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25 ва C_{Zn(II)}= 0,01; C_{Ser}=0,1 мол/л

Таркиби комплекс	Константаи ҳосилшавӣ, β_{gslk}	Константаи ноустуворӣ, $K_{ноуст.}$
$[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$	$2,38 \cdot 10^2 \pm 0,05$	$5,00 \cdot 10^{-6} \pm 0,015$
$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$6,32 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$1,60 \cdot 10^{-15} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	$4,24 \cdot 10^4 \pm 0,04$	$2,70 \cdot 10^{-11} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	$3,52 \cdot 10^8 \pm 0,03$	$1,22 \cdot 10^{-9} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	$2,64 \cdot 10^{15} \pm 0,05$	$1,33 \cdot 10^{-19} \pm 0,015$

Натиҷаҳои бадастомада барои муайян намудани ҳиссаи молӣ (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и комплексҳо вобаста аз pH-и муҳит истифода гардиданд. Агар таркиби умумии комплексҳои ҳосилшударо чунин ишора намоем $M_qH_kSer_l(OH)_k$, барои системаи омехташаванда дорем: $\Sigma [Zn_qH_kSer_l(OH)_k] + [HSer] + [Ser] = 1$.

Қиматҳои дараҷаи ҷамъшавии пайвастҳои координатсионии ҳосилшударо истифода намуда, диаграммаи тақсимшавии онҳо вобаста аз pH сохта шуд (рас. 16). Аз ин диаграмма маълум мегардад, ки қачхатаи 1 ба аквакомплекс $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ тааллуқ дорад. Он оғоз меёбад аз pH-и қавии кислотагӣ (0,24), давом меёбад, то pH=4,0. Дар ҳудуди камтар аз 4,0 воҳиди pH миқдори ин аквакомплекс аз 100 то 0 % кам мегардад, чунки қисм ба қисм ба комплексҳосилкунӣ сарф мегардад. Аввалин комплекс бо свиттер-ион дар ҳудуди қавии кислотагӣ ва нейтралӣ (0,4-7,0) ҳосил мешавад, таркиби он $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$. Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс чандон баланд набуда, ба 12 % баробар мебошад. Комплекси дуюм - $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$, ин шакли комплекс дар ҳудуди pH 1,0 ÷ 7,0 ҳосил мешавад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии он 31 % аст. Ҳудуди вучуд доштани он 6,0 воҳиди pH-ро ташкил мекунад. Таркиби комплекси сеюм бошад, чунин $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$ аст.



Расми 16. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳои Zn(II) аз pH ҳангоми ҳарорати 278,15 К ва қувваи ионии маҳлул 0,25; $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ мол/л. 1-[Zn(H₂O)₄]²⁺; 2-[Zn(HSer)(H₂O)₃]²⁺; 3-[Zn(HSer)₂(H₂O)₂]²⁺; 4-[Zn(Ser)(H₂O)₃]⁰; 5-[Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰; 6-[Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰.

Дараҷаи максималии ҷамъшавии ин комплекс аз 70 % зиёд мебошад. Дар ҳудуди зиёди нишондиҳандаи pH (8 воҳид) вучуд дошта, дар байни комплексҳои ҳосилшуда афзалият дорад. Комплекси таркибаш [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰ дар ҳудуди pH 5,0 ÷ 14,0 ба вучуд меояд. Дараҷаи максималии ҷамъшавии он 95 % мебошад. Дар ҳудуди зиёди нишондиҳандаи pH (9 воҳид) вучуд дорад. Ин нишондиҳандаҳо имконият медиҳанд, ки чунин комплекс бо баромади баланд (зиёда аз 85 %) ва бидуни мушкили дар ҳолати саҳт аз маҳлул ҷудо гардад. Охирон комплекс чунин таркиб дорад [Zn(Ser)(OH)(H₂O)₂]⁰. Он нейтрал аст, дар сфераи дохилиаш гидроксогурӯҳ дорад, пайвасти омехталиганд (серин ва гидроксогурӯҳ) мебошад. Дараҷаи максималии ҷамъшавии он 100 % аст. Дар ҳудуди зиёди нишондиҳандаи pH (9 воҳид) вучуд дорад.

Диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо аҳамияти калони амалӣ доранд, аз диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо дар кадом pH ҳар як комплекс дорои дараҷаи ҷамъшавии максималӣ дорад, мауҷиян мекунанд (ҷадв. 11).

Ҷадвали 11. Қиматҳои дараҷаи максималии ҷамъшавии пайваستҳои комплекси руҳ бо серин ҳангоми ҳарорати 278,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{Zn(II)}= 0,01$ ва $C_{Ser}=0,1$ мол/л

Таркиби комплекс	Дараҷаи максималии ҷамъшавӣ, %	pH-и муҳит
[Zn(HSer)(H ₂ O) ₃] ²⁺	9,94	5,0
[Zn(HSer) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	30,00	5,2
[Zn(Ser)(H ₂ O) ₃] ⁰	59,42	5,6
[Zn(Ser) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	95,00	9,4
[Zn(Ser)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰	100,00	12,7

Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ дар системаи Ag(I)-метионин-H₂O

“Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии нукра(I) дар маҳлули обии метионин бо усули титронии pH-метрий дар чор ҳарорат 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 К баҳшида шудааст. Комплексҳосилшавии нукра(I) бо метионин дар ҳарорати 298,15 К аз ҷониби муҳаққиқ Мачидов И.А. омӯхта шудааст. Дар асоси усули титронии pH-метрий реаксияи мувозинати

кислотагӣ-асосӣ (нейтрализатсия) сурат мегирад. Ҳангоми чен кардани қиматҳои рН-и маҳлулҳои корӣ электроди шишагӣ истифода шуд.

Ба сифати электроди мукоисавӣ электроди хлорнукагин буд. 1 М маҳлулҳои $\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$ -ро ҳамчун электролити манзарӣ истифода намудем ва бо ёрии онҳо қувваи ионии маҳлулҳои кории 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 ва 1,00 мол/л ба вучуд оварда шуд. Ҳангоми гузаронидани ҳамаи таҷрибаҳо қувваи ионии маҳлулҳо қимати доимӣ дошт. Тибқи барномаи махсуси компютери "Excel" дар натиҷаи коркарди маълумоти таҷрибавӣ таркиб, миқдор, константаи ҳосилшавии ҳамаи пайваستҳои комплекси системаи омӯхташуда муқаррар гашт. Натиҷае, ки мо дар шароити гуногуни консентратсионии озмоишӣ ба даст овардем, коркард ва вобастагии зарурӣ сохта шудаанд.

Дар ҳарорати 298,15 К муайян шудааст, ки дар система: нукра(I)-метионин-об пай дар пай чор зарраҳои комплексӣ ба вучуд меоянд. Онҳо чунин таркиб доранд: $[\text{Ag}(\text{HMet})\text{H}_2\text{O}]^+$; $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$; $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$ ва $[\text{AgMet}_2]$. Дар муҳити кислотагии қавӣ пайвасти координатсионии таркибаш $[\text{Ag}(\text{HMet})\text{H}_2\text{O}]^+$ ба вучуд меояд. Дар ҳақиқат, тавре ки таҳқиқоти ҳосиятҳои протолитикии метионин дар шароити комплексҳосилшавӣ нишон доданд, ҳангоми қиматҳои кислотагии қавии рН дар маҳлул катиони метионин мавҷуд аст, аммо дар айни замон, аллакай свиттер-ион вучуд дорад. Миқдори он ба таври назаррас меафзояд ва дар фосилаи зиёди рН бартарӣ дорад" [5].

"Аз рӯи натиҷаҳои маълумоти гирифташуда, модели химиявӣ (ҷадв. 10) дар маҳлули мувозинат мавҷудбуда, тартиб додем. Он ба зудӣ ва боэътимод намудани ҳисобҳо кӯмак мекунад. Илова бар ин, модели химиявии мувозинати система ба ошкор кардани механизм, пайдо кардани таркиби дақиқи комплекси ҳосилшуда мӯсоидат мекунад, зеро дар ҳар як сатр ва сутун қиматҳои рақамии ҳамаи зарраҳои базисии ҳамзист дода мешаванд. Ҳудуди мавҷудияти комплекси таркиби овардашуда аз рӯи миқёси рН, инчунин ҳудуди бартарии онҳо, муодилаҳои консентратсияи озод ва механизмҳои раванҷҳои ташаққули онҳо дар ҷадвалҳои 12, 13 оварда шудаанд." [5].

Ҷадвали 12. Модели химиявии мувозинатҳои ионии системаи $\text{Ag}(\text{I})\text{-Met-H}_2\text{O}$ дар $T=308,15$ К ва $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$ ва $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

Зарраҳои моделии система				Таркиби комплексҳо
$\text{Ag}(\text{I})$	H^+	Met^-	OH^-	
q	s	l	k	
1	2	2	0	$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$
1	1	1	0	$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$
1	2	2	0	$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$

Як уммат комплекс, ки дар ҳарорати 298,15 К ҳосил мешавад таркибаш чунин аст $[\text{Ag}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Аммо дар ҳарорати 308,15 К он ҳосил намешавад, чунки бо зиёд шудани ҳарорат энергияи зарраҳои базисии система баланд шуда, ҳаракати онҳо меафзояд. Қувваҳои таладихӣ низ зиёд мегардад.

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

Чадвали 13. Механизми ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ ҳангоми $T=308,15\text{ K}$, $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$ ва $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

Механизми имконпазири ҳосилшавии комплексҳо
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{Met}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{Met}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{Met}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{HMet}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{HMet}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^- + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{Met}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^- + \text{H}_2\text{O}$

Қиматҳои адабии константаҳои ҳосилшудай зарраҳои комплекси (чадв. 14) аз рӯйи барномаи "Excel" муайян карда шудаанд.

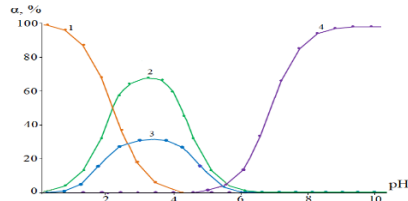
Чадвали 14. Қиматҳои адабии константаи ҳосилшудай комплексо барои системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ ҳангоми $T=308,15\text{ K}$, $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$ ва $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

Таркиби комплекс	Константаи устувории комплекс, β_{gslk}	Константаи ноустувории комплекс, Кноуст.
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,35 \cdot 10^{-7} \pm 0,06$
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,62 \cdot 10^{-8} \pm 0,07$
$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$	$1,38 \cdot 10^{-10} \pm 0,06$

Дар тамоми ҳудуди ҳосилшавии комплексо аз рӯйи нишондиҳандаи рН қимати ҳиссаи моли (дараҷаи ҷамъшавӣ)-и онҳо муайян шудаанд. Баъдан, бо истифодаи натиҷаҳои қачхатҳои тақсимшавии диаграммаи онҳо тартиб дода шуд (рас. 14).

Расми 14. – Диаграммаи тақсимшавии комплексои Ag(I) аз рН ҳангоми $T=308,2\text{ K}$, $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$, $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л.

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



Аз диаграммаи овардашуда маълум аст, ки ҳамаи 3 комплекс дар нишондиҳандаи рН тақсимоти гуногун доранд. Аввалин қачхата ба аквакомплекси нақра $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ тааллуқ дорад. Аввалин комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$ дар рН қавии кислотагӣ авзалиятнок мебошад, дараҷаи максималии ҷамъшавии он то 68,0 % зиёд шуда, пас пайдарпай кам мегардад. Ин комплекс дар ҳудуди рН аз 0,3 до 6,6 вучуд дорад. Мувофиқи параметрҳои модели дурум комплекс $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$ аз боқимонда куллан фарқ мекунад. Ин заррача дар муҳитҳои рН аз 0,5 до 5,8 дар система то микдори 35,0 % вучуд дорад. Комплекси охироне, ки таркибаш $[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$ ду молекулаи лиганд дорад, микдори он зуд зиёд гашта, то рН аз 6,0 то 9,0 дараҷаи максималии ҷамъшавиаш барзиёд шуда ба 98,0 % баробар мегардад. Мувофиқи қиматҳои дар диаграммаи тақсимшавии овардашуда чадвали ҳиссаи моли максималии зарраҳои комплекси тартиб дода шудаанд (чадв. 15).

Чадвали 15. Дарачаи чамъшавии комплексҳои Ag(I) бо метионин дар ҳарорати 308,15 K, $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$ ва $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

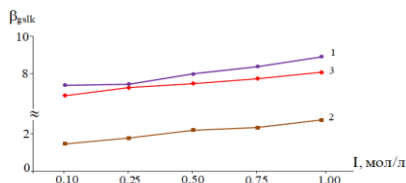
Таркиби комплекс	Дарачаи чамъшавии максималии комплексҳо, %	pH
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	68,0	3,8
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	35,0	3,5
$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$	98,0	8,4

Мувофиқи маълумотҳои дар боло зикршуда, ҳамаи корҳои таҷрибавӣ дар қувваҳои ионии маҳлулҳои қорӣ: $I=0,10$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ ва $1,00$ мол/л гузаронида шудаанд. Константаҳои комплексҳои ҳосилшуда бо истифодаи функсияи ҳосилшавии Беррум муайян гашт (чадв. 16). Муқоисаи қиматҳои константаҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии қувваи ионии маҳлули қорӣ устувории пайвастиҳои координатсионӣ баланд мешаванд. Сабаб – қувваҳои боҳамтаъсиркуни (кашииҳои электростатикӣ)- и зарраҳои базисии система мавҷуда комплексҳо устувор мегарданд. Ионҳои мусбат ва манфии дар маҳлули қорӣ буда қабатҳои (абрҳои) ионии муқобилзаряд ҳосил намуда, устувор мегарданд.

Чадвали 16. Қиматҳои адабии константаҳои ҳосилшавии комплексҳо барои системаи $\text{Ag(I)}-\text{Met}-\text{H}_2\text{O}$ ҳангоми $T=308,15$ K, $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1$ ва $I=0,10\div 1,00$ мол/л будан

I , мол/л	$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$
0,10	$6,86 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$1,54 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,84 \cdot 10^9 \pm 0,03$
0,25	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$
0,50	$7,82 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,96 \cdot 10^7 \pm 0,06$	$7,65 \cdot 10^9 \pm 0,04$
0,75	$8,04 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$2,34 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$8,02 \cdot 10^9 \pm 0,06$
1,00	$8,72 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$2,62 \cdot 10^7 \pm 0,03$	$8,41 \cdot 10^9 \pm 0,05$

Вобастагии қиматҳои адабии константаи ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлули қорӣ маъиён шуд (рас. 18). Ин вобастагиро ростиҳатта мебошанд.



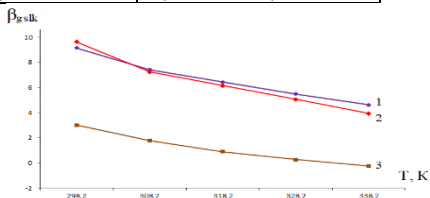
Расми 18. – Вобастагии графикии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи $\text{Ag(I)}-\text{Met}-\text{H}_2\text{O}$ аз қувваи ионии маҳлули ҳангоми $T=308,15$ K; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$, $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л

Комплексҳосилшавӣ мувофиқи корҳои таҷрибавӣ дар ҳароратҳои гуногуни муҳит: 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 K, $I=0,25$ мол/л гузаронида шудааст. Константаҳои комплексҳои ҳосилшуда бо истифодаи функсияи ҳосилшавии Беррум муайян гашт (чадв. 17). Муқоисаи қиматҳои константаҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии ҳарорати муҳит устувории пайвастиҳои координатсионӣ кам мешаванд. Сабаб – қувваҳои боҳамтаъсиркуни (талаҳиҳои электростатикӣ)- и зарраҳои базисии система афзуда комплексҳо ноустувор мегарданд.

Чадвали 17. Қиматҳои ададии константаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи $\text{Ag(I)}\text{-Met-H}_2\text{O}$ ҳангоми $I=0,25$; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$, $C_{\text{Met}}=0,1$ мол/л ва ҳароратҳои $298,15\div 338,15$ К

Ҳафза, К	$[Ag(HMet)_2]^+$	$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	$[Ag(Met)_2]^-$
298,15.	$9,15 \cdot 10^6 \pm 0,02.$	$3,01 \cdot 10^7 \pm 0,02$	$9,63 \cdot 10^9 \pm 0,02$
308,15	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,22 \cdot 10^9 \pm 0,05$
318,15	$6,42 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$0,9 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,14 \cdot 10^9 \pm 0,03$
328,15	$5,48 \cdot 10^6 \pm 0,05$	$0,28 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,06 \cdot 10^9 \pm 0,05$
338,15	$4,62 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$0,06 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$3,94 \cdot 10^9 \pm 0,04$

Расми 19. –
Вобастагии графикии
константаи ҳосилшавии
комплексҳо барои
системаи $\text{Ag(I)}\text{-Met-H}_2\text{O}$ аз
ҳарорат ҳангоми $I=0,25$,
 $\text{C}_{\text{Ag(I)}}=0,01$ ва $\text{C}_{\text{Met}}=0,1$
мол/л



Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ барои раванди комплексҳосилкунии нуклеа(I) бо метионин дар маҳлули обӣ

“Функсияҳои термодинамикӣ, аз қабилӣ энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс аз нишондиҳандаҳое, мебошанд, ки раванди термодинамикии комплексҳои ҳосилшавандаро муайян менамоянд. Қимати функсияҳои термодинамикӣ дар бештари ҳолатҳо бо усули потенсиометрӣ дар ҳароратҳои гуногун ва ё бо усули калориметрӣ дар ҳарорати доимӣ муайян карда мешавад” [8]. “Таҳлили маълумоти адабиёт [8] нишон медиҳад, ки оид ба константаҳои устувории комплексҳои нукреа(I) бо аминокислотаи метионин дар ҳароратҳои гуногун маълумоти кофӣ мавҷуд нест”. Бинобар ин, равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукреа(I) бо метионин бо мақсади муайян намудани бузургии параметрҳои термодинамикӣ тавассути титронии потенсиометрӣ дар фосилаҳои гуногуни ҳарорат ($T = 298,15 - 338,15 \text{ K}$) гузаронида шуданд. Дар асоси натиҷаҳои титронии потенсиометрӣ дар системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ ҳароратҳои гуногун ($298,15 \div 338,15$) ва қоркарди маълумотҳои таҷрибавӣ бо ёрии барномаҳои компютерӣ нишон дод, ки қимати константаҳои шаклҳои комплексҳои нукреа дар системаи мазкур чунин мешавад, ки онҳо дар қадвали 17 оварда шудааст. Тавре ки аз маълумоти қадвали 17 бармеояд, бо баланд шудани ҳарорат қимати константаҳои он коҳиш меёбад. Ин далели таҷрибавӣ аз таъсири ҳарорат ба равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳои оби шаҳодат медиҳад. Баланд шудани ҳарорат метавонад ҳам ба

константаҳои устувории комплексҳо ва ҳам ба микдори заррачаҳои ҳосилшаванда дар маҳлулҳои обӣ таъсир расонад. Сарфи назар аз ин, таҳлили маълумоти бадастомада дар фосилаҳои ҳароратии таҳқиқшаванда нишон медиҳад, ки боло рафтани ҳарорат танҳо ба константаҳои устувории комплексҳо таъсир расонда, ба микдори заррачаҳои дар маҳлул ҳосилшаванда таъсир намекунад. Қиматҳои энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс бо истифода аз муодилаҳои зерин: $\Delta G^0 = -2,33 \cdot R \cdot T \cdot \text{Log}K$, $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ ҳисоб карда шуданд. Қиматҳои ҳисобшудаи функсияҳои термодинамикӣ барои ду ҳарорат дар ҷадвалҳои 18 ва 19 оварда шудаанд.

Ҷадвали 18. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ дар раванди комплексҳосилкунии нуқра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ, ҳангоми $I=0,25$: К; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л ва $T = 298,15$ К

Комплексҳо	Функсияҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(HMet)_2]^+$	-92,48	-312,22	-737,01
$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	-99,35	-334,17	-787,59
$[Ag(Met)_2]^-$	-132,64	-413,15	-412,70

Ҷадвали 19. Ҳисоби қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ дар раванди комплексҳосилкунии нуқра(I) бо метионин дар маҳлули обӣ, ҳангоми $I=0,25$: К; $C_{Ag(I)}=0,01$; $C_{Met}=0,1$ мол/л ва $T = 308,15$ К

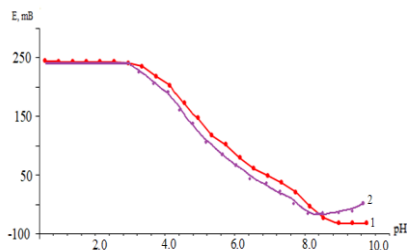
Комплексҳо	Қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(HMet)_2]^+$	-94,38	-343,11	-807,17
$[Ag(Met)(H_2O)]^0$	-99,61	-366,13	-864,90
$[Ag(Met)_2]^-$	-135,44	-434,23	-969,62

Аз маълумоти ҷадвалҳои 18 ва 19 бармеояд, ки ҳамаи қиматҳои функсияҳои термодинамикӣ бо зиёд шудани ҳарорат манфӣташон зиёд шуда истодааст. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳамаи марҳилаҳои мавҷуда хусусияти экзотермӣ дорад. Ҳосилшавии комплексҳои таркибашон $[Ag(HMet)_2]^+$, $[Ag(Met)(H_2O)]^0$ ва $[Ag(Met)_2]^-$ аз ҷиҳати термодинамикӣ устувортар мегарданд. Воридшавии лиганди дуюм ба пайвастагии координатсионии нуқра нисбат ба лиганди аввал аз ҷиҳати энергетикӣ камтар мувофиқ мебошад.

Барои тағмони марҳилаҳо энергияи озоди Гиббс қимати манфиро мегирад, ки ин ҳолат аз худбахудгузарии реаксияҳои комплексҳосилшавии мазкур далолат мекунад. Аз рӯи бузургии энергияи озоди Гиббс гуфтан мумкин аст, ки дар система равандҳои комплексҳосилшавӣ дар шароитҳои мавҷуда пурра мегузаранд.

Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ дар системаи $\text{Mn(II)}\text{--Mn(IV)}\text{--CH}_3\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$

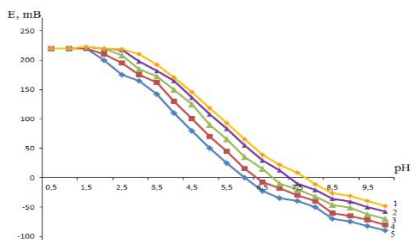
“Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ, дар аввал аз рӯйи натиҷаҳои таҷрибавӣ вобастагии ҚЭХ-и система аз рН-и маҳлул ба даст оварда шуд. Намакҳои Mn(IV) дар об ҳал намешаванд. Аз ин рӯ, барои гузаронидани ҳамаи таҷрибаҳо маҳлули намакҳои шакли оксидшуда ва барқароршудаи манган дар спирти этил истифода гардид. Тибқи маълумоти овардашуда, графикаи вобастагии ҚЭХ-и система аз рН сохта шуд (рас. 20), ки оид ба ҳудуди равандҳои комплексҳосилшавӣ аз рӯйи нишондиҳандаи рН маълумоти пурра медиҳад.” [7]



**Расми 20. – Вобастагии ҚЭХ аз рН дар системаи $\text{Mn(II)}\text{--Mn(IV)}\text{--CH}_3\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0;
 $C_{\text{Mn(II)}}=C_{\text{Mn(IV)}}=1\cdot 10^{-4}$; $C_{\text{HAc}}=1\cdot 10^{-3}$ мол/л.
Қаҷхатаҳо тааллуқ доранд ба ҳароратҳо, К: 1- 298,15; 2-308,15**

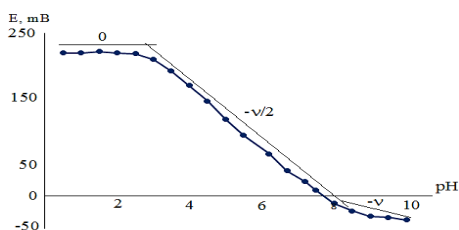
Вобастагии ҚЭХ аз рН дар ду ҳароратҳои гуногун оварда шудаанд. Аз расм маълум аст, ки бо баланд шудани ҳарорат раванди комплексҳосилшавӣ тезтар суръат мегирад, ба тарафи қиматҳои хурдтари рН майл мекунад, зеро энергияи фаъолшавии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ кам мешавад ва ташаккули комплексҳо зудтар ба амал меояд. Ба рафти қаҷхатаҳои ҚЭХ аз рН ба ғайр аз ҳарорат қувваи ионии маҳлул низ таъсир мерасонад (рас. 21).

Расми 21. – Вобастагии ҚЭХ аз рН, ҳангоми $C_{\text{Mn(II)}}=C_{\text{Mn(IV)}}=1\cdot 10^{-4}$; $C_{\text{HAc}}=1\cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15. Қаҷхатаҳо тааллуқ доранд ба қувваи ионии маҳлул, мол/л: 1-0,10; 2-0,25; 3-0,50; 4-0,75 ва 5-1,00



“Аз вобастагиҳои графикаи сохташуда дида мешавад, ки ҳар нуктаи рН-и маҳлул қимати ҚЭХ-и ҳудро дорад. Ин нишон медиҳад, ки қувваи ионии маҳлул ба ҚЭХ-и маҳлули корӣ таъсири калон мерасонад, зеро дар маҳлул мувозинати ионии гуногун бо ҳосилшавии пайдарпайи пайваستҳои комплекси таркиби гуногундошта ба амал меояд. Дар

вобастагиҳои таҷрибавӣ мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ то $pH=2,4$ раванди ҳосилшавии пайваستҳои комплексӣ дида намешаванд, аз ин рӯ ҚЭХ-и система тағйир намеёбад (он ба 230 мВ баробар аст). Бо зиёд шудани pH -и муҳит ҚЭХ кам мешавад, мувофиқи муодилаи Нернст ин аз кам гаштани миқдори шакли оксидшудаи металли марказии комплексҳосилкунанда алоқаманд аст. Як қисми $Mn(IV)$ барои ташкили комплекс сарф мешавад. Дар ин ҳудуд расандаи қачхата ба -29 мВ ва ё $-v/2$ (рас. 22, қисми дуоми ростхатта) баробар аст. Пас аз $pH 5,0$ то $7,0$ вобастагӣ кам мешавад, дар ин ҳолат расандаи қачхата ба $-v$ ё ин ки ба 58 мВ баробар мешавад (рас. 22, қисми сеюми ростхатта) [7].



Расми 22. – Вобастагии ҚЭХ аз pH дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К бо нишон додани қиматҳои ададии порчаҳои хатҳои қачхата

Дар ҳудуди таҳлилшудаи pH танҳо пайвастҳои комплексиҳои шакли оксидшудаи манган ба вуҷуд меоянд. Ҳангоми зиёдшавии pH , расандаи қачхатаи таҷрибавӣ ба v меафзояд ва ба $-v$ баробар мешавад, ки ин аз ташаққули пайвасти комплексиҳои таркиби нав шаҳодат медиҳад.

“Ба равандроҳои ҳосилшавии комплексҳо параметрҳои концентратсионӣ низ таъсир мерасонанд. Бо зиёд шудани концентратсияи шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи манган, инчунин кислотаи атсетат, қачхатаҳои ҚЭХ аз pH ба тарафи чап майл мекунанд, яъне комплексҳо зудтар ҳосил мешаванд. Аз ин рӯ, қобилияти комплексҳосилшавии зарраҳои базисии система меафзояд ва ташаққули комплексҳо то муҳити заифи ишқорӣ, яъне то $pH=10$ идома меёбад. Сипас раванди гидролиз оғоз ёфта, ҚЭХ-и система яку якбора кам мешавад. Аз қачхатаҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ аз pH маълум аст, ки раванди ҳосилшавии комплексҳо пас аз $pH 2,2$ оғоз ёфта, то pH тахминан 10,0 давом мекунад” [7].

Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ, барои муайян намудани ядроникии комплексҳои мангани(II) ва (IV) зарур аст, ки вобастагии таҷрибавии қачхатаҳои ҚЭХ аз концентратсияи шакли оксидшуда ва барқароршудаи металл-комплексҳосилкунанда ба даст оварда шавад ва расандаҳои қачхатаҳо муайян гарданд (расмҳои 23 ва 24).

Аз вобастагии $E-pC_0$ бармеояд, ки он аз ҳудудҳои ростхатта ба тангенсӣ кунҷи моил $-v/2$ (-29 мВ) баробаранд ва дар маҳлулҳои таҳқиқшаванда пайвастҳои комплексиҳои моноядроии $Mn(IV)$ ба вуҷуд меоянд. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ аз рӯи концентратсияи $Mn(IV)$ чунин намуна дорад:

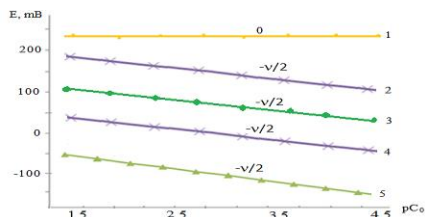
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(IV)}} \right)_{pCr, pH, pAc} = -\frac{v}{nq} = -29 \text{ мВ, танҳо ҳангоми } q = 1$$

Дар марҳилаи навбатӣ, ҳангоми киматҳои гуногуни pH аз рӯи расандаҳои нуктаҳои таҷрибавии вобастагии $E-pC_{Mn(II)}$ шумораи атомҳои шакли барқароршудаи металлро дар сфераи дохилии координатсионии комплекси ташаккулёфта муайян кардан лозим аст (рас. 25).

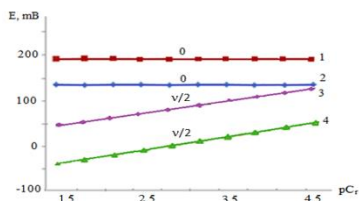
Тавре ки аз расми пешниҳодшуда дида мешавад, дар ҳамаи қачхатаҳо, дар тамоми ҳудуди омӯхташудаи pH як порчаи хаттиро бо моили $v/2$ (29 mB) гузаронидан мумкин аст. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ аз рӯи концентратсияи $Mn(II)$ чунин шакл дорад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(II)}} \right)_{pC_O, pH, pC_{Ac}} = \frac{v}{np} = 29 \text{ mB}, \quad \text{танҳо ҳангоми } p = 1$$

Расми 23. – Вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Mn(IV)}$, қувваи ионии маҳлүл 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба pH: 1-2,0; 2-3,5; 3-5,5; 4-7,0; 5-9,5



Ҳосилаи бадастомада ба ҳосилшавии комплекси моноядроии мангани (II) ҷавобгӯ аст, зеро заррачаи базисии p баробари 1 мебошад.



Расми 24. – Вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Mn(II)}$ дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, қувваи ионии маҳлүл 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ ва $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорат ва 298,15 К. Қачхатаҳо тааллуқ доранд ба pH: 1 – 3,0; 2 – 5,0; 3 – 7,0; 4 – 9,0

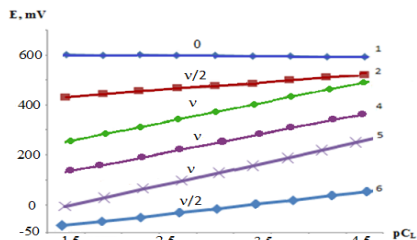
“Шумораи ионҳои атсетат, ки ба сфераи дохилии комплекс ворид мегарданд, дар асоси таҳлили расандаҳо аз вобастагии таҷрибавии $E-pC_L$ муайян карда мешавад (рас. 6). Дар қачхатаҳои зикршуда порчаҳои хаттиро бо коэффитсиентҳои кунҷии $v/2$, v (29 ва 58 mB) ҷудо кардан мумкин аст. Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ-и система аз рӯи нишондиҳандаи концентратсияи лиганд чунин намуна дорад:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Ac}} \right)_{pC_O, pC_r, pH} = -\frac{v}{n} \left(\frac{l}{p} - \frac{x}{q} \right) = \frac{v}{2} \text{ ва } v$$

Пайдошавии пайдарпайи порчаҳои хаттӣ бо тангенсҳои кунҷҳои моил баробар ба 0, $v/2$, v , $v/2$, тибқи назарияи усули оксредметрий, аз комплексҳосилшавии зинагӣ дар системаи гомогении оксиду-барқароршавии $Mn(II)-Mn(IV)$ шаҳодат медиҳад. Муқоисаи натиҷаҳои озмоишӣ нишон медиҳад, ки дар системаи омӯхташуда, бо зиёд шудани концентратсияи иони атсетат, ба таркиби сфераи дохилии комплексҳо як ва ду лиганд ворид мешаванд. Ба вобастагии ҚЭХ аз pH, ки тавассути он

шумораи умумии лигандҳои бо иони марказӣ пайваستшуда муайян карда мешавад, бар мегардем [7].

Расми 25. – Вобастагии ҚЭХ аз pC_{Ac} дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$ $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорати 298,15 К. Качхатаҳо тааллуқ доранд ба pH: 1-2,0; 2-4,5; 3-6,5; 4-7,5; 5-9,0; 6-10,0



Ҳосилаи хусусии муодилаи умумии ҚЭХ-и система аз pH дар доимии ҳамаи тағйирёбандаҳои дигар чунин намунидоранд:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{pC_{Mn(IV)}, pC_{Mn(II)}, pC_{Ac}} = -v \left(\frac{(l + \vartheta)}{p} - \frac{(x + y)}{q} \right) = -v \text{ ва } -2v$$

Дар качхатаи зикршуда расандаҳои $-v$ ва $-2v$ ба даст оварда мешаванд. Аз рӯйи ин натиҷаҳо модели химиявии мувозинати ионии системаи таҳқиқгардида тартиб дода шудааст, ки аз ҷадвали сутундор (шумораи умумии зарраҳои базисӣ, ки барои осонӣ q , p , l , k ишора шудаанд) ва сатрдор (шумораи вариантҳои имконпазири ададӣ) (ҷадв. 20) иборат мебошад.

Ҷадвали 20. Модели химиявии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои $Mn(IV)$ дар системаи $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

Mn^{4+}	Mn^{2+}	Ac^-	OH^-	Таркиби комплексҳо
q	p	l	k	
1	0	1	0	$[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$
1	0	1	1	$[Mn^{IV}Ac(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+}$
1	1	2	2	$[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+}$
0	1	1	0	$[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$
0	1	1	1	$[Mn^{II}Ac(OH)(C_2H_5OH)_2]^0$

Таҳлили пурраи расандаҳои качхатаҳои таҷрибавӣ ва моделҳои химиявии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо ташкилшавии таркиби зерини пайваستҳои координатсионии шаклҳои оксид- ва барқароршудаи манганро нишон доданд: $[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$, $[Mn^{IV}Ac(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+}$, $[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^+$, $[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$ ва $[Mn^{II}Ac(OH)(C_2H_5OH)_2]^0$. Пайвасти сеюм гетеровалентӣ мебошад. Он шаклҳои оксидшуда ва ҳам барқароршудаи манганро дар бар мегирад. Заррачаи комплекси зикршуда омехтаи лигандӣ (гидроксоатсетатӣ) мебошад, зеро дар муҳити ишқории заиф ионҳои гидроксилӣ бо лигандҳои атсетатӣ барои ишғол дар сфераи координатсионии дохилӣ ҳамеша рақобат мекунад.

Муодилаҳои реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Mn(II) ва Mn(IV) (механизмҳои имконпазири ташкилшавии пайвастиҳои координатсионӣ) дар ҷадвали 21 оварда шудаанд.

Онҳо бо назардошти иштирок дар омехтаи реаксионии гексоаквакомплексҳои шакли оксидшуда ва тетрааквакомплексҳои шакли барқароршудаи манган, инчунин ионҳои атсетат ва гидроксил ҳамчун зарраҳои базисӣ тартиб гаштанд.

Ҷадвали 21. Механизмҳои имконпазири ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси, вариантҳои реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Mn(IV) дар системаи Mn(II)–Mn(IV)–CH₃COOH–C₂H₅OH, қувваи ионии маҳлул 1,0 мол/л; C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1·10⁻⁴; C_{HAc} = 1·10⁻³; ҳарорати 298,15 K

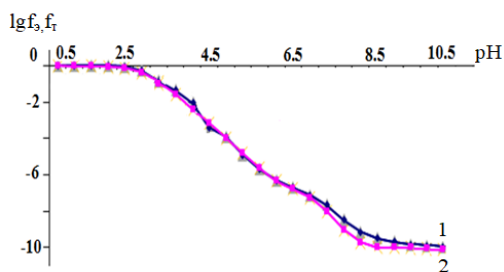
Механизмҳои имконпазири реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Mn(IV) ва Mn(II)
$[Mn(C_2H_5OH)_6]^{4+} + Ac^- \leftrightarrow [MnAc(C_2H_5OH)_5]^{3+} + C_2H_5OH$
$[Mn(C_2H_5OH)_6]^{4+} + Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+} + 2C_2H_5OH + H_3O^+$
$[MnAc(C_2H_5OH)_5]^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+} + C_2H_5OH + H_3O^+$
$[Mn(C_2H_5OH)_6]^{4+} + [Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+} + 2Ac^- + 4H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+} + 2C_2H_5OH + 2H_3O^+$
$[MnAc(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+} + [Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+} + 2Ac^- + H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+} + 2C_2H_5OH + 2H_3O^+$
$[MnAc(C_2H_5OH)_5]^{3+} + [Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+} + Ac^- + 4H_2O \leftrightarrow$ $Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+} + 3C_2H_5OH + 2H_3O^+$
$[Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [MnAc(C_2H_5OH)_3]^+ + C_2H_5OH$
$[Mn(C_2H_5OH)_4]^{2+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(C_2H_5OH)_2]^0 + H_3O^+$ $[MnAc(C_2H_5OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [MnAc(OH)(C_2H_5OH)_2]^0 + H_3O^+$

Барои ҳисоби константаҳои ташкилшавии пайвастиҳои координатсионии функсияи оксидонӣ истифода гардидааст. Аввал бо ёрии муодила қиматҳои функсияи оксидонии таҷрибавӣ f_T ҳисоб карда мешаванд. Сипас, қиматҳои функсияи оксидонии назариявӣ бо назардошти таркиби комплекси ҳосилшуда мувофиқи муодилаи зерин муайян мегардад:

$$f_T^0 = (\text{СУММПРОИЗВ}(h^6 + \beta_{01010}K_1C_{a1}h^5 + \beta_{01011}K_1C_{a1}h^4 + 2\beta_{11022}K_1^2C_{a1}^2[Mn^{2+}]_p) / (h^6 + \beta_{10010}K_1C_{a1}h^5 + \beta_{110011}K_1C_{a1}h^4 + 2\beta_{11022}K_1^2C_{a1}^2[Mn^{4+}]_q)$$

Вобастагии функсияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ аз pH ё логарифмҳои он сохта мешавад. Нишондодҳои таҷрибавӣ функсияи зикршуда (f_T) ё логарифмҳои он ($\lg f_T$) бо функсияи оксидонии назариявӣ ё логарифмҳои он ($\lg f_n$) дар аввал ҳисоб гардида, бо усули иттератсия пайдарпай наздик мешаванд.

Функсияҳои оксидонӣ (рас. 26) бошанд қиматҳои ададии константаҳои ҳосилшавии комплексҳоро доранд. Илова бар ин, порчаҳои ҳаттии қачхатаҳо ҳудуди афзалияти комплексҳои ташаккулёфтaro аз рӯи ҷадвали рН аниқтар муқаррар мекунад. Барои ҳар нуқта бо қиматҳои гуногуни рН $f_{\text{таҷ}}^0$ аз рӯи тағйирёбии қиматҳои ҷеншудаи ҚЭХ бо ифодаи зерин муайян мегардад: $f_{\text{таҷ}}^0 = C_r / C_0 \exp(E - E^0) n / v$. Дар ин ҷо: $v = 2,303RT/nF$, дар шароити стандартӣ $v = 58$ мВ (ҳангоми $n=1$); $n=2$; $v = 58:2 = 29$ мВ; E^0 - бузургии стандартии ҚЭХ; E - бузургии ҷеншудаи ҚЭХ; $\exp$ - асоси логарифми натуралӣ ($\ln$); n - шумораи электронҳои, ки дар раванди оксиду барқароршавӣ иштирок мекунад.



Расми 26. – Вобастагии логарифмаҳои таҷрибавӣ (f_T) (қачхатаи 1) ва назариявӣ (f_n) (қачхатаи 2) функсияи оксидонӣ аз рН, қувваи ионии маҳлул 1.0 мол/л; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К

Сипас, вобастагии функсияи оксидонии таҷрибавӣ (f_T^0) аз рН бояд сохта шавад. Ин вобастагиро дар шакли логарифмӣ тасвир кардан беҳтар аст. Он гоҳ нуқтаҳои қаткунии қачхатаи вобастагии f_T^0 аз рН хеле аниқ хоҳанд буд. Баъдан функсияи оксидонии назариявӣ (f_n^0) ҳисоб карда мешавад.

Бо истифода аз муодилаи умумии функсияи оксидонии назариявӣ, функсияи назариявии система бо назардошти таркиби пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда ва ҳамаи мувозинатҳои ионии дар система мавҷуда ҳисоб карда мешавад:

$$f_T^0 = \frac{C_r}{C_0} \cdot \frac{\left\{ \sum_{j=1}^p \sum_{i=0}^q \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k p q \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_2 L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_{j=1}^q \sum_{i=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q p \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_2 L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}}$$

Константаҳои ҳосилшавии комплексҳои системаи омӯхташуда дар 5 қувваи ионии маҳлулҳои кории муайян гашта, дар ҷадвали 22 нишон дода шудаанд.

Ҷадвали 22. Қиматҳои ададии константаҳои устувории комплексиҳои
 $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ аз қувваи ионии маҳлул ва қимати константаи термодинакӣ (β^0_{qpslk}) барои системаи $\text{Mn}(\text{IV})$ - $\text{Mn}(\text{II})$ - CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ дар ҳарорати 298,15 К; $\text{C}_{\text{Mn}(\text{II})} = \text{C}_{\text{Mn}(\text{IV})} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

I, моль/л	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$
0,10	5,81±0,06	2,67±0,07	13,98±0,05
0,25	5,69±0,05	2,52±0,03	13,86±0,07
0,50	5,31±0,03	2,39±0,05	13,81±0,03
0,75	5,18±0,07	2,26±0,07	13,76±0,08
1,00	4,88±0,08	2,08±0,04	13,58±0,04
β^0_{qpslk}	5,84	2,70	14,00

Устувортарин комплекси манган пайвасти гетеровалентии таркибаш $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ мебошад. Константаи устувории он дар фосилаи омӯхташудаи қувваҳои ионии маҳлулҳо аз 13,98±0,05 то 13,58±0,04 тағйир меёбад.

Константаи устувории термодинамикӣ, ки ба воситаи экстраполятсияи вобастагӣҳои қачхатаи константаи устувории комплексо аз қувваи ионии маҳлул дар сифр (меҳвари ординатҳо) (β^0_{qpslk}) ба даст оварда шудааст, ба 14,00 баробар аст. Ҳар қадар лигандҳои координатсияшуда зиёд бошанд, ҳамон қадар заррачаи комплексӣ мустаҳкамтар мешавад. Зеро дар ин маврид эҳтимоли пайдоиши сохторҳои хелатӣ зиёд мебошад, устувории онҳо бошад бештар аст.

Қачхатаи аввал (рас. 27) ба комплекси $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ тааллуқ дорад, он бо муодилаи:

$$y = -0,388x + 14; (3)$$

$$R^2 = 0,9321$$

тасвир карда мешавад. Муодилаи дуюм қиматҳои ададии коэффитсиентҳо мебошад. Бузургии R нишон медиҳад, ки эътимоднокии таҷрибаи зеррин 93,21 % -ро ташкил медиҳад.

Комплекси дуюм $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$ (рас. 27, қачхат. 2). Ин вобастагӣ бо муодилаи

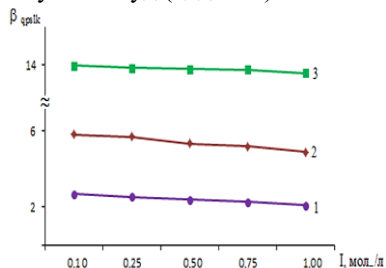
$$y = -1,0298x + 5,9095 (4)$$

$$R^2 = 0,9819$$

навишта мешавад. Аз рӯйи бузургии R метавон гуфт, ки ин таҷриба эътимоднокии баланд дошта, ба 98,19 % мувофиқат мекунад. Комплекси сеюм (гетеровалентӣ) - $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ мебошад. Ин пайвасти комплексӣ бо муодилаи хатти рост $y = -0,6218x + 2,7073$; $R_2 = 0,9901$ тасвир карда мешавад. Эътимоднокии он 99,01 % -ро ташкил медиҳад. Барои ҳамаи комплексо муодилаҳои таъини гашт, алгоритми ҳалли онҳо ва саҳеҳияти таҷриба муайян шуд.

Барои таҳияи шароити оптималии синтези комплексҳои омӯхташуда, пеш аз ҳама маълумот дар бораи шароити ташаккул ва афзалияти зарраҳои комплексӣ зарур аст. Аз ин рӯ, таҳқиқотҳои минбаъда ба омӯзиши шароити ҳосилшавӣ ва бартарии комплексҳо бахшида шудааст (рас. 28). Муодилаҳои вобастагии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(IV) аз қувваи ионии маҳлул муайян шуд (ҷадв. 23).

Расми 27. – Вобастагии константаҳои устувории ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(IV) аз қувваи ионии маҳлул дар $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; ҳарорати 298,15 К. 1- $[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$; 2- $[Mn^{IV}AcOH(C_2H_5OH)_4]^{2+}$; 3- $[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+}$



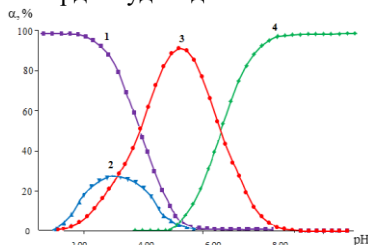
Ҷадвали 23. Муодилаҳои вобастагии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои атсетатии Mn(IV) аз қувваи ионии маҳлул

№, р/т	Муодилаҳо	Саҳеҳият
1	$y = -0,21x + 8,19$	$R^2 = 0,9757$ (97,57 %)
2	$y = -0,34x + 6,92$	$R^2 = 0,9797$ (97,97 %)
3	$y = -0,38x + 4$	$R^2 = 0,9901$ (99,01 %)

Қиматҳои ёфташудаи константаҳои ҳосилшавии комплексҳо барои муайян кардани дараҷаи ҷамъшавии онҳо (ҳиссаи молӣ) истифода шудаанд. Онҳоро аз рӯи муодилаи $N_i = n_i / \sum n_{ij}$ ҳисоб намуда, дараҷаи ҷамъшавии комплексҳоро бо ёрии чунин ифода таъин кардан мумкин аст: $\alpha_{\text{комп.}} = \frac{C_{\text{комп.}}}{C_{Mn(IV)}}$; $\alpha_{Mn(IV)} = \frac{C_{Mn(IV)}}{C_o}$; $\alpha_{\text{комп.}} = \frac{C_{\text{комп.}}}{C_{Mn(II)}}$; $\alpha_{Mn(II)} = \frac{C_{Mn(II)}}{C_r}$,

Ҳангоми ҳисобкуни натиҷаҳои бадастомада барои сохтани вобастагии дараҷаи ҷамъшавӣ (α) аз рН-и муҳит, яъне диаграммаи тақсимшавии комплексҳо (рас. 28 ва 29) истифода шудаанд.

Дигар параметрҳои моделии пайвастҳои комплексӣ (худуди мавҷудият ва бартарӣ, дараҷаи максималии ҷамъшавӣ), ки аз рӯи диаграммаҳои тақсимои пайдо кардан мумкин аст, дар ҷадвалҳои 24 ва 25 оварда шудаанд.



Расми 28. – Вобастагии дараҷаи ҷамъшавии комплексҳои Mn(IV) ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $C_{Mn(IV)} = C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорати 298,15 К. 1 - $[Mn(C_2H_5OH)_6]^{4+}$; 2- $[MnAc(C_2H_5OH)_5]^{3+}$; 3- $[MnAcOH(C_2H_5OH)_4]^{2+}$; 4- $[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+}$.

Тавре ки аз диаграммаи тақсимшавии комплекси Mn(IV) дида мешавад, қачхатаи 1 ба комплекси солватии таркиби $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+}$ тааллуқ дорад. Ин зарраи комплексӣ баъди $\text{pH } 2,0$ вучуд дошта, мунтазам то pH тақрибан $6,0$ қошиш меёбад. Ба пайвасти комплекси $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ қачхатаи 2 мувофиқат мекунад. Дарачаи максималии ҷамъшавии комплекс он қадар зиёд набуда ба $29,9\%$ баробар аст, ки ба ҳудуди pH тақрибан $3,0$ рост меояд. Қачхатаи 3 ба комплекси таркибаш $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$ тааллуқ дорад, ки миқдори максималии он дар $\text{pH}=5,0$ буда, $93,8\%$ -ро ташкил медиҳад. Он нисбат ба пайвасти қаблӣ устувории камтар дорад. Комплекси охири таркибаш $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ устувории бештар ($\lg 13,58 \pm 0,1$) дошта, дарачаи максималии ҷамъшавии он дар $\text{pH}=8$ ба 100% баробар аст. Раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди аз $2,0$ ва каме зиёдтар аз 10 , яъне дар ҳудуди калон (8 воҳиди pH) сурат мегирад.

Чунин маълумотҳо имкон медиҳанд, ки комплекси охири ба баромади амалии калон ва ҳароҷоти камтарин ба даст оварда шавад.

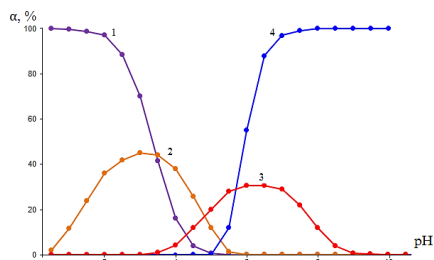
Параметрҳои моделии ҳамаи пайваستҳои комплекси баррасишуда дар ҷадвали 24 оварда шудаанд.

Ҷадвали 24. Параметрҳои моделии комплексҳои Mn(IV) дар системаи $\text{Mn(IV)}-\text{Mn(II)}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ҳангоми қувваи ионии маҳлул $1,0$; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ва $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, ҳарорати $298,15 \text{ K}$

Таркиби комплексҳо	Дар. макс. ташк. (α , %)	pH	Логарифмаи константаи ҳосилшавӣ
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$	29,90	3,0	$4,88 \pm 0,02$
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$	98,30	5,0	$2,08 \pm 0,01$
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$	100,00	7,5	$13,58 \pm 0,1$

Барои шакли оксидшудаи мангани дувалента низ чунин маълумот дарёфт карда шудааст. Диаграммаи тақсими пайвастҳои комплексӣ аз pH дар расми 29 оварда шудааст.

Расми 29. – Вобастагии дарачаи ҷамъшавии комплекси Mn(II) , ҳангоми қувваи ионии маҳлул $1,0$; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л ва ҳарорати $298,15 \text{ K}$.
 1 - $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$;
 2 - $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$;
 3 - $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$;
 4 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$



“Тавре аз диаграммаи тақсимшавии комплекси Mn(II) дида мешавад, қачхатаи 1 ба комплекси солватии таркиби $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$ мансуб аст. Он пас аз $\text{pH } 2,0$ вучуд дорад ва мунтазам то pH тақрибан $6,0$

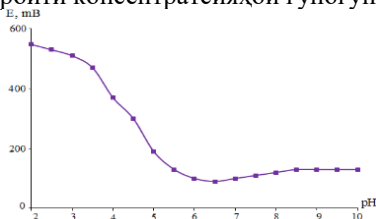
коҳиш меёбад. Вобастагӣ ба мисли заррачаи комплекси $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+}$ аст. Ба пайвасти комплекси атсетатӣ $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$ қачхатаи 2 мувофиқат буда, дараҷаи максималии ҷамъшавии он ба 53,8 % баробар аст, ки дар ҳудуди pH 3,0 рост меояд. Ин пайвасти комплексӣ нисбат ба ҳамаи зарраҳои дигари Mn(II) устувории камтаринро доро мебошад. Қачхатаи 3 ба комплекси таркибаш $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$ тааллуқ дорад, ки миқдори максималии он дар pH=6,5 буда, 30,65 % ташкил мекунад. Он нисбат ба пайвасти қаблӣ устувортар аст. Комплекси 3 таркибаш $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ устувории калонтарин ($\lg\beta=13,58\pm0,1$) дошта, дараҷаи максималии ҷамъшавии он дар pH=7,5 ба 100 % баробар аст. Раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди аз 2,0 ва аз 10 бештар, яъне дар ҳудуди зиёд (8 воҳиди pH) ба амал меояд. Маълумотҳои зерин имкон медиҳанд, ки комплекси охирин ҳангоми истифодаи амалӣ бо ҳарҷоти камтарин ба даст оварда шавад” [7].

Ҷадвали 25. Параметрҳои моделии комплексҳои Mn(II) дар системаи Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH, ҳангоми қувваи ионии маҳлул 1,0; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1\cdot10^{-4}$ ва $\text{C}_{\text{HAc}} = 1\cdot10^{-3}$ мол/л, ҳарорати 298,15 К

Таркиби комплексҳо	Дар. макс. ташк. (α , %)	pH	Логарифмаи константаи ҳосилшавӣ
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$	53,80	3,0	$2,56\pm0,04$
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$	30,65	6,5	$3,48\pm0,04$
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$	100,00	8,5	$13,58\pm0,01$

Системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O

Барои коркарди модели равандҳои ҳосилшавии комплексҳои оҳани(II)-оҳани(III) дар ҳолати мавҷудияти кобалти(II) дар маҳлули таҷрибавӣ ва ҳарорати 298,15 К қувваи ионии он 1,0 мол/л бо ёрии усули потенциали оксидонӣ қачхатаҳои таҷрибавии вобастагии КЭХ (E , mV)-и система аз pH (рас. 30), нишондиҳандаҳои консентратсияи оҳани шакли оксидшуда ($\text{pC}_{\text{Fe(III)}}$) (рас. 31), шакли барқароршуда ($\text{pC}_{\text{Fe(II)}}$) (рас. 32), кобалти дувалента ($\text{pC}_{\text{Co(II)}}$) (рас. 33) ва лиганди-глутсин ($\text{pC}_{\text{глутсин}}$) (рас. 34) шароити консентратсияҳои гуногуни компонентҳо муайян гашт.

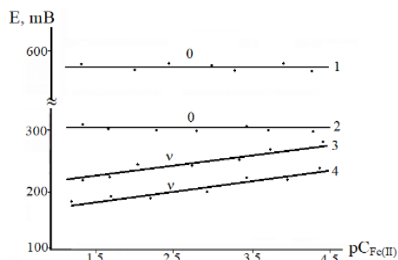
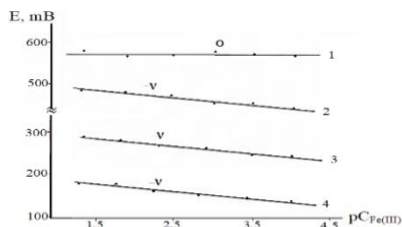


Расми 30. – Вобастагии КЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз pH дар ҳарорати 298,2 К қувваи ионии маҳлул 1,0, $\text{C}_{\text{Fe(II)}} = \text{C}_{\text{Fe(III)}} = \text{C}_{\text{Co(II)}} = 1\cdot10^{-3}$ ва $\text{C}_{\text{Gly}} = 1\cdot10^{-2}$ мол/л

“Ин расм нишон медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди pH зиёд аз 0,5 то 10 ба амал меояд. КЭХ система зина бо зина кам

шуда, комплексҳои таркибашон гуногун ҳосил мешаванд. Муайян гаштааст, ки дар вақти иштирок надоштани кобалт дар комплексҳосилшавӣ раванд дар қиматҳои баланди pH ба вуҷуд меояд (рас. 31, қачхат. 1), пастшавии ҚЭХ (ҳосилшавии комплексҳои Fe(III)) то қиматҳои 100 mV мушоҳида мешавад. Вақти иштироки кобалт (рас. 31, қачхат. 2) комплексҳосилшавии раванд дар қиматҳои пастии pH ва ҚЭХ мушоҳида мегардад. Ҳастии комплексҳо нисбат ба се- ва дувалентии оҳан аз тангенсӣ кунҷи қачхатаҳои вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Fe(III)}$ (рас. 31) ва $pC_{Fe(II)}$ (рас. 32) муайян мешаванд. Чӣ тавре, ки аз расми овардашуда маълум мегардад, дар $pH=2,0$ ҳудуди ростхаттаҳо ба 0 баробар мебошанд, яъне ҳосилшавии комплексҳо дар система чӣ надорад. Бо афзудани pH ҳудудҳои вобастагии таҷрибавӣ ба v баробар мешаванд. Ин ҳосилшудани комплексҳои моноядроии Fe(III) дар қиматҳои pH-ҳои санҷида шаҳодат медиҳад. Инак, ҳудудҳои муайяншуда ба 0 ва v баробаранд. Онҳо барои тартиб додани моделҳои равандҳои комплексҳосилшавӣ истифода мешаванд” [6].

Расми 31. – Вобастагии ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз $pC_{Fe(III)}$ хангоми 298,2 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Вобастагӣҳо тааллуқ доранд ба pH: 1 - 2,0; 2 - 4,0; 3 - 6,0; 4 - 8,0

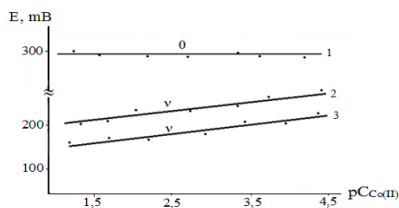


Расми 32. – Вобастагӣҳои ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)- Gly-H₂O аз $pC_{Fe(II)}$ хангоми 298,2 К, қувваи ионии маҳлул 0,25, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Вобастагӣҳо тааллуқ доранд ба pH: 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0. 4 - 9,0

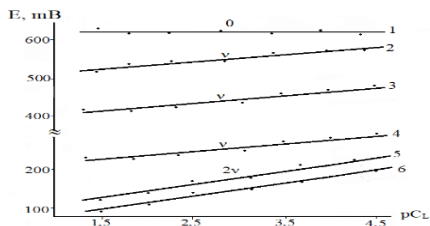
Ҳудудҳои вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Fe(II)}$ дар pH аз 0,5 то 4,5 ба 0 баробаранд. Ин шаҳодати он мебошад, ки дар ҳудуди зерини pH комплексҳосилшавии Fe(II) вуҷуд надорад. Бо зиёд гаштани ҳудуд то қимати v , мувофиқи назарияи тариқии потенциали оксидонӣ, комплексҳои моноядроии Fe(II) ҳосил мешавад.

Барои муайяни кардани миқдори атомҳои кобалт дар комплекс таҳлили ҳудудҳои вобастагии ҚЭХ аз $pC_{Co(II)}$ (рас. 33) лозим аст. Дар ҳудуди pH аз 4,5 то 9,0 ҳудудҳо баробар аст ба v , ин бошад дар бораи ҳосилшавии комплексҳо бо як атоми кобалт шаҳодат медиҳад.

Расми 33. – Вобастагиҳои ҚЭХ-и системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O аз C_{Co(II)} ҳангоми 298,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л. Вобастагиҳо тааллуқ доранд ба pH: 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0; 4 - 9,0



Таҳлили ҳудудҳои вобастагии ҚЭХ аз pC_{HGly} муайян намудани микдори лигандҳои координатсияшударо бо атомҳои металлҳо имконият дод (рас. 34). Дар муҳити бештари кислотагӣ раванди комплексҳосилшавӣ вучуд надорад, аз ин хотир ҳудуди ростиҳатҳо ба 0 баробаранд.



Расми 34. – Вобастагии ҚЭХ аз pC_{HGly} дар ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25; C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л. Вобастагиҳо тааллуқ доранд ба pH: 1-2,0; 2-5,0; 3-6,0; 4-7,0; 5-8,0; 6-9,5

Ҳудудҳои ҳамаи вобастагиҳои таҷрибавии ҚЭХ система аз параметрҳои консентратсионӣ барои тартиб додани модели риёзии мувозинатҳои химиявӣ, ки дар система вучуд доранд, истифода гаштаанд (ҷадв. 26). Модел аз сутунчаи намудҳои вобастагиҳо бо киматҳои ҳудудҳо иборат аст. Баъд аз ин дар асоси ин модел модели химиявии система тартиб дода мешавад (ҷадв. 27). Модели химиявӣ ҳам матриса мебошад, он аз сутунчаҳои ҳамаи зарраҳои базисӣ иборат буда, барои осон гаштани барномасозӣ бо ҳарфҳои алоҳида ишора мешаванд. Боз як сутунча барои рақамҳои тартибии вариантҳои зарраҳои базисӣ, як сутунчаи дигар барои таркиби комплексҳои ҳосилшуда лозиманд. Модел бояд аз ҳамаи зарраҳои базисии системае, байни яқдигар боҳамтаъсиркунӣ доранд, иборат бошад. Ғайр аз ин, ба вучуд омадани бандҳои донору-аксепторӣ банди заифи гидрогениро ба назар гирифта бошад. Бо аминокислотаҳо, аз он ҷумла бо глитсин, комплексҳои хелатӣ ҳосил мешаванд.

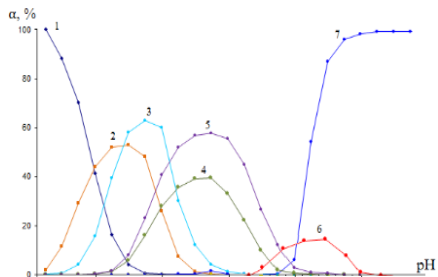
Ҷадвали 26. Матритсаи риёзии системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии маҳлул 1,0, C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1·10⁻³ ва C_{HGly}=1·10⁻² мол/л

Ҳудудҳои вобастагии ҚЭХ аз параметрҳои консентратсионӣ					Таркиби комплексҳо
pH	pC _{Fe³⁺}	pC _{Fe²⁺}	pC _{Co²⁺}	pC _{HGly}	
-v	-v	-	-	v	[FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺
-v	-v	-	-	v	[FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺
-2v	-v	-	v	v	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺
-2v	-v	v	v	v	[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺
-v	-	v	-	v	[FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺
-v	-	v	-	2v	[Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰

Модели тартибдодашуда нишон медиҳад, ки дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O дар шароити таҷрибаҳои гузаронида ҳамагӣ 6 комплекс ҳосил мешаванд: [FeHGly(H₂O)₅]³⁺; [FeHGlyOH(H₂O)₄]²⁺; [Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺; [Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺; [FeGly(H₂O)₅]⁺; [Fe(Gly)₂(H₂O)₄]⁰.

Расми 35. – Диаграммаи тақсимшавии комплексҳо, дар T=298,15 К, I=0,25;

$C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=C_{\text{Co(II)}}=1 \cdot 10^{-3}$ ва
 $C_{\text{HGly}}=1 \cdot 10^{-2}$ мол./л. 1-[Fe(H₂O)₆]³⁺;
 2-[FeHGly(H₂O)₅]³⁺;
 3-[FeHGlyOH(H₂O)₄]²⁺;
 4-[Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺;
 5-[Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺;
 6-[FeGly(H₂O)₅]⁺; 7-[Fe(Gly)₂(H₂O)₄]⁰.



Оҳан дар мавҷудияти кобалт дар системаи омӯхташаванда танҳо комплексҳои ҳолати севалента ҳосил мекунад. Таркиби онҳо чунин мебошанд: [Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺ ва (комплексҳои гидросиглисинати гетероядрӣ) [Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺. Зарраҳои комплекси гетероядрӣ дар киматҳои пасти pH ҳосил мешаванд, яъне ҳудуди ҳосилшавии онҳо ба тарафи бештар кислотагӣ майл мекунад.

Моделҳои химиявӣ як бартарӣ доранд, дар асоси онҳо тартиб додани барномаҳои компютерие, ки бо ёрии онҳо зуд параметрҳои термодинамикӣ ва моделӣ (константаҳои ҳосилшавии комплексҳо, дараҷаи максималии ҷаъмшавӣ ва ҳудуди афзалияти комплексҳо ва ҳама гуна тасвири графикаро) ҳисоб кардан мумкин аст.

Механизмҳои ташаккули комплекси дар системаи омӯхташуда дар ҷадв. 27 оварда шудааст.

Ҷадвали 27. Механизмҳои ҳосил шудани комплексҳои оҳани(II), (III) ва кобалти(II) бо глицин (Gly) дар системаи Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O ҳангоми T=298,15 К, қувваи ионии маҳлул 0,25; $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=C_{\text{Co(II)}}=1 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{\text{HGly}}=1 \cdot 10^{-2}$ мол./л

Механизмҳои имконпазири ҳосилшавии комплексҳои оҳани(II), (III) ва кобалти(II) бо глицин (Gly)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{HGly}]^{\pm} \leftrightarrow [\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{HGly}]^{\pm} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{HGly}]^{\pm} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+} + \text{H}_2\text{O}$

Идомаи ҷадвали 27.
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{HGly}]^{\pm} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$[\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + [\text{Gly}]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + \text{H}_2\text{O}$

Мувофиқи назарияи усули потенциали оксидонӣ, агар кисмҳои алоҳидаи муодилаҳои ростиҳатҳои таҷрибавиро ҷаъмбаст намоем, муодилаи умумии потенциали оксидониро ба даст овардан мумкин аст. Ин муодила ҳамаи константаҳои ҳосилшавии комплексҳо ва консентратсияҳои мувожинатии металлҳоро дар бар мегирад (баробар. 1).

$$\varphi = \varphi^0 + \nu / e \lg C_O / C_r + \nu / e \lg \sum_{i=1}^q \sum_{j=0}^p \sum_{k=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{m=0}^k q p \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} / e \lg \sum_{i=0}^q \sum_{j=1}^p \sum_{k=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{m=0}^k p q \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} \quad (1)$$

Таҳқиқи фаъолияти физиологӣи комплексҳо дар донаи гандуми навъи «Сафедак»

Пайвастиҳои комплекси руҳ дар хоҷагиҳои аграрӣ ҳамчун стимуляторҳои растаниҳо васеъ истифода мешаванд. Онҳо ҳамчун микроэлементи мебошанд ва имунитети растаниҳоро нисбат ба ҳаргуна касалиҳои баланд мекунад, ба шароити иқлимӣ муҳит мутобикат менамоянд, ҳосилнокиро баланд намуда, сифати маҳсулотро беҳтар мегардонанд.

Дар адабиётҳои мавҷуда масъалаҳои муҳлат, консентратсия, тарзи истифодабарии микроэлементиҳо дар истеҳсоли гандум маълумоти лозима қиёс нест. Технологияи истеҳсоли гандум дар Тоҷикистон ба дараҷаи баланд расида бошад ҳам, яке аз камбудии омилҳои манфии таъсиррасон, паст шудани дараҷаи ҳосили гандум ва сифати он мебошад. Масалан, даҳсолаҳои охир дар мамлакатҳои пешрафта тарзи нави тар намудани донаҳои гандум пеш аз кишт бо пайвастиҳои гуногуни биофаъл истифода мешавад. Ин тарзи муосир микдори муътадили равшанӣ, гармӣ, ҳаво ва обии растаниҳоро беҳтар менамояд.

Барои баланд бардоштани сифати маҳсулот ва микдори ҳосил энергияи руйишро зиёд намудан зарур аст. Дар шароити лабораторӣ таъсири комплексҳои руҳ бо лигандҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъл, аминокислотаи серин ба энергияи сабзии донаи гандум, инкишофи дарозии растани ва решаҳои таҳқиқ шуданд. Қаблан консентратсияҳои оптималии комплекс барои пеш аз кишт тар намудани донаи гандуми навъи «Сафедак» муайян гардид.

Пеш аз таҷрибаҳои донаи тозакардашудаи гандумро дар муддати 3,0-3,5 соат дар маҳлули обии пайвасти координатсионии руҳ бо серин консентратсияш 0,001; 0,005; 0,01 % тар намудем. Донаи гандуми варианти назоратӣ дар оби муқаттар, варианти прототипӣ - маҳлули 0,002 %

агrostимулятор (кислотаи лиму) ва варианти таҷрибавӣ дар маҳлули пайвасти комплекси руҳ бо серин тар шудаанд. Энергияи сабзиш пас аз як шабонарӯз, рӯйиш пас аз 2 шабонарӯзи дигар ҳисоб гардида, натиҷаҳо дар ҷадвали 28 оварда шудаанд.

Аз ҷадвали 28 маълум мешавад, ки таъсири мусбати зиёдтар аз тарафи маҳлули пайвасти комплекси руҳ бо серин концентратсияш 0,01 % $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ амалӣ гаштааст. Фарқият аз варианти назоратӣ энергияи афзоиши 23,50 % ва рӯйиш – 19,00 %. Вариантҳои боқимонда аз назоратӣ кам фарқ мекунанд. Дар ҳамаи дигар вариантҳои, ки комплекси руҳ истифода шудааст, қимати энергияи афзоиш ва рӯйиш аз варианти назоратӣ хеле зиёд мебошад.

Ҷадвали 28. Таъсири концентратсияи комплекси руҳ бо серин $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ба энергияи афзоиш ва рӯйиши донҳои гандуми навъи «Сафедак»

Вариантҳо, концентратсияи пайвастиҳо, %	Нишондод	Такроршавӣ				Қиматҳои миёна	
		1	2	3	4	М	±
Назоратӣ (оби муқаттар)	Энергияи афзоиш	51,0	53,0	53,0	55,0	53,00	-
	Энергияи рӯйиш	72,0	74,0	75,0	73,0	73,50	-
Кислотаи лиму, 0,002	Энергияи афзоиш	65,0	67,0	65,0	68,0	66,25	13,25
	Энергияи рӯйиш	83,0	85,0	84,0	83,0	83,75	10,75
Комплекси руҳ бо серин, 0,001	Энергияи афзоиш	64,0	70,0	66,0	71,0	67,75	14,75
	Энергияи рӯйиш	81,0	80,0	82,0	80,0	80,75	7,25
Комплекси руҳ бо серин, 0,005	Энергияи афзоиш	64,0	62,0	63,0	62,0	62,75	9,75
	Энергияи рӯйиш	81,0	79,0	80,0	81,0	80,25	6,75
Комплекси руҳ бо серин, 0,01	Энергияи афзоиш	73,0	74,0	81,0	78,0	76,50	23,50
	Энергияи рӯйиш	93,0	91,0	92,0	94,0	92,50	19,00

ХУЛОСАҲО

1. Бори аввал бо усули титронии рН-метрӣ ҳосияти протолитариин электролитии гурӯҳҳои карбоксилӣ ва аминии аминокислотаҳои серин, систеин дар ҳароратҳои гуногун (298,15; 308,15; 318,15; 328,15 ва 338,15 К) ва қувваҳои ионии маҳлулҳои қори гуногун (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л) таҳқиқ гардид. Қиматҳои константаҳои диссоциатсияи аминокислотаҳои номбурда дар ду зина $pK_1(COOH)$, $pK_2(-NH_3^+)$ ва се концентратсияҳо 0,01; 0,02 ва 0,03 мол/л ёфта шуд. Диаграммаҳои тақсимшавии шаклҳои катионӣ, свиттер-ионӣ ва анионии онҳо дар ҳароратҳои гуногун ва қувваҳои ионии омӯхташуда, қонуниятҳои таъсири параметрҳои номбаршуда, муайян гардид. Муодилаҳои риёзии ин

вобастагиро, зарибҳои онҳо муайян гашт ва нишон дода шудааст, ки саҳеҳияти натиҷаҳои таҷрибавӣ баланд буда, $97,60 \div 99,50$ % -ро ташкил мекунанд [1-M], [15-M], [16-M], [19-M], [25-M], [25-M], [32-M], [33-M], [35-M], [38-M], [39-M].

- Қонуниятҳои равандроҳои комплексошудаи дар системаи $\text{Zn(II)-Serin-H}_2\text{O}$ бо усули титронии потенциометрӣ дар ҳароратҳои 278,15; 288,15; 298,15; 308,15 ва 318,15 К таҳқиқ гашта, натиҷаҳо ҳосил шудани чунин пайвастроҳои комплексо $[\text{Zn(HSer)(H}_2\text{O)}_3]^{2+}$; $[\text{Zn(HSer)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^{2+}$ $[\text{Zn(Ser)(H}_2\text{O)}_3]^+$; $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^0$; $[\text{Zn(Ser)(OH)(H}_2\text{O)}_2]^0$ таъид намуданд. Устувории ин пайвастроҳо бо усули Беррум ҳисоб гардид. Комплексоҳои яқум ва сеюм ноустувор мебошанд. Аз ин хотир, бо зиёд гаштани ҳарорат ба 20 – 30 воҳид ин пайвастроҳо ба вучуд намеоянд. Ҳамагӣ се комплексе, ки лигандашон аниони серин мебошад, ҳосил мешаванд [1-M], [9-M], [21-M], [26-M].
- Қонуниятҳои таъсири ҳарорат ва қувваи ионӣ ба раванди комплексошудаи, тақиб ва устувории комплексо дар системаи $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ бо усули pH-метрӣ таҳқиқ гашт. Исбот шуд, ки дар ин система комплексоҳои $[\text{Ag(HMet)}_2]^+$; $[\text{Ag(Met)(H}_2\text{O)}]^0$; $[\text{Ag(Met)}_2]^-$ ҳосил мешаванд, қиматҳои константаи ҳосилшавии онҳо бо усули Беррум муайян гаштааст. Аввалин маротиба функцияҳои термодинамикии раванди комплексошудаи нукреа(I) бо метионин дар фосилаи ҳароратии гуногун (298,15 - 338,15 К) ҳисоб карда шуда, нишон дода шуд, ки равандҳо дар ҳамаи марҳилаҳо худбахудгузаранда ва экзотермӣ мебошанд. Исбот карда шуд, ки боло рафтани ҳарорат константаҳои устувории комплексоҳо мувофиқи қонуниятҳои термодинамикаи химиявӣ хоҳиш медиҳад [1-M], [8-M], [11-M], [14-M], [29-M], [38-M].
- Бори аввал равандроҳои комплексошудаи дар системаҳои Mn(IV)-Mn(II) дар муҳити спирти этили маҳлули кислотаи атсетат ва $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ дар ҳароратҳои 298,15; 308,15 К ва қувваи ионии маҳлули қорӣ 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мол/л бо тариқи потенциали оксидонии Кларк-Николский дар ҳудуди pH аз 0,5 то 12,0 омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки дар системаҳои мазкур комплексоҳои гомо, гетероядроиву гетеровалентӣ бо таркиб ва устувории гуногун ҳосил мешавад. Таъсиҳо барои қоркарди шароити оптималии синтези комплексо дар намуди саҳт дода шудааст [2-M], [3-M], [4-M], [5-M], [6-M], [7-M], [10-M], [14-M], [17-M], [18-M], [20-M], [22-M], [23-M], [24-M], [27-M], [28-M], [30-M], [34-M], [39-M].
- Ҳамаи параметрҳои системаи мис-систеин низ дар маҳлули обӣ омӯхташуда механизми ҳосил шудани пайвастроҳои координатсионӣ дар асоси баланси материалӣ ва зарраҳои бо ҳам таъсиркунонда муайян шудааст [1-M], [19-M], [25-M], [29-M], [35-M], [37-M], [39-M].
- Аввалин маротиба қонуниятҳои тағйирёбии устувории пайвастроҳои координатсионии дар маҳлул ҳосилшуда дар силсилаи металлҳои интиқолий мавриди таҳқиқи муқоисавӣ қарор гирифт. Муқаррар гардид, ки константаҳои ҳосилшавии комплексоҳо мувофиқи силсилаи классикии

Ирвинг-Вилямс дар пайдарпаии $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Cu(II) > Zn(II)$ афзоиш меёбанд, ки ин бо камшавии радиуси ионӣ ва зиёд шудани энергияи устуворшавии майдони кристаллӣ вобаста мебошад. Исбот шуд, ки дар системаҳои моделӣ, аминокислотаҳои сулфурдор (систеин ва метионин) нисбат ба аминокислотаҳои оксигендор (глутинин ва серин) комплексҳои устувортар ҳосил мешаванд. Ин ҳолат ба хосияти полидентатии лигандҳо, инчунин қобилияти баланди координатсионии онҳо алоқаманд мебошад [2-M], [3-M], [4-M], [5-M], [7-M], [10-M], [14-M], [18-M], [20-M], [22-M], [23-M], [24-M], [27-M], [28-M], [30-M], [34-M], [39-M].

7. Дар шароити лабораторӣ, афзоиши сабзиши донаҳои гандуми навъи «Сафедак» ҳангоми нам кардан дар маҳлули 0,01 % комплекси руҳ бо серин $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ омӯхта шудааст. Муайян карда шуд, ки дар ин ҳолат энергияи афзоиш 23,50 % ва рӯйиш 19,0 % зиёд гашта, дарозии растанӣ ва решаҳо 28,8 ва 29,4 %, вазни решаҳо 40,0 % афзудаанд. Аз рӯйи натиҷаҳои бадастомада, комплекси ҳосилшуда барои баланд бардоштани сифати кишти донҳои гандум ҳамчун усули самараноки агротехнологӣ тавсия дода мешавад [1-M], [9-M], [21-M], [26-M].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот

1. Қиматҳои дақиқи константаҳои протолитӣ ва ҳосилшавии комплексҳо бо саҳеҳияти ниҳоят баланди омӯрӣ, ки дар ҳудудҳои васеи ҳарорат ва қувваи ионии маҳлулҳо ба даст омадаанд, ҳамчун маводи бозғитмоии истинодӣ барои дохил намудан ба пойгоҳҳои маълумоти химиявии ватанӣ ва байналмилалӣ тавсия карда мешаванд.

2. Тавсия дода мешавад, ки моделҳои сохташуда ва қонуниятҳои муайяншудаи комплексҳосилшавии биометаллҳои истифодашуда дар муҳитҳои обӣ ва спиртӣ ҳамчун роҳнамои методӣ барои коркарди шароити оптималии синтези маводҳои доруворӣ нави саҳт ва катализаторҳо истифода шаванд.

3. Натиҷаҳои назариявии кор оид ба хосиятҳои протолитӣ ва равандҳои ионизатсияи аминокислотаҳои серин, систеин ва метионин, инчунин моделҳои риёзӣ ва муодилаҳои регрессионии пешниҳодшуда, тавсия мешавад, ки ҳангоми навиштани монографияҳои илмӣ, китобҳои дарсӣ, дастурҳои методӣ ва хондани курсҳои махсус барои донишҷӯён, магистрантҳо ва докторантони PhD истифода шаванд.

4. Тавсия дода мешавад, ки истифодаи пайвасти комплекси ҳосилшудаи $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ҳамчун стимулятори самарабахши рушди растаниҳо дар раванди парвариши гандуми навъи «Сафедак» ҷорӣ карда шавад. Истифодаи мақсадноки ин биоконкомплекс барои баланд бардоштани вазни решаҳо ва энергияи афзоиши зироатҳо ҳамчун усули самараноки

агротехнологӣ ҷиҳати таъмини устувории растаниҳо ва баланд бардоштани ҳосилнокӣ тавсия мешавад.

5. Самти ояндадори таҳқиқот ин гузаронидани озмоишҳои васеи *in vitro* ва *in vivo* бо мақсади омӯзиши амиқи фаъолияти биологии комплексҳои ҳосилшудаи Mn(II), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) ва Ag(I), хусусан ҳосиятҳои зиддибактериявӣ зиддимикробии онҳо ва муайян намудани фаъолияти антиоксидантии онҳо дар системаҳои зинда ба шумор меравад.

6. Моделҳои риёзӣ ва муодилаҳои регрессионии пешниҳодшуда метавонанд ҳамчун абзори фундаменталӣ барои пешгӯии рафтори системаҳои мураккаби биологӣ ва технологӣ хизмат кунанд. Самти минбаъдаи рушд ин истифодаи ин моделҳо барои тарҳрезӣ ва синтези маводҳои нави дорои ҳосиятҳои пешакӣ барномарезишуда дар асоси таъсири мутақобилаи биометаллҳо бо дигар лигандҳои органикӣ ва полидентатӣ мебошад.

Рӯйхати адабиёт

1. Азизов, Т. А. Координационные соединения некоторых переходных металлов с биолигандами и их применение / Т. А. Азизов // - Ташкент: Фан, -2009. -184 с.
2. Наумов, В. И. Комплексные соединения / В.И. Наумов, Ж.В. Мацулевич, О.Н. Ковалева // – Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, - 2019. - 173 с.
3. 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.
4. Буков, Н. Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: дис. ... доктора химических наук: 02.00.01 / Буков Николай Николаевич. – Краснодар, - 2007. - 324 с.
5. Маджидов, И.А. Процессы образования координационных соединений серебра с метионином. И.А. Маджидов. Автор. дисс. кандидата наук. - Душанбе, -2023. -21 с.
6. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)- Fe(III) - глицин -Na(H)ClO₄ - H₂O на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.
7. Файзуллозода, Э.Ф. Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH / Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б.

Бобоназарзода, Ф. Мираминзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. -2025. -№ 2(70). -С. 96-103.

8. Исаева В. А. Термодинамические характеристики комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом и кислотно-основных равновесий лиганда в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом / В.А. Исаева, Г.И. Репкин, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология. – 2014. Том 57, № 3. С. 49-54.

ИНТИШОРОТ АЗ РҶӢИ МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ

Монографияҳо:

[1-М]. Раҳимова, М. Общие комплексообразующие свойства изолейцина и триптофана / М. Раҳимова, М.У. Бобоев, **Э.Ф. Файзуллоев**, К.Д. Суяров, У.Х. Бобоев. - Душанбе: -Сино. -2020. -108 с.

[2-М]. Раҳимова, М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка-Никольского / М. Раҳимова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Ҷ.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. -Душанбе: -«ЭР-граф». -2020. -312 с.

Мақолаҳо дар маҷаллаҳои илмӣ тақризшавандаи тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дигар маҷаллаҳои таҳассусии илмӣ пойгоҳи байналхалқӣ:

[3-М]. Rakhimova, M. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation / M. Rakhimova, T.M. Nurmatov, N.Z. Yusupov, M.A. Ismailova, **E. Faizullaev** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. -2013. -Vol. 58. -№ 6. -P. 719-723.

[4-М]. Раҳимова, М. Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот Модели процессов их образования / М. Раҳимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.А. Исмаилова. // Журнал неорганической химии. -2013. - Vol. 58. -№ 6. -P. 813-818.

[5-М]. **Файзуллоев, Э.Ф.** Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа / Э.Ф. Файзуллоев, М. Раҳимова, Ҷ.А. Давлатшоева, К.Ҷ. Суяров, М.У. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2014. -№ 1/4 (153). -С. 66-72.

[6-М]. Раҳимова, М.М. Гидроксильное смешанолигандное комплексообразование переходных металлов / М.М. Раҳимова, К. Ҷ. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исматов // Наука и инновация Таджикского национального университета. Серия естественных и экономических наук. - 2014. -№ 1. -С. 123-126.

[7-М]. Rahimova, M. Hidroxyl Complexation of Fe (III)-Fe(II)-Na(H)ClO₄-H₂O / M. Rahimova, J.A. Davlatshoeva, **E.F. Fayzulloev**, A.K. Ismatov // American Journal of Chemictry and Application. -2016. -3(3). -P. 13-18.

[8-M]. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра (I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.В. Кузин // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 1. -С. 200-207.

[9-M]. Рахимова, М. Процессы образования координационных соединений в системе Zn–триптофан–физиологический раствор / М. Рахимова, М.У. Бобоев, К.Ч. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, У.Х. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 2. -С. 226-238.

[10-M]. Rakhimova, M. Complex formation in the Fe(II)-Fe(III)-acrylamide-water System and chemical models / M. Rakhimova, **E. Faizulloev**, A. Mametova, N. Askalieva, H. Gafforova, A. Dzhumanazarova, G. Zhakypova and Z. Abdullaeva // Journal of coordination chemistry Published online: -2020. -PP. 2-10.

[11-M]. Самадов, А.С. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с некоторыми N- и N,N'-замещенными тиомочевинами в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, А.Г. Чередниченко, Г.З. Казиев, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.Ф. Степанова // Жур. неор. химии. -2022. -№ 10. -С. 1453-1458.

[12-M]. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)- Fe(III) - глицин -Na(H)ClO₄ - H₂O на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Ч.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.

[13-M]. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect of the Protolytic Properties of Some Alifatic Amino Acids / A.S.Samadov, J.Y.Khakimov, A.A. Stepnova, **E.F.Faizullozoda** and A.V.Kuzin // Russian Journal of PhyCysal Chemistry. -2025. -Vol. 99. -№ 4. -PP. 720-726.

[14-M]. Хакимзода, Ч.Н. Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицилати α- (β)- аланилат ионами в водных растворах / Ч.Н. Хакимзода, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Ч. Суяриён, **Э.Ф. Файзуллозода** // Известия Национальной академии наук ТаЧикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2025. -№ 2(199). -С. 127-132.

[15-M]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH / Э.Ф. Файзуллозода, Ч.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Бобоназарзода, Ф. Мираминзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. -2025. -№ 2(70). -С. 96-103.

[16-M]. Жоробекова, М.Б. Гетероядерные комплексы Fe^{II}, Fe^{III} и Mn^{II} с ацетат ионами / М.Б. Жоробекова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М. Рахимова, Ф. Мираминзода // Журнал физической химии. -2025. -Том 99. -№ 10. -С.1505-1512.

[17-М]. Самадов, А.С. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства некоторых алифатических аминокислот / А.С. Самадов, Қ.Н. Хакимов, А.Ф. Степнова, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.В. Кузин // Журнал физической химии. -2025. -Т. 99. -№ 5. -С. 732-739.

Нахустпатент ба ихтироот:

[18-М]. Малый патент № ТЈ 1357 РТ. Способ определения состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)-железа(III)-и констант их образования / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Қ.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ш.С. Эмомадова; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2201727. Дата подачи заявки 07.09.2022. Зарегистрировано 15.03.2023.

[19-М]. Малый патент ТЈ № 1465 РТ. Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.Б. Жоробекова, Қ.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2301855. Дата подачи заявки 05.07.2023. Зарегистрировано 19.02.2024.

Фишурдаҳои мақолаҳо дар маводди конференсияҳои илмӣ:

[20-М]. Yusupov, N.Z. Complication of iron (II) (III) in aqueous solutions of monobaCys organic acid, models of the processes / N.Z. Yusupov, **E.F. Faizullaev**, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O. Rakhimova // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). -Иваново. -2013. -С. 45-46.

[21-М]. Юсупов, Н.З. Комплексообразование железа (II) (III) в водных растворах одноосновных органических кислот, модели процессов / Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исмаев, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная. Химия жидкофазных систем». -Иваново. -2013. -С. 45.

[22-М]. **Faizullaev, E.F.** Salt composition for therapeutic baths with an extract of juniper berries and coordination compounds of iron. / E.F. Faizullaev, A. Ismatov, M. Boboev, E. Kudratulloev, B. Sultonov, S. Sobirov, N.Y. Shukurova, M.S. Tabarov. // Материалы XXVI Международная чугаевская конференция по координационной химии. -Суздаль, Иваново. - 2014. -С. 60-62.

[23-М]. **Файзуллоев, Э.Ф.** Таъсири қувваи ионӣ ба раванди комплексҳосилкунӣ дар маҳлул / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмоилова, А.С. Самадов, С.С.Комилов // Маводи конференсияи дуҷуми ҷумҳуриятӣ илмӣ-назаривӣ олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон». -Душанбе. -2016. -С. 200-202.

[24-М]. Давлатшоева, Қ.А. Процессы образования координационных соединений цинка и железа с аминокислотами / Қ.А.

Давлатшоева, М.У. Бобоев, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Л.В. Квятковская // Материалы XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». -Суздаль: -2018. -С. 53-54.

[25-М]. Rakhimova, M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / **E.F. Faizullaev**, M. Rakhimova, F. Miraminzoda // International conference on chemical biology and drug discovery. -Singapore: -2019. -P. 44.

[26-М]. Курбонбеков, Ч.С. Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта (II) в водно-ацетатной среде // Ч.С. Курбонбеков, Ш.С. Эмомадова, Ч.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.Б. Жоробекова // Материалы республиканская научно-практическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». -Душанбе: –Сино. -2020. -С. 24-27.

[27-М]. Рахимова, М. Исследование процессов комплексообразования в системе Cu(0)-Cu(II)-имидазол-вода / М. Рахимова, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Ч.А. Давлатшоева, Н.У. Кабутаршоева // Международный конгресс по химии гетероциклических соединений. -Сочи. -2021. -С. 378

[28-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Устойчивость смешаннолигандных, глицинатных гидрокс комплексов железа (II) при ионной силе раствора 0,75 моль/л. / Э.Ф. Файзуллозода, Г.Б. Эшова, Ч.А., Давлатшоева, М. Рахимова // Материалы XIII международной теплофизической школы «Теплофизика и информационные технологии». -Душанбе. -2022. -С. 145-150.

[29-М]. Рахимова М., Природная аминокислота-метионин и её комплексообразующая способность / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, И.А. МаЧидов, Ф. Мираминзода // Материалы X международная научно-практическая конференция на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». -Андижан: -2023. -С. 287-290.

[30-М]. Ҳакимов, Ч.Н. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳарорати 298 К дар маҳлули обӣ / Ч.Н. Ҳакимов, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.М. Нарзиқулзода, А.С. Самадов // Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. -2023. -С. 10-14.

[31-М]. Ҳакимов, Ч.Н. Системабандии хосияти кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои алифатии моноаминӣ ва монокарбоксилӣ дар ҳарорати 298,2 К / Ч.Н. Ҳакимов, М.К. Каримов, А.С. Самадов, **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. -2023. -С. 43-48.

[32-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Влияние ионной силы раствора на устойчивость гидроксоглицинатных комплексов Fe (II) и Fe(III) / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова, Г.Б. Эшова, Ч.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода // Сборник статей VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химий». -Душанбе. -2024. -С.

213-220.

[33-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Системабандии ҳосияти протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ / Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов, Ҷ.Н. Ҳақимов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. -Душанбе. -2024. -С. 76-82.

[34-М]. Нарзиқулзода, М.М. Омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳароратҳои 278,2-288,2 К дар маҳлули обӣ / М.М. Нарзиқулзода, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.С. Самадов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. - Душанбе. -2024. -С. 113-119.

[35-М]. Каримов, М. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии мис(II) бо глитсин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, Самадов А.С., **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. -Душанбе. -2025. -С. 130-134.

[36-М]. Нарзиқулзода, М.М. Раванди протолитӣ дар баъзе аминокислотаҳои ароматӣ / М.М. Нарзиқулзода, Ҷ.Н. Ҳақимзода, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.С. Самадов // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. -Душанбе. -2025. -С.185-189

[37-М]. Каримов, М. Ҳосияти кислотагӣ - асосии серин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, А.С. Самадов, **Э.Ф. Файзуллозода** // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникӣ”. - Душанбе. -2025. -С. 182-185.

[38-М]. Самадов, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства серебра(I) и их протолитических свойств / А.С. Самадов, Д.Н. Ҳақимзода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, **Э.Ф. Файзуллозода** // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. -Душанбе. -2025. -С. 16-19.

[39-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Процесс комплексообразования в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. - Душанбе. -2025. -С. 167-173.

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК: 547+546.3+544.3+544.47

На правах рукописи



ФАЙЗУЛЛОЗОДА ЭРКИН ФАТХУЛЛО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ПРОЦЕССОВ ИХ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С d – ПЕРЕХОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальностям
1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия

Душанбе – 2026

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Координационные соединения» кафедры физической и коллоидной химии химического факультета и научно-исследовательской лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. профессора Х.М. Якубова Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Научный консультант:	Рахимова Мубаширхон , доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета
Официальные оппоненты:	Исозода Диловаршох Тарик , доктор технических наук, доцент, ректор энергетического института Таджикистана Абдуллаев Шахобидин Хасанбоевич , доктор химических наук, профессор кафедры химии Андижанского государственного университета Республики Узбекистан Эшов Бахтиёр Бадалович , доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией материаловедения Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана
Ведущая организация:	Таджикский технический университет им академика Мухаммада Сайфитдиновича Осими

Защита состоится «03» декабря 2026 года, в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-136 при Таджикском национальном университете.

Адрес: 734025, г.Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главное здание, зал диссертационного совета, второй этаж, **E-mail:** Tojiddin_8989@mail.ru, **тел.:** (+992) 918157026, **факс:** (992-372) 217711.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета www.tnu.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бобокалонов Т.Б.

Введение

Актуальность темы исследования. Известно, что переходные металлы Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Ag являются жизненно важными микроэлементами и присутствуют в живых организмах в виде различных комплексных соединений. Координационные соединения этих элементов, особенно с аминокислотами, обладают высокой физиологической и биологической активностью. Участвуя в различных физиологических процессах, они влияют в качестве катализаторов на равновесное состояние и скорость реакций. «С использованием координационных соединений осуществляются обезвреживание вредных токсичных веществ, удаление шлаков, нерастворимых солей, а также нормализация деятельности нейро-, психо-, эндокринной и иммунной систем» [1]. В человеческом организме металлы-комплексобразователи и лиганды представлены в большом разнообразии. Они постоянно образуют различные комплексные соединения, обладающие специфическими биологическими и физиологическими свойствами. Как правило, такие комплексы содержат координационные связи, подобные металл-микроэлементу (одному, двум и более), полифункциональным группам лигандов и хелатной структуре, что обеспечивает их повышенную устойчивость. Упомянутые металлы служат биологическими моделями для исследования физических и химических свойств комплексов, стереохимии образующихся структур, конкурентного влияния присутствующих в системе лигандов во внутренней координационной сфере и оказывают специфическое воздействие. «Следует отметить, что они имеют важнейшее значение для биологических объектов при определении роли координации микроэлементов с лигандами. При нарушении их баланса возникают различные патологии. Изучение взаимодействия „металл-лиганд“ открывает возможности для создания новых лекарственных препаратов» [2]. «На основе координационных соединений металлов и указанных кислот, являющихся активными биологическими стимуляторами роста, представляется возможным получение противовоспалительных, ноотропных, сердечно-сосудистых и иммуномодулирующих средств, не оказывающих побочных эффектов. Кроме того, все эти соединения широко применяются в качестве стимуляторов роста в аграрной промышленности, а также в качестве биологически активных добавок к кормам животных и птицы» [3]. «Изучение процессов комплексообразования с различными лигандами, определение их устойчивости, состава и условий образования имеют важное теоретическое и практическое значение и относятся к приоритетным направлениям различных областей химической науки» [4].

Степень научной разработанности исследуемой проблемы. В научной литературе достаточно широко представлены исследования, посвященные процессам комплексообразования переходных металлов с

различными органическими лигандами. Авторы Сафармаадзода С.М., Мабаткадамова К.С., Содатдинова А.С., Муудинов Х.Г. и другие, исследуя системы медь(II) - серебро(I) с органическими лигандами в водных, неводных и водно-органических растворителях с применением различных физико-химических методов, определили устойчивость комплексов методами Ледена и Бьеррума. Голиков А.Н., Белеванцев В.И. и Ковалёва М.А. изучили комплексообразование серебра(I) с 18-краун-6 в бинарных смесях неводных растворителей, а также термодинамические параметры образования комплексов в водных растворах. Yuan-Gao Wu и Sawsan Salameh определили кристаллическую структуру комплексов меди(II) и серебра(I) с производными триазола, при этом было установлено образование димерных комплексов серебра. Qin Zhang и Li W. синтезировали и исследовали кристаллическую структуру комплексов меди(II) и серебра(I) с лигандами 1,3,4-тиадиазола, а также изучили электрохимические, флуоресцентные и магнитные свойства нового комплекса $[Ag(2,15')\text{-bipy})(C_{14}H_9O_3)] \cdot (C_{14}H_{10}O_3)$. Дж.Ф. Гессе исследовал процессы образования комплексов серебра(I) с глицинат-ионами в водно-органических растворителях. «Следует отметить, что проведённый анализ литературных источников по теме диссертационного исследования показал отсутствие систематических работ, посвящённых процессам комплексообразования серебра(I) с метионином. В 1977 году Поддимов В.П. опубликовал данные об образовании комплексов Ag(I) с глицином и метионином при ионной силе раствора 0,01 и 0,1 моль/л. Было установлено, что при концентрациях аминокислот $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ моль/л и ионов серебра(I) $-(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ моль/л образуются комплексы состава AgA и AgA_2 , а также рассчитаны константы их устойчивости. В литературе часто встречаются противоречивые данные, а также трудности, связанные с существующими методами определения концентраций основных частиц системы (лигандов, ионов серебра). Устойчивость координационных соединений ионов Ag(I), как правило, определялась при одной ионной силе и одной температуре. Сведения о термодинамических характеристиках процессов комплексообразования Ag(I) с метионином и об их использовании для предпосевной обработки семян пшеницы в литературе отсутствуют. Автор И.А. Маджидов проводил исследования по комплексообразованию серебра(I) с метионином в водных растворах при температуре 298,16 К и ионной силе 0,1 моль/л, изучал электропроводность координационных соединений, электролитические свойства комплексов серебра с метионином, а также проводил рентгенофазовый анализ полученных комплексов» [5]. Кроме того, М.У. Бобоев исследовал процессы комплексообразования цинка(II) с аминокислотами изолейцином и триптофаном при различных температурах потенциометрическим методом. В работах Г.Б. Эшовой представлены исследования комплексообразования

в системах железо(0) - железо(III) - глицин и железо(II) - железо(III) - глицин, в результате которых были определены константы комплексообразования, устойчивость и механизм их формирования. Однако, данные системы не были изучены в широком диапазоне условий, включая влияние температуры, ионной силы, протолитических свойств, условий комплексообразования и концентрационных факторов.

При обработке экспериментальных данных в ходе выполнения расчётных работ использовались современные методы и компьютерные программы, а для оценки достоверности полученных результатов применялась статистическая обработка. Результаты диссертационной работы обсуждены с использованием современных методов исследования состава и структуры комплексов, а также с позиций теории координации лигандов центральным атомом комплексообразователя.

Связь исследования с программами (проектами) и научными тематиками. Диссертационная работа выполнена на кафедре физико-коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета на основе приоритетных направлений научно-технических исследований в Республике Таджикистан на 2021-2025 годы, утвержденных Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26 сентября 2020 года № 503, а также подготовлена в рамках четвертой цели Национальной стратегии ускоренной индустриализации страны и выполнена в рамках заказных тем «Изучение физико-химических и физиологических свойств координационных соединений переходных металлов и природных объектов Республики Таджикистан» (государственный регистрационный номер 0116TJ00743) и «Изучение параметров моделирования координационных соединений переходных металлов и областей их применения» (государственный регистрационный номер 0122TJ1436).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель исследования: изучение протолитических свойств уксусной кислоты аминокислот: глицина, цистеина, серина и метионина как биологически активных лигандов и процессов их комплексообразования с переходными металлами: Mn(II, IV), Fe(II, III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) с применением методов окислительно-потенциометрического Кларка-Никольского, потенциометрического и pH-метрического анализа, а также построения физико-химических моделей комплексообразования, установления стехиометрического состава, констант устойчивости, расчетных параметров и характеристик образующихся соединений.

Задачи исследования:

– изучение процессов электролитической диссоциации аминокислот серина и цистеина при различных температурах (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 K) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10; 0,2; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л) с применением pH-метрического анализа с привлечением программных комплексов «Excel», «Sigma-Plot 10» и

«DeltaX». Вычисление констант ионизации исследуемых лигандов при заданных параметрах среды. Выведение математических зависимостей полученных величин от температурного режима и ионной силы фоновых растворов с расчетом эмпирических коэффициентов и погрешности измерений;

– исследование процессов комплексообразования гомо-, гетеровалентных и гетероядерных комплексов в системах Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH и Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O при температурах 298,15; 308,15 К и различных ионных силах рабочих растворов 0,10÷1,00 моль/л) методом окислительного потенциала определение состава комплексов, модельных и базисных параметров, установление регрессионных уравнений зависимости константы устойчивости (образования) комплексов от температуры, ионной силы рабочих растворов, их коэффициентов и точности проведенного эксперимента, а также моделирование химических равновесий;

– изучение процессов комплексообразования в системе Cu(II)-Cys-H₂O при различных температурах (308,15; 318,15; 328,15; 338,15 К) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10÷1,00 моль/л) рН-метрическим методом определение состава комплекса, модельных и базисных параметров, выявление регрессионных зависимостей констант устойчивости комплексных соединений от температурных параметров и ионной силы исследуемого раствора, расчет соответствующих коэффициентов, оценка погрешности эксперимента, а равно и математическое моделирование химических равновесий;

– исследование процессов комплексообразования в системе Zn(II)-Ser-H₂O при различных температурах (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10÷1,00 моль/л) рН-метрическим методом, определение состава комплекса, модельных и базисных параметров; определение регрессионных зависимостей для констант устойчивости комплексных соединений от температурных факторов и ионной силы анализируемого раствора, расчет их коэффициентов, а также оценка погрешности выполненного эксперимента, а также моделирование химических равновесий, проведение статистической обработки полученных данных с помощью прецизионных программ и новейших методов, обоснование достоверности экспериментов и расчетных результатов;

– изучение процессов комплексообразования в системе Ag(I)-Met-H₂O при различных температурах (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 К) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10÷1,00 моль/л) посредством рН-метрического метода, нахождение состава комплексных соединений, а также базовых и модельных характеристик, построение регрессионных зависимостей для констант стабильности комплексов от температурных условий, термодинамических функций и ионной силы

среды, вычисление их коэффициентов, анализ точности проведенных опытов с одновременным моделированием систем химического равновесия; – синтез комплекса $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_0$, его исследование физико-химическими методами и проведение лабораторных испытаний на семенах пшеницы сорта «Сафедак» с целью изучения влияния комплекса на всхожесть семян.

Объекты исследования. катион-анион-цвиттер-ионные формы кислот, системы $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$, $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$, $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$, $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$, а также пшеничные семена замоченные в растворе комплексе $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Предмет исследования: изучение процессов диссоциации уксусной кислоты и аминокислот (глицина, цистеина, серина, метионина), образование комплексов Mn(II) , Mn(IV) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Zn(II) , Ag(I) с указанными лигандами в интервале температур $278,15 \div 338,15$ К и ионных сил рабочих растворов $0,10 \div 1,00$ моль/л, определение закономерностей, состава, устойчивости, базисных и модельных параметров, механизма образования координационных соединений, физико-химических и биологических свойств.

Научная новизна:

– впервые метод рН-метрии в сочетании с программными пакетами «Excel», «Sigma-Plot 10» и «DeltaX» позволил исследовать особенности электролитической диссоциации таких аминокислот, как серин и цистеин, в условиях варьирования температурных режимов (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К) и в зависимости от ионной силы различных рабочих растворов (0,10; 0,2; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л). В указанных условиях определены значения констант диссоциации исследуемых лигандов. Установлены математические уравнения зависимости этих величин от температуры и ионной силы рабочих растворов, их коэффициенты и точность экспериментов;

– впервые методом окислительного потенциала исследованы процессы образования гомо-, гетеровалентных и гетероядерных комплексов в системах $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ при температурах 298,15; 308,15 К и различных ионных силах рабочих растворов (0,10 ÷ 1,00 моль/л). Определены состав комплексов, модельные и базисные параметры, установлены регрессионные уравнения зависимости константы устойчивости комплексов от температуры, ионной силы рабочих растворов, их коэффициенты, точность проведенного эксперимента и модель химических равновесий;

– впервые методом рН-метрии исследованы процессы комплексообразования в системе $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ при различных температурах и ионных силах раствора. Определены состав комплексов, модельные и базисные параметры, а также предложены регрессионные уравнения зависимости константы устойчивости комплексов от

температуры и ионной силы рабочего раствора, их коэффициенты, точность проведенного эксперимента и модель химических равновесий;

– впервые методом рН-метрии исследованы процессы комплексообразования в системе $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$ при различных температурах (278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 K) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10÷1,00 моль/л). Определены состав комплексов, модельные и базисные параметры, регрессионные уравнения зависимости константы устойчивости комплексов от температуры и ионной силы рабочего раствора, их коэффициенты, точность проведенного эксперимента и модель химических равновесий;

– впервые изучены процессы комплексообразования в системе $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ при различных температурах (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 K) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10÷1,00 моль/л) методом рН-метрии. Рассчитаны уравнения изотермы и изобары химических реакций, а также все термодинамические функции (энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса) для всех процессов комплексообразования ионов серебра(I) с метионином в водных растворах. Обоснован экзотермический характер протекающих процессов;

– впервые в твердом виде выделен комплекс (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 328,15 K), состав которого исследован физико-химическими методами. Проведены лабораторные испытания комплекса $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ на пшенице сорта «Сафедак» и изучено его влияние на всхожесть семян.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Впервые физико-химическими методами осуществлен синтез нового координационного комплекса $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, доказана его структура и определено его положительное влияние на всхожесть семян пшеницы сорта «Сафедак» в лабораторных условиях.

– С использованием метода статистической обработки экспериментальных данных установлены особенности химических равновесий и значения констант устойчивости комплексов в системе $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$ при различных условиях температуры и ионной силы.

– Механизмы образования гомо-, гетеровалентных и гетероядерных комплексов в многокомпонентных системах $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ обоснованы с использованием метода окислительно-восстановительного потенциала.

– Установлены основные модельные параметры и закономерности процессов комплексообразования с участием иона серебра и метионина в системе $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ в различных физико-химических условиях.

– рН-метрическим методом в широком интервале температур (278,15–318,15 К) и при различных ионных силах определены значения констант протолитической диссоциации аминокислот серина и цистеина, а также разработаны математические уравнения их зависимости, позволяющие прогнозировать равновесные процессы.

– Проанализированы регрессионные уравнения и физико-химические параметры, характеризующие процессы комплексообразования в системах $\text{Ag(I)}\text{--Met--H}_2\text{O}$ и $\text{Cu(II)}\text{--Cys--H}_2\text{O}$, а также путем математического моделирования доказана зависимость констант образования комплексов от термодинамических факторов.

Теоретическая и научно-практическая значимость исследования: Установление порядка и влияния рН среды, ионной силы раствора и температуры на образование ионизированных форм аминокислот, составление диаграмм распределения их катионных, цвиттер-ионных и анионных форм, исследование возможных механизмов комплексообразования в системах $\text{Mn(II)}\text{--Mn(IV)}\text{--CH}_3\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Fe(II)}\text{--Fe(III)}\text{--Co(II)}\text{--Gly--H}_2\text{O}$, $\text{Cu(II)}\text{--Cys--H}_2\text{O}$, $\text{Zn(II)}\text{--Ser--H}_2\text{O}$, $\text{Ag(I)}\text{--Met--H}_2\text{O}$, закономерностей изменения базисных и модельных параметров комплексов в зависимости от рН, температуры и ионной силы, составление диаграмм распределения образования комплексов, принципов моделирования реакций комплексообразования, механизма образования координационных соединений, а также определение физико-химических и биологических свойств полученных комплексов, составляющие теоретические основы данного исследования, вносят определенный вклад в развитие физической химии, а также неорганической и координационной химии.

Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Ag как жизненно важные металлы в сочетании с такими лигандами, как ацетат, глицин, цистеин, серин и метионин, проявляют свойства биостимуляторов. Их комплексные соединения обнаруживают еще более высокую биологическую и физиологическую активность. В связи с этим все изученные координационные соединения с лигандами ацетата, глицина, цистеина, серина и метионина могут найти применение в качестве лекарственных средств в фармакологии, косметологии, медицине, а также в аграрной промышленности. Ряд гетеровалентных и гетероядерных комплексных соединений может быть использован в качестве катализаторов экстремальных процессов (при очень высоких температурах и давлении).

Основы моделирования процессов комплексообразования, рассмотренные в работе в сочетании с предложенными алгоритмами и современным компьютерным обеспечением, могут найти применение в системах, содержащих металлы и лиганды различного состава. Некоторые модельные параметры комплексов используются для определения

оптимальных условий их синтеза. Все рассчитанные константы могут быть использованы в качестве справочных данных для термодинамических расчетов.

Степень достоверности результатов. Получение точных, прецизионных экспериментальных данных, их анализ с учетом обработки на основе современных специализированных компьютерных программ и математической статистики, их соответствие наиболее надежным и популярным источникам, соответствие указанным закономерностям, выводы работы с точки зрения полученных теоретических и экспериментальных результатов соответствуют точке зрения фундаментальных основ неорганической и физической химии. Одновременно с этим, обзор и обсуждение этих результатов на форумах, симпозиумах, конференциях республиканского и международного уровней, а также публикация материалов в специализированных научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, и других научных журналах данной области подтверждают и обосновывают достоверность полученных автором данных.

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 4. 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-физико-химических воздействий (глава III).

Личный вклад соискателя в исследование. Автор диссертации лично сформулировал цель и задачи исследования, проанализировал литературу по теме за последние 50 лет. Кроме того, он самостоятельно провёл все эксперименты, обработку и анализ данных, а также сделал общие выводы. Результаты экспериментальных исследований были представлены в виде статей (15 работы) в рецензируемых журналах, в том числе 8 статей в базе Scopus, а также тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Апробация и реализация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на: Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ, (Душанбе, 2008-2025); VI Нумановских чтениях, (Душанбе, 2009); Международной научной конференции "Координационные объединения и аспекты их применения", (Душанбе, 2009); Республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технологии», (Душанбе, 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, (Иваново, 2011, 2014); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства», (Душанбе, 2011); Республиканской конференции: "Перспективное развитие исследований в области химии и технологии гетеропереходов», (Душанбе, 2013); Всероссийской школы-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), (Иваново, 2013, 2014); Республиканской конференции на тему «Перспективы исследований в области химии глицерина: синтез новых биологически активных производных на основе аминокислот», (Душанбе, 2015); II Республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых и исследователей ТНУ «Таджикский национальный университет-Центр подготовки квалифицированных специалистов», (Душанбе, 2016); Республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых ТНУ «Школа миролюбия Лидера нации-руководство молодежи для настоящего и светлого будущего», (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа данных и материалов», (Душанбе, 2017); XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», (Суздаль, 2018); International conference on chemical biology and Drug discovery, (Сингапур, 2019); Республиканской научно-практической конференции на тему «Применение новейших технологий в обучении естественным наукам в средних общеобразовательных и высших учебных заведениях», (Душанбе, 2019); I-VII Международных научных конференций: "Вопросы физической и координационной химии», (Душанбе, 2011-2026); Республиканской научно-теоретической конференции «Проблемы современной химии с точки зрения природы и применения научно-производственных инноваций", (Дангара, 2019); Республиканской научно-теоретической конференции на тему "Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», (Душанбе, 2020); XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков. (Нижний Новгород, 2021); II Международной научно-практической конференции по теме «Современные

проблемы химии, их применение и перспективы», (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции с международным участием ученых «Актуальные проблемы химической и технологической науки», (Ташкент, 2021); Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений, (Сочи, 2021); Международной конференции "Перспективы развития исследования химии координационных соединений и их практическое применение", (Душанбе, 2022); XXV Всероссийской школе-конференции молодых учащихся "Дни науки в ИГХТУ", (Нижний Новгород, 2022); Республиканской конференции «Вклад современных методов анализа в развитие науки и производства», (Душанбе, 2022); XIII Международной теплофизической школе «Теплофизика и информационные технологии», (Душанбе, 2022); X Международной научно-практической конференции на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины», (Андижан, 2023); Международной научно-практической конференции «Интеграция теории, образования и науки с прикладной медициной», (ОшГУ, 2023); Международной научно-практической конференции «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», (Душанбе, 2023); III научно-практической конференции молодых ученых ТНУ, (Душанбе, 2023); Республиканской научно-практической конференции на тему «Текущее состояние и перспективы физико-химического анализа», (Душанбе, 2025).

Публикации по теме диссертации. На основе диссертационной работы опубликовано 39 научных материалов, в том числе: 2 научные монографии, 2 малых патента, 15 научных статей в рецензируемых журналах Высшей аттестационной комиссии при Президенте Республики Таджикистан, Российской Федерации и других журналах международного уровня, 19 статьи и тезисы докладов, представленных в материалах конференций различного уровня.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, 279 страниц компьютерного текста, 66 рисунков, 66 таблиц, общих выводы, рекомендации и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во **введении** аргументирована актуальность тематики, раскрыта её научная и практическая значимость, выделены генеральная цель и комплекс конкретных задач, а также отражена степень теоретической новизны и прикладной ценности работы.

Первая глава представляет собой литературно-аналитический обзор, отражающий протолитические особенности органических кислот. Систематизированы и подвергнуты критическому анализу опубликованные данные о процессах комплексообразования d-переходных элементов с аминокислотами, сферах задействия таких соединений, их физико-химических свойствах и константах устойчивости в водных и водно-

органических растворителях. Детально разобраны особенности связывания серебра(I) с органическими лигандами, свойства марганец- и железосодержащих комплексов, методические подходы к изучению их образования, а также закономерности влияния температуры и ионного окружения на термодинамику процессов.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части, где методом потенциометрического титрования в различных условиях изучены константы протолитических процессов органических кислот, в частности аминокислот: глицина, серина и цистеина.

В **третьей главе** приведены данные по рН-метрическим методам исследования процессов комплексообразования в системах Cu(II)–цистеин–вода, Zn(II)–серин–вода и Ag(I)–метионин–вода в различных условиях эксперимента и представлены графические зависимости.

В **четвертой главе** представлены данные, полученные методом окислительного потенциала проведенных комплексных экспериментальных исследований процессов комплексообразования в сложных окислительно-восстановительных системах Mn(IV)-Mn(II)-CH₃COOH-C₂H₅OH и Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O. С учетом влияния всех факторов об работы и проанализированы все значимые результаты.

Пятая глава диссертационного исследования носит прикладной характер. В ней приведены сведения об основах использованных методов исследования, а также результаты изучения влияния одного из комплексных соединений [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰ на рост и развитие зерен пшеницы сорта «Сафедак».

В заключительной части работы приводятся итоговые выводы, практические рекомендации по реализации полученных результатов, библиографический список и приложения.

В тексте диссертации используются следующие аббревиатуры и условные обозначения: Gly – глицин, Cys – цистеин, Ser – серин, Met – метионин, ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ПМР – протонный магнитный резонанс, ИК – инфракрасная спектроскопия, УФ – ультрафиолетовая спектроскопия, РСА – рентгеноструктурный анализ, РФА – рентгенофазовый анализ и ЭА – элементный анализ.

Определение протолитических констант аминокислот

Эксперименты по изучению растворов уксусной кислоты и аминокислот (глицин, цистеин, серин и метионин) проводились для определения констант протолитических процессов при постоянной ионной силе растворов (0,10 ÷ 1,00 моль/л) с участием HClO₄ (кислая среда) и NaClO₄ (щелочная среда) при температурах 278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К с использованием метода рН-метрического титрования. Равновесные результаты рассчитывались с помощью компьютерной программы «Excel». В качестве примера приведены

константы диссоциации аминокислоты серина ($C_3H_7NO_3$). Для построения кривых зависимости рН от объёма добавленного NaOH вначале аминокислота титровалась с помощью хлорной кислоты от рН 6,3 до сильно кислой среды. Затем, титрование повторялось, и при добавлении малых объёмов NaOH рН системы повышался до щелочной среды (рис. 1). Концентрация серина значительно влияет на положение зависимостей (кривые 1-3). С увеличением концентрации серина зависимость начинается быстрее, а кривая смещается в сторону меньших значений рН.

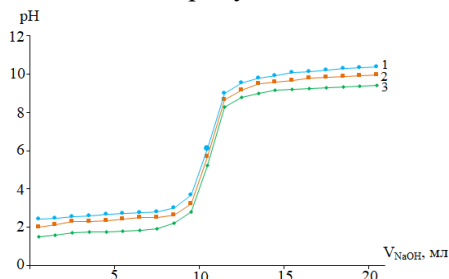


Рисунок 1. – Кривая титрования водного раствора серина при $T = 298,15$ К и $I = 0,2$ моль/л. Кривые соответствуют растворам с концентрацией, моль/л:
1 – $C_{Ser} = 1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $C_{Ser} = 1 \cdot 10^{-2}$;
3 – $C_{Ser} = 5 \cdot 10^{-2}$.

Применение программной среды «SigmaPlot-10» к обработке эмпирических данных позволило рассчитать константы диссоциации процессов протонирования серина при фиксированных температурных точках: 278,15; 288,15; 298,15; 308,15; 318,15 К (табл. 1). Результаты показывают, что повышение температуры снижает энергию активности базовых частиц системы и уменьшает значения констант K_1 и K_2 . В целом, причина уменьшения рК с увеличением температуры заключается в том, что хаотическое движение всех базовых частиц возрастает, а силы притяжения между ними уменьшаются.

Таблица 1. Значения констант диссоциации K_1 и K_2 серина при различных температурах

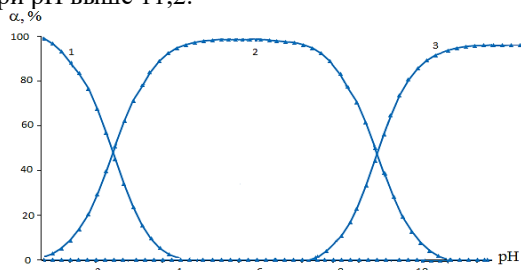
Температура, К	$pK_1(COOH)$	$pK_2(NH_3^+)$
278,15	$3,152 \pm 0,03$	$9,30 \pm 0,05$
288,15	$2,43 \pm 0,05$	$9,30 \pm 0,06$
298,15	$2,05 \pm 0,04$	$8,82 \pm 0,04$
308,15	$1,70 \pm 0,02$	$8,85 \pm 0,02$
318,15	-	$8,55 \pm 0,03$

Увеличение температуры в кислых и нейтральных средах ускоряет протолитический процесс и синтез катионных, цвиттер-ионных, а также анионных разновидностей лиганда, усиливая ионизацию слабых электролитов, в то время как в щелочной среде динамика этих реакций замедлена. Согласно диаграммам распределения, температурный нагрев способствует сдвигу кривых катионной (1) и цвиттер-ионной (2) форм в кислую зону при одновременном удлинении анионного контура (3).

Содержание цвиттер-ионной формы при 298,15 К и $\text{pH} \approx 7,5$ сокращается, а ее пик при температурном скачке смещается к значению $\text{pH} = 8,0$ (вариация порядка 0,5 единицы pH). Данное явление объясняется интенсификацией сил притяжения между базисными элементами в щелочном растворе. Распределительные зависимости для различных концентраций серина приведены на рисунке 3.

Молярные доли форм серина использованы для построения диаграммы их состояния (рис. 2). В сильнокислой среде до $\text{pH} = 2,15$ в растворе преобладает катионная форма, но цвиттер-ион уже присутствует. Его количество увеличивается до $\text{pH} 4,0-7,6$ и доходит 100 %. Для цвиттер-иона молярная доля почти постоянна до $\text{pH} \approx 7,3$. Количество нейтральных молекул серина при $\text{pH} > 7,6$ уменьшается, а анионная форма лиганда – возрастает, 100 % достигается при pH выше 11,2.

Рисунок 2. – Диаграмма распределения диссоциированных форм серина при 298,15 К, ионной силе раствора 0,2 и концентрации лиганда $C_{\text{HSer}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые относятся: 1-катион; 2-цвиттер-ион; 3-анион серина.



Рост температуры приводит к ускорению протолитических реакций, в частности формирования катионных, цвиттер-ионных и анионных разновидностей лиганда в кислых и нейтральных средах pH , возрастает (поскольку увеличивается степень ионизации всех слабых электролитов), тогда как в щелочной среде процесс диссоциации становится более продолжительным.

При повышении температуры наблюдается смещение кривой в сторону снижения при $\text{pH} = 8,0$; разница составляет 0,5 единицы pH . Это обусловлено тем, что в щелочной среде возрастают силы взаимодействия основных частиц. Последующие диаграммы распределения (рис. 3) были построены для различных концентраций серина. Экспериментальные данные показали, что с увеличением концентрации лиганда (серина) молярные доли его форм в растворе остаются неизменными, что свидетельствует об отсутствии влияния концентрации на данный процесс.

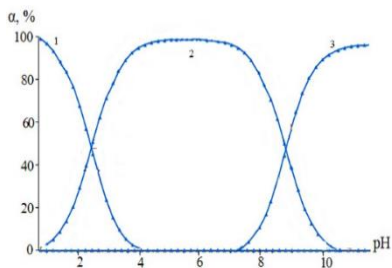
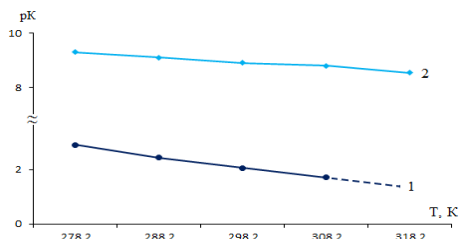


Рисунок 3. – Диаграмма распределения форм аминокислоты серина: катионная (кр. 1), цвиттер-ионная (кр. 2) и анионная (кр. 3) в зависимости от pH раствора при $T = 298,15\text{ K}$, $I = 0,2$ моль/л. Кривые соответствуют растворам с концентрацией лиганда, моль/л: а - $C_{\text{Ser}}=1\cdot 10^{-3}$; б - $C_{\text{Ser}}=1\cdot 10^{-2}$; в - $C_{\text{Ser}}=5\cdot 10^{-2}$.

4). Установлена зависимость pK_1 и pK_2 серина от температуры (рис.

Рисунок 4. – Зависимости pK_1 (карбоксильная группа) (кр. 1) и pK_2 (аминная группа) (кр. 2) серина от температуры.



Точность определенной зависимости составляет 0,9878, что соответствует 98,78 %. Для определения влияния ионной силы рабочих растворов на константы катионной, свиттер-ионной и анионной форм серина с помощью использованной компьютерной программы были рассчитаны значения pK (табл. 2).

Таблица 2. Значения pK_1 и pK_2 аминокислоты серина при различных ионных силах раствора

Ионная сила, моль/л	pK_1	pK_2
0,10	$2,06\pm 0,03$	$8,94\pm 0,01$
0,20	$2,17\pm 0,07$	$9,02\pm 0,03$
0,50	$2,26\pm 0,02$	$9,14\pm 0,07$
0,75	$2,41\pm 0,03$	$9,156\pm 0,02$
1,00	$2,52\pm 0,05$	$9,32\pm 0,03$

С увеличением ионной силы растворов в пределах $0,10 \div 1,00$ моль/л значения pK_1 и pK_2 серина возрастают, взаимное влияние базисных частиц системы усиливается, что влияет на процесс диссоциации. Используя pK серина для форм цвиттер-иона и аниона, была исследована молярная доля каждой из форм во всем интервале pH. Затем была построена диаграмма распределения форм катиона, цвиттер-иона и аниона серина в зависимости от ионной силы рабочего раствора (рис. 5).

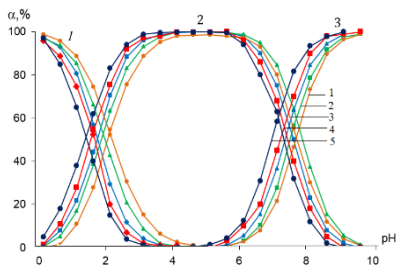
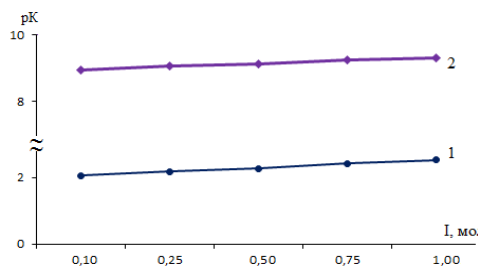


Рисунок 5. – Диаграмма распределения форм аминокислоты серина для: катиона (кр. 1), цвиттер-иона (кр. 2) и аниона (кр. 3) в зависимости от pH раствора при $T = 298,15$ К. Кривые соответствуют различным ионным силам рабочих растворов, моль/л: 1 - 0,10; 2 - 0,20; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00.

Из данной диаграммы следует, что кривые зависимости величин pK диссоциированных форм серина от ионной силы раствора смещаются справа налево (в сторону низких значений pH).

Рисунок 6. – Зависимости pK_1 (карбоксильная группа) (кр. 1) и pK_2 (аминная группа) (кр. 2) серина от ионной силы растворов.



Исследование протолитических свойств цистеина методом pH-метрического титрования

Протолитические свойства аминокислоты цистеина были детально изучены аналогично серину при пяти значениях ионной силы рабочих растворов (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л) и пяти температурах (298,15; 308,15; 318,15; 328,15; 338 К) методом pH-метрического титрования с использованием программного обеспечения «SigmaPlot-10» (табл. 3 и рис. 7).

Таблица 3. Значения pK_1 и pK_2 аминокислоты цистеин при различных температурах среды

Температура, К	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$
278,15	$2,156 \pm 0,07$	$8,42 \pm 0,02$
288,15	$2,10 \pm 0,04$	$8,154 \pm 0,04$
298,15	$1,86 \pm 0,06$	$8,06 \pm 0,04$
308,15	$1,80 \pm 0,07$	$7,98 \pm 0,03$
318,15	$1,68 \pm 0,03$	$7,80 \pm 0,05$

При повышении температуры наблюдается уменьшение значений pK_1 и pK_2 цистеина. Причина уменьшения pK при повышении температуры заключается в том, что сила и хаотическое движение всех частиц системы, особенно теплообмен, увеличиваются.

С учетом температурных факторов рассчитаны молярные доли всех форм диссоциации цистеина, на основе чего сформированы графики распределения (рис. 7). Выявлено, что при нагревании процессы образования катионной, цвиттер-ионной и анионной разновидностей указанной аминокислоты в нейтральных и кислых условиях сдвигаются в область пониженных значений рН. Диссоциация в щелочной среде требует большего времени протекания. Вследствие этого температурный подъем вызывает смещение первых двух кривых распределения — катионной (1) и цвиттер-ионной (2) — в кислую зону. Кривая анионной формы (3), напротив, удлиняется и расширяется.

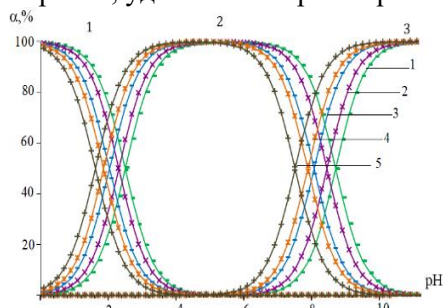
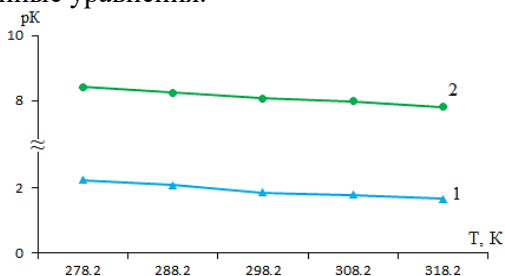


Рисунок 7. – Диаграмма распределения катионной (кр. 1), цвиттер-ионной (кр. 2) и анионной (кр. 3) формы цистеина в зависимости от рН раствора при ионной силе $I = 0,25$ моль/л. Кривые соответствуют температурам, К: 1–278,15; 2–288,15; 3–298,15; 4–308,15; 5–318,15

При температуре 298,15 К и рН 7,5 доля цвиттер-ионной формы лиганда цистеина уменьшается. С повышением температуры эта кривая смещается в рН = 7,0. Разница составляет 0,5 единицы рН, что объясняется увеличением сил притяжения базисных частиц в щелочной среде. Определены зависимости pK_1 и pK_2 от температуры (рис. 8), составлены их регрессионные уравнения.

Рисунок 8. – Зависимости pK_1 (карбоксильная группа) (кр. 1) и pK_2 (аминная группа) (кр. 2) цистеина от температуры.



Точность определенной зависимости составляет 0,9619, что соответствует 96,19 %. Для определения влияния ионной силы рабочих растворов на константы катионной, цвиттерионной и

анионной форм цистеина значения pK были определены с помощью компьютерной программы (табл. 4).

Таблица 4. Значения pK_1 и pK_2 аминокислоты цистеина при различных ионных силах раствора

Ионная сила, моль/л	pK_1	pK_2
0,10	$2,42 \pm 0,06$	$8,72 \pm 0,02$
0,2	$2,28 \pm 0,03$	$8,50 \pm 0,03$
0,50	$2,18 \pm 0,04$	$8,37 \pm 0,04$
0,75	$2,04 \pm 0,05$	$8,28 \pm 0,04$
1,00	$1,86 \pm 0,02$	$8,06 \pm 0,03$

Из таблицы 4 следует, что с увеличением ионной силы раствора в интервале $0,10 \div 1,00$ моль/л значения pK_1 и pK_2 цистеина уменьшаются, причины чего были изложены выше. Исходя из найденных значений pK для анионной и цвиттер-ионной форм цистеина, были рассчитаны мольные доли этих частиц во всем интервале pH . Кроме того, с учетом ионной силы рабочей среды была построена диаграмма распределения катионной, цвиттер-ионной и анионной разновидностей указанной аминокислоты. (рис. 9).

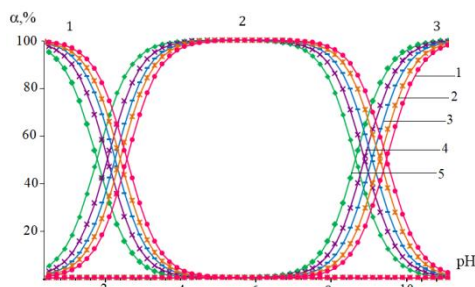
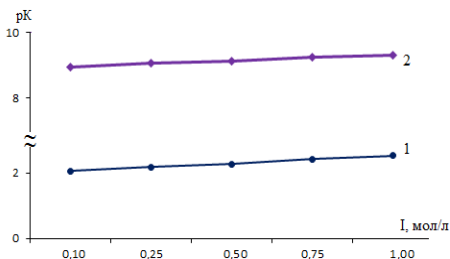


Рисунок 9. – Диаграмма распределения катионна (кр. 1), цвиттер-ионна (кр. 2) и анионна (кр. 3) формы аминокислоты, цистеина в зависимости от pH раствора при $T = 298,15$ К. Кривые соответствуют различным ионным силам рабочих растворов, моль/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00

Из данной диаграммы видно, что кривые зависимости pK диссоциированных форм цистеина в зависимости от ионной силы раствора смещаются слева направо (в сторону более низких значений pH). Это связано с увеличением взаимодействия между базисными частицами системы. Используя значения констант при различных ионных силах раствора, была определена зависимость pK от I (рис. 10). Эта зависимость является линейной и подчиняется постоянному закону взаимного влияния компонентов системы. Экспериментальные точки расположены на прямой линии (рис. 10, кр. 1). Определено регрессионное уравнение этой экспериментальной зависимости (урав. 7).

Рисунок 10. – Зависимости pK_1 (карбоксильная группа) (кр. 1) и pK_2 (аминная группа) (кр. 2) цистеина от ионной силы растворов.



Исследование образования комплексных соединений в системе Cu(II) -цистеин- H_2O

Процессы формирования комплексов Cu(II) с цистеином изучены в водном растворе интервале $278,15 \div 318,15$ К методом рН-метрии. В экспериментах применялись стеклянные электроды и электроды сравнения. Постоянство ионной силы растворов (0,25 моль/л) подгонялось и поддерживалось 1 М растворами Na(H)ClO_4 .

Согласно теории метода рН-метрии, кривые титрования сульфата меди(II) (1), цистеина (2) и смеси сульфата меди(II) с цистеином (3) представлены на рисунке 11.

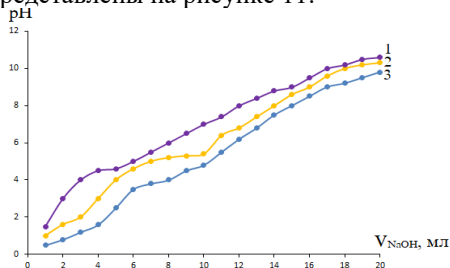


Рисунок 11. – Кривые титрования сульфата меди(II) (1), цистеина (2) и смеси сульфата меди(II) с цистеином (3) при концентрациях, моль/л: $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$; $C_{\text{Cys}}=0,1$; ионная сила раствора 0,2 моль/л и температура 298,15 К.

С помощью математического анализа экспериментальных данных с использованием профильного программного обеспечения установлены количественные параметры, устойчивость и состав комплексных соединений. Установлено, что в трехкомпонентной системе «медь(II) - цистеин - вода» образуется четыре типа комплексов со следующим составом: $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ которые образуются в интервалах pH: (1,5-7,5); (2,5-10,0); (4,0-9,0) и (5,0-10,0), соответственно. Первые два комплекса содержат цвиттер-ионы цистеина ($\text{HCys}^\pm$): $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Эти данные подтверждены протолитическими свойствами цистеина и соответствуют построенной диаграмме состояния диссоциированных форм кислоты. Два последних комплекса, $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, содержат анион Cis^- в координационной сфере. Экспериментальные исследования проводились при температурах 298,15; 308,15; 318,15 и 328,15 К. Результаты показали, что до температур 318,15-328,15 К состав образующихся комплексов не изменяется, изменяется лишь

pH начала их образования, смещаясь влево по шкале, то есть комплексы формируются быстрее и сохраняются в более широком интервале pH. Эти условия являются более благоприятными для синтеза комплекса в твердой фазе и его выделения из раствора. Для определения механизмов образования координационных комплексов в системе Cu(II)-цистеин-H₂O использованы вероятные реакции образования комплексов (1-4). На их основе рассчитывают концентрацию свободного иона меди в зависимости от констант образования комплексов (табл. 5).

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Cu}(\text{HSis})]^{2+} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}]} \quad (1), \quad \beta_{1220} = \frac{[\text{Cu}(\text{HCys})_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}]^2} \quad (2),$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{CuCys}]^+}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]} \quad (3), \quad \beta_{1020} = \frac{[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]^2} \quad (4)$$

Таблица 5. Связь концентрации свободных комплексов меди с их константами образования при температуре 278,15 К и ионной силе раствора 0,25 М, C_{Cu(II)}=0,01 и C_{Cys}=0,1 моль/л.

Свободная концентрация комплексов меди с цистеином
$[\text{Cu}(\text{HCys})]^{2+} = \beta_{1110} [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}] / [\text{H}^+]$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2]^{2+} = \beta_{1220} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HCys}^{\pm}]^2$
$[\text{CuCys}]^+ = \beta_{1010} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]$
$[\text{Cu}(\text{Cys})_2]^0 = \beta_{1020} \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cys}^-]^2$

Концентрация равновесного лиганда - [Cys⁻] определяется по следующей формуле:

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

Таблица 6. Возможные механизмы образования комплексов цистеина в системе Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 278,15 К и ионной силе раствора 0,25; C_{Cu(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 моль/л.

Механизмы образования комплексов цистеина с Cu(II)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{HCys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{HCys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{HCys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{HCys}^{\pm} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cys}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_2\text{O}$

Первый комплекс образуется из аквакомплекса иона меди и цвиттер-иона цистеина, который в данной среде считается основной базисной частицей (строка 1, табл. 6). Затем в результате первой реакции в системе появляется ещё одна базисная частица-[Cu(HCys)(H₂O)₃]⁺. Следовательно, второй этап образования комплекса может состоять из двух реакций (строку 2, табл. 6). На третьем этапе число базисных частиц вновь увеличивается на одну единицу, а именно: [Cu(H₂O)₄]²⁺; [Cu(HCys)(H₂O)₃]²⁺;

$[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. В соответствии с этим реакции могут протекать по трём различным механизмам, при каждом из которых участвует одна из указанных базисных частиц (строку 3, табл. 6). Четвёртый комплекс может образоваться с участием трёх вышеупомянутых частиц и ещё одной частицы состава $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Общий механизм реакций охватывает четыре процесса (строку 4, табл. 6).

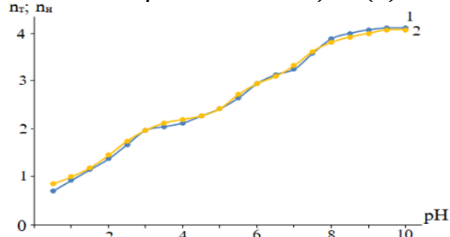
Из предложенных механизмов можно сделать вывод, что в рассматриваемом методе наблюдается закономерность: на каждом последующем этапе образования комплексов общее число базисных частиц (учитываются частицы, образованные центральным атомом комплекса) увеличивается на одну единицу. Следовательно, механизмы связаны с количеством базисных частиц или числом взаимных взаимодействий. Например, первый этап состоит только из одного механизма; на втором этапе количество базисных частиц увеличивается на одну единицу, что формирует два механизма; на третьем - три, на четвёртом - четыре.

Функция образования Бьеррума используется для определения констант образования комплексов (β_{qslk}). Она представляет собой относительную величину и определяет среднее количество лигандов, координированных с центральным ионом комплекса, рассчитывается по уравнению:

$$n_T = \frac{C_{\text{Sic}} - [\text{Sic}^-]}{C_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (6)$$

Вычисление констант стабильности комплексных соединений осуществляется итерационным способом (путем последовательных приближений) на основе сопоставления опытных (n_3) и расчетных (n_T) функций комплексообразования Бьеррума (рис. 12). При этом теоретическая функция, описывающая образование комплексных частиц, находится с учетом законов равновесия при помощи следующего соотношения: $[\text{Cu}(\text{HCys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HCys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuCys}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; $[\text{Cu}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$;
 $\bar{n} = (\beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2) / (h^3 + \beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2) \quad (7)$

Рисунок 12. – Теоретические (n_3) (1) и экспериментальные (n_T) (2) функции образования Бьеррума системы Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 278,15 К, ионной силе раствора 0,2, $C_{\text{Cu(II)}}=0,01$ и $C_{\text{Cys}}=0,1$ моль/л.



Посредством итерационного сопоставления кривых 1 и 2, приведенных на рис. 12, найдены достоверные параметры для

теоретической (n_t) и экспериментальной (n_s) функций образования Бьеррума. Расчет численных величин констант устойчивости комплексных соединений выполнялся с использованием программной среды Excel (табл. 7).

Таблица 7. Значения констант устойчивости координационных соединений меди с цистеином при $T=278,15\text{ K}$, $I=0,25$, $C_{Cu(II)}=0,01$ и $C_{Cys}=0,1$ моль/л

Состав комплекса	Константы образования, β_{qslk}	Константы неустойчивости, $K_{нoуст.}$
$[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$	$4,52 \cdot 10^5 \pm 0,02$	$2,151 \cdot 10^{-4} \pm 0,018$
$[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2,62 \cdot 10^9 \pm 0,02$	$3,81 \cdot 10^{-8} \pm 0,022$
$[CuCys(H_2O)_3]^+$	$6,92 \cdot 10^7 \pm 0,03$	$1,44 \cdot 10^{-10} \pm 0,026$
$[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$	$4,154 \cdot 10^{11} \pm 0,03$	$2,36 \cdot 10^{-8} \pm 0,024$

Данные по константам устойчивости комплексов использованы для нахождения их молярной доли в зависимости от pH среды. Обозначим общий состав комплексов как $M_qH_nCys_k(OH)_k$, для изученной системы останется соотношение:

$$\Sigma [Cu_qH_nCys_k(OH)_k] + [HCys] + [Cys] = 1$$

Выше приведены выражения степеней накопления комплексов. Которые можно рассчитать по соответствующим уравнениям. Концентрации комплексов и свободных лигандов также определяются с помощью известных уравнений.

Зная степени накопления комплексов, можно построить диаграмму их распределения от pH (рис. 13) среды. Кривая 1 соответствует аквакомплексу $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Она формируется при сильно кислой среде ($pH \approx 0,2$) и сохраняется до $pH \approx 4,5$. Первый комплекс с цвиттер-ионом образуется в интервале pH 0,5-8,0 и имеет состав $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$. Максимальная степень накопления этого комплекса составляет 50 %. Второй комплекс $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$ образуется при pH 2,5-9,5, максимальная степень накопления равна 54 %. Третий комплекс $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ имеет максимальную степень накопления более 30 % и существует при pH 3,5-8,5. Комплекс $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$ присутствует в интервале pH 5,0-10,0 и составляет 100 % от всех образованных комплексов частиц.

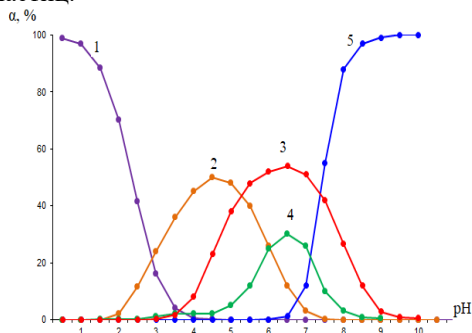


Рисунок 13. – Диаграмма распределения комплексов в зависимости от pH при температуре 278,15 K и силе ионов раствора 0,25 М, при концентрациях $C_{Cu(II)}=0,01$ и $C_{Cys}=0,1$. 1- $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; 2 - $[Cu(HCys)(H_2O)_3]^{2+}$; 3 - $[Cu(HCys)_2(H_2O)_2]^{2+}$; 4 - $[CuCys(H_2O)_3]^+$; 5 - $[Cu(Cys)_2(H_2O)_2]^0$.

Исследование системы Zn(II)-серин-Н₂O

В качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод. Заданный уровень ионной силы рабочих растворов (0,25 моль/л) фиксировали при помощи 1 М раствора NaClO₄. Растворы серина (Ser), ацетата цинка(II), а также их смесь при определенных концентрациях титровали 0,05 н раствором NaOH.

Сняты кривые титрования для ацетата цинка (1), серина (2), а также их совместной смеси (3), представленные на рисунке 14. С помощью профильного программного обеспечения обработан весь массив экспериментальных данных, что позволило выявить число, состав и характеристики устойчивости образующихся комплексов. Расчетные операции и анализ зависимостей осуществлены в строгом соответствии с принятыми методическими подходами.

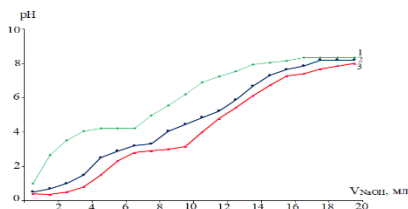


Рисунок 14. – Кривые титрования ацетата цинка (1), серина (2) и смеси ацетата цинка с серином (3) при концентрациях, $C_{Zn(II)} = 0,01$; $C_{Ser} = 0,11$, ионной силе раствора 0,25 моль/л и температуре 278,15 К.

Результатами исследований установлено, что цинк в водной среде серина образует 5 комплексов (табл. 8) следующего состава: $[Zn(HSer)(H_2O)_2]^{+2}$; $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; $[ZnSer(H_2O)_3]^{+}$; $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$; $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^{-}$. Показаны области доминирования комплексов по шкале pH и концентрациям свободных форм (табл. 8).

Таблица 8. Состав и области существования комплексных соединений цинка в системе Zn(II)-Ser-Н₂O в зависимости от pH при температуре 278,15 К и ионной силе раствора 0,25 М; $C_{Zn(II)} = 0,01$; $C_{Ser} = 0,1$ моль/л.

Состав комплексов	Область образования комплексов по шкале pH	Константа образования, β_{gslk}
$[Zn(HSer)(H_2O)_2]^{+2}$	1,154 - 4,150	β_{1110}
$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	3,50 - 8,18	β_{1220}
$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^{+}$	7,40 - 9,00	β_{1010}
$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	8,50 - 10,150	β_{1020}
$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	9,84 - 12,42	β_{1011}

Из указанных комплексов первые два - $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$ и $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$ имеют в своем составе цвиттер-ион серина $HSer^{\pm}$. Это доказано нашими данными по протолитическим свойствам серина и его диаграммам состояния диссоциированных форм. Цвиттер-ион преобладает в сильно кислой среде, поэтому он формирует внутреннюю координационную сферу комплекса. Анион Ser^{-} является лигандом трёх

последних комплексов: $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ и $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Константы образовавшихся комплексов записываются в соответствии с равенствами каждого из них (урав. 1-5). На их основе определяется концентрация свободных комплексов цинка в зависимости от констант образования.

$$\beta_{1110} = \frac{[\text{Zn}(\text{HSer})]^{2+} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^\pm]} \quad (1); \quad \beta_{1220} = \frac{[\text{Zn}(\text{HSer})_2]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{HSer}^\pm]^2} \quad (2);$$

$$\beta_{1010} = \frac{[\text{ZnSer}]^+}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (3);$$

$$\beta_{1020} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})_2]^0}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]^2} \quad (4); \quad \beta_{1011} = \frac{[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})]^0 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Ser}^-]} \quad (5).$$

Теперь можно, используя уравнения всех реакций с высокой вероятностью протекания, а также соблюдая материальный баланс, выделить их механизмы.

Таблица 9. Механизмы образования комплексов в системе Zn(II)-Ser-H₂O при температуре 278,15 К и ионной силе раствора 0,25; C_{Zn(II)}=0,01; C_{Ser}=0,1 моль/л

Механизмы образования комплексов цинком с серина
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{HSer}^\pm \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{HSer}^\pm \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{HSer}^\pm \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{HSer}^\pm + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Ser}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Ser}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{HSer}$
$[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSer}$
$[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{HSer}^\pm$

Первый комплекс образуется из аквакомплекса катиона цинка и цвиттер-иона серина, которые в данной среде являются основными базисными частицами. Затем, в результате первой реакции, в системе появляется ещё одна основная частица, а именно $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Следовательно, второй этап образования комплекса состоит из двух реакций, то есть механизм процесса включает два шага. Далее на этом этапе количество базисных частиц увеличивается ещё на одну единицу. Комплексные частицы, образующиеся в системе, следующие: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Соответственно, реакции могут протекать по трём различным механизмам, каждый из которых включает одну из

указанных базисных частиц (пункт 3, табл. 9). Четвёртый комплекс может образоваться с участием трёх вышеуказанных частиц и ещё одной новой частицы состава $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Общий механизм реакций включает четыре процесса (пункт 4, табл. 9). Пятый комплекс $[\text{Zn}(\text{Ser})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ может образоваться за счёт объединения пяти базисных частиц: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ (пункт 5, табл. 9).

Анализ рассмотренных механизмов позволяет заключить, что при использовании данного подхода к определению стадийности реакций комплексообразования прослеживается четкая закономерность: на каждом последующем шаге число базисных частиц (войдих в состав комплекса) возрастает ровно на единицу. В результате количество возможных механизмов оказывается прямо пропорциональным числу базисных элементов либо числу взаимных контактов. Так, первая стадия реализуется через единственный механизм, на второй стадии (прирост на одну базисную частицу) их насчитывается уже два, на третьей - три, на четвертой - четыре, а на пятой - пять. Для вычисления констант образования комплексных соединений (β_{gslk}) задействован аппарат функции образования Бьеррума. Величины констант стабильности различных форм комплексов найдены итерационным методом (путем пошаговых приближений) на основе сопоставления экспериментальной ($n_{\text{т}}$) и теоретической ($n_{\text{н}}$) функций комплексообразования (рис. 15). Соответственно, теоретическая функция образования комплекса с учётом формирования различных форм комплекса была определена для следующих комплексов: $[[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_2]^+;$ $[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+};$ $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^0;$ $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0;$ $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ с использованием выражения материального баланса согласно следующему уравнению:

$$\bar{n} = (\beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + 2\beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L) / (h^3 + \beta_{1110}K_1h^2C_L + 2\beta_{1220}K_1^2h^2C_L^2 + \beta_{1010}K_1K_2h^2C_L + \beta_{1020}K_1^2K_2^2C_L^2 + \beta_{1011}K_1K_2hC_L) \quad (8)$$

Рисунок 15. – Теоретическая (1) и экспериментальная (2) функции образования Бьеррума системы Zn(II)-Ser-H₂O при температуре 278,15 К, ионной силе раствора 0,25 и концентрациях $C_{\text{Zn}}(m) = 0,01$; $C_{\text{Ser}} = 0,1$ моль/л.

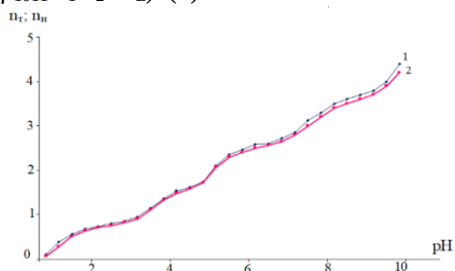


Таблица 10. Значения констант образования координационных соединений цинка с серином при температуре 278,15 К, ионной силе раствора 0,25 и концентрациях $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ моль/л

Состав комплекса	Константа образования, β_{gslk}	Константа нестойкости, $K_{нест.}$
$[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$	$2,38 \cdot 10^2 \pm 0,05$	$5,00 \cdot 10^{-6} \pm 0,015$
$[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$6,32 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$1,60 \cdot 10^{-15} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$	$4,24 \cdot 10^4 \pm 0,04$	$2,70 \cdot 10^{-11} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$	$3,52 \cdot 10^8 \pm 0,03$	$1,22 \cdot 10^{-9} \pm 0,015$
$[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$	$2,64 \cdot 10^{15} \pm 0,05$	$1,33 \cdot 10^{-19} \pm 0,015$

На основе найденных данных были рассчитаны молярные доли (показатели накопления) комплексных соединений в функции от pH раствора. Записывая общую формулу синтезируемых комплексов в виде $M_qH_sSer(OH)_k$, для рассматриваемой системы получаем следующие выражения: $\Sigma [Zn_qH_sSer(OH)_k] + [HSer] + [Ser] = 1$.

На основании значений степени накопления образующихся координационных соединений была построена диаграмма их распределения в зависимости от pH (рис. 16). Из данной диаграммы видно, что кривая 1 относится к аквакомплексу $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Она начинается в сильноокислой области (pH 0,24) и продолжается до pH 4,0. В интервале до 4,0 единиц pH содержание этого аквакомплекса снижается со 100 до 0 %, так как он постепенно расходуется на комплексообразование. Первый комплекс с цвиттер-ионом состава $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$ образуется в диапазоне от сильноокислой до нейтральной среды (pH 0,4–7,0). Максимальная степень накопления данного комплекса невелика и составляет 12 %. Второй комплекс - $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$, эта форма комплекса образуется в интервале pH 1,0 ÷ 7,0. Максимальная степень его накопления составляет 31 %, а область существования охватывает 6,0 единиц pH. Состав третьего комплекса соответствует формуле $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$.

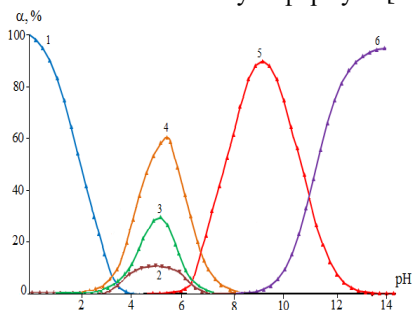


Рисунок 16. – Диаграмма распределения комплексов Zn(II) в зависимости от pH при температуре 278,15 К и ионной силе раствора 0,25; $C_{Zn(II)}=0,01$; $C_{Ser}=0,1$ моль/л.

1- $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$; 2- $[Zn(HSer)(H_2O)_3]^{2+}$; 3- $[Zn(HSer)_2(H_2O)_2]^{2+}$; 4- $[Zn(Ser)(H_2O)_3]^0$; 5- $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$; 6- $[Zn(Ser)(OH)(H_2O)_2]^0$.

Степень максимального накопления этого комплекса превышает 70 %. Он формируется в интервале 8 единиц pH (большом) и доминирует среди других соединений. В интервале pH 5,0-14,0 образуется комплекс

$[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. Степень его накопления (максимальная) составляет 95 %, присутствует в очень широком интервале pH (9 единиц). С такими показателями можно без труда выделить комплекс с хорошим выходом (более 85 %) в твердом виде. Состав последнего комплекса - $[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. Он нейтрален, в его внутренней сфере присутствует гидроксогруппа, это смешаннолигандный вместе комплекс (серин и гидроксогруппа). Максимальная степень его накопления составляет 100 %. Он существует в широком области pH (9 единиц).

Диаграммы распределения комплексных соединений обладают высокой практической ценностью. Посредством готовых диаграмм можно установить значение pH, при котором каждый конкретный комплекс достигает максимальной степени своего накопления (табл. 11).

Таблица 11. Значения максимальной степени накопления комплексов цинка с серином при температуре 278,15 К, ионной силе раствора 0,25, $C_{\text{Zn(II)}} = 0,01$ и $C_{\text{Ser}} = 0,1$ моль/л

Состав комплексов	Максимальная степень накопления, %	pH среды
$[\text{Zn}(\text{HSer})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	9,94	5,0
$[\text{Zn}(\text{HSer})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	30,00	5,15
$[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	59,42	5,6
$[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	95,00	9,4
$[\text{Zn}(\text{Ser})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	100,00	12,7

Исследование процессов комплексообразования в системе Ag(I)–метионин–H₂O

Исследованию реакций образования комплексов ионов серебра(I) в водном растворе метионина методом pH-метрического титрования при четырёх температурах: 308,15; 318,15; 328,15 и 338,15 К посвящена эта часть работы. «Процессы комплексообразования серебра(I) с метионином при температуре 298,15 К ранее были изучены Маджидовым И.А. Метод pH-метрического титрования основан на кислотно-основных равновесиях. Стекланный электрод применялся для измерения значений pH растворов при экспериментах.

В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. В качестве фонового электролита применялись 1 М растворы $\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$, с помощью которых создавалась ионная сила рабочих растворов, равная 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л. Во всех проведенных экспериментах ионная сила растворов поддерживалась постоянной. Согласно специальной компьютерной программе «Excel», в результате математической обработки экспериментальных данных были установлены состав, количество и константа образования всех комплексных соединений изученной системы. Полученные нами в различных концентрационных

условиях эксперимента результаты были обработаны с построением необходимых зависимостей.

При температуре 298,15 К установлено, что в системе серебро(I)–метионин–вода последовательно образуются четыре комплексные частицы. Они имеют следующий состав: $[\text{Ag}(\text{HMet})\text{H}_2\text{O}]^+$; $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$; $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$ и $[\text{AgMet}_2]^-$. В сильнокислотной среде образуется координационное соединение состава $[\text{Ag}(\text{HMet})\text{H}_2\text{O}]^+$. Действительно, как показали исследования прополитических (протолитических) свойств метионина в условиях комплексообразования, при сильнокислых значениях pH в растворе присутствует катион метионина, однако в то же время уже существует цвиттер-ион. Его количество значительно возрастает и преобладает в широком интервале pH [5].

«На основе полученных данных нами была составлена химическая модель (табл. 10), существующая в равновесном растворе. Она способствует быстрому и надежному проведению расчетов. Кроме того, химическая модель равновесия системы содействует выявлению механизма и установлению точного состава образующегося комплекса, поскольку в каждой строке и столбце приведены числовые значения всех сосуществующих базисных частиц. Границы существования комплекса приведенного состава по шкале pH, а также пределы их преобладания, уравнения свободной концентрации и механизмы процессов их формирования приведены в таблицах 12, 13» [5].

Таблица 12. Химическая модель ионных равновесий системы Ag(I)–Met–H₂O при T = 308,15 К и I = 0,25; C_{Ag(I)} = 0,01 и C_{Met} = 0,1 моль/л.

Модельные частицы системы				Состав комплексов
Ag(I)	H ⁺	Met ⁻	OH ⁻	
q	s	l	k	
1	2	2	0	$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$
1	1	1	0	$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$
1	2	2	0	$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$

Модель позволяет, также определить достоверный состав формирующихся комплексов и установить механизм (наиболее возможные реакции процессов). В каждой строке и столбце модели представлены численные значения всех сосуществующих и взаимодействующих в системе базисных частиц. «Области существования установленных комплексов по шкале pH, области их доминирования, уравнения свободных концентраций и механизмы процессов их образования представлены в таблицах 2 и 3» [5].

Первый комплекс, который образуется при температуре 298,15 К, имеет состав $[\text{Ag}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Однако, при температуре 308,15 К он не образуется, поскольку с повышением температуры увеличивается энергия базисных частиц системы и возрастает их подвижность. Вследствие этого также усиливаются силы отталкивания между частицами.

В последнем столбце таблицы приведено общее выражение константы образования комплексов (β_{gslk}) с численными значениями базисных частиц.

Таблица 13. Механизмы образования комплексов в системе Ag(I)–Met–H₂O при T = 308,15 K, I = 0,25, C_{Ag(I)} = 0,01 и C_{Met} = 0,1 моль/л.

Возможный механизм образования комплекса	
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{HMet}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{Met}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{Met}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 2\text{HMet}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$	
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$	
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{HMet}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0 + \text{Met}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{Met})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	

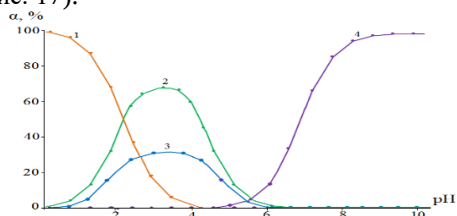
С помощью программы "Excel" определены численные значения констант формирования комплексов (табл. 14).

Таблица 14. Численные значения констант образования комплексов системы Ag(I)–Met–H₂O при T = 308,15 K, I = 0,25; C_{Ag(I)} = 0,01 и C_{Met} = 0,1 моль/л.

Состав комплексов	Константа устойчивости комплекса, β_{gslk}	Константа неустойчивости комплекса, Кнеуст.
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,35 \cdot 10^{-7} \pm 0,06$
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,62 \cdot 10^{-8} \pm 0,07$
$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^+$	$7,152 \cdot 10^9 \pm 0,05$	$1,38 \cdot 10^{-10} \pm 0,06$

Во всём диапазоне pH, в котором протекает комплексообразование, были определены значения мольных долей (степеней накопления) комплексов. Впоследствии, на основании полученных данных, были построены кривые их распределения (рис. 17).

**Рисунок 17. – Диаграмма распределения комплексов в зависимости от pH при T=308,15 K, I=0,25; C_{Ag(I)}=0,01, C_{Met}=0,1 моль/л.
1-[Ag(H₂O)₂]⁺; 2-[Ag(HMet)₂]⁺; 3-[Ag(Met)(H₂O)]⁰; 4-[Ag(Met)₂]⁺.**



Из диаграммы распределения видно, что все три комплекса имеют различные зависимости от pH. Первая кривая соответствует аквакомплексу серебра $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Первый комплекс состава $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$ доминирует в сильно кислой среде, достигая максимальной степени накопления до 68,0 %, после чего постепенно уменьшается. Этот комплекс существует в интервале pH от 0,3 до 6,6. Согласно параметрам модели, второй комплекс $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$ отличается от предыдущего. Эта частица присутствует в системе в среде с pH от 0,5 до 5,8, достигая максимальной доли около 35,0 %. Состав последнего комплекса следующий - $[\text{Ag}(\text{Met})_2]^+$, он содержит два лиганда метионина, свою долю увеличивает быстро, а в интервале pH 6,0 ÷ 9,0 максимальная его степень накопления равняется 98,0 %. По

данным диаграммы распределения обобщены значения мольных долей комплексов (максимальных степеней накопления) (табл. 15).

Таблица 15. Степень накопления комплексов Ag(I) с метионином при температуре 308,15 К, I = 0,25, C_{Ag(I)}=0,01 и C_{Met}=0,1 моль/л.

Состав комплекса	Максимальная степень накопления комплексов, %	pH
[Ag(HMet) ₂] ⁺	68,0	3,8
[Ag(Met)(H ₂ O)] ⁰	35,0	3,5
[Ag(Met) ₂] ⁻	98,0	8,4

Согласно вышеуказанным данным, все эксперименты проводились при ионной силе рабочих растворов I = 0,10; 0,2; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л. Константы образующихся комплексов были определены с использованием функции образования Бьеррума (табл. 16). Сравнение значений констант показывает, что с увеличением ионной силы рабочего раствора устойчивость координационных соединений возрастает. Причина — электростатические взаимодействия (силы притяжения и отталкивания) базисных частиц системы делают комплексы более стабильными. Положительные и отрицательные ионы в растворе формируют слои (облака) противоположного заряда, что дополнительно укрепляет стабильность комплексов.

Таблица 16. Числовые значения констант образования комплексов для системы Ag(I)-Met-H₂O при T=308,15 К, C_{Ag(I)}=0,01, C_{Met}=0,1 и I=0,10÷1,00 моль/л.

Ионная сила раствора, моль/л	[Ag(HMet) ₂] ⁺	[Ag(HMet) ₂] ⁺	[Ag(HMet) ₂] ⁺
0,10	$6,86 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$1,54 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,84 \cdot 10^9 \pm 0,03$
0,2	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,152 \cdot 10^9 \pm 0,05$
0,50	$7,82 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,96 \cdot 10^7 \pm 0,06$	$7,65 \cdot 10^9 \pm 0,04$
0,75	$8,04 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$2,34 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$8,02 \cdot 10^9 \pm 0,06$
1,00	$8,72 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$2,62 \cdot 10^7 \pm 0,03$	$8,41 \cdot 10^9 \pm 0,05$

Установлена зависимость численных значений констант образования комплексов от ионной силы рабочего раствора (рис. 18). Они являются линейными.

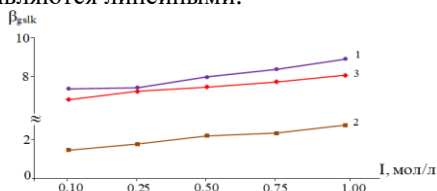


Рисунок 18. – Графическая зависимость констант образования комплексов системы Ag(I)-Met-H₂O от ионной силы раствора при T = 308,15 К, C_{Ag(I)}=0,01; C_{Met}=0,1 моль/л.

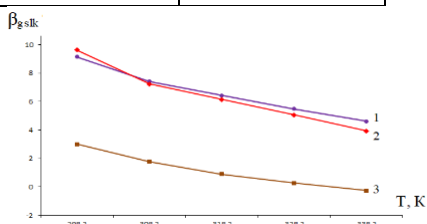
Комплексообразование было изучено экспериментально при различных температурах среды: 308,15; 318,15; 328,15 и 338,15 К при ионной силе I = 0,25 моль/л. Константы образующихся комплексов определялись с использованием функции образования Бьеррума (табл. 17). Сравнение значений констант показывает, что с повышением температуры

устойчивость координационных соединений уменьшается, что связано с возрастанием μ электростатических взаимодействий (сил отталкивания и притяжения) между базисными частицами, из-за чего комплексы становятся менее стабильными.

Таблица 17. Численные значения констант образования комплексов для системы Ag(I)-Met-H₂O при I = 0,25; C_{Ag(I)}=0,01, C_{Met}=0,1 моль/л и температурах 298,15-338,15 К.

Температура, К	[Ag(HMet) ₂] ⁺	[Ag(HMet) ₂] ⁺	[Ag(HMet) ₂] ⁺
298,15.	$9,15 \cdot 10^6 \pm 0,02$	$3,01 \cdot 10^7 \pm 0,02$	$9,63 \cdot 10^9 \pm 0,02$
308,15	$7,42 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$1,78 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$7,15 \cdot 10^9 \pm 0,05$
318,15	$6,42 \cdot 10^6 \pm 0,03$	$0,9 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$6,14 \cdot 10^9 \pm 0,03$
328,15	$5,48 \cdot 10^6 \pm 0,05$	$0,15 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$5,06 \cdot 10^9 \pm 0,05$
338,15	$4,62 \cdot 10^6 \pm 0,04$	$0,06 \cdot 10^7 \pm 0,04$	$3,94 \cdot 10^9 \pm 0,04$

Рисунок 19. – Графическая зависимость констант образования комплексов системы Ag(I)-Met-H₂O от температуры при I = 0,2, C_{Ag(I)}=0,01 и C_{Met}=0,1 моль/л.



Расчет значений термодинамических функций процесса комплексообразования серебра(I) с метионином в водном растворе

«Термодинамические функции, такие как энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса, являются показателями, определяющими термодинамический процесс образования комплексов. Значения термодинамических функций в большинстве случаев определяются потенциометрическим методом при различных температурах или калориметрическим методом при постоянной температуре» [8].

«Анализ литературных данных [8] показывает, что сведения о константах устойчивости комплексов серебра(I) с аминокислотой метионин при различных температурах недостаточны». В связи с этим, процессы комплексообразования ионов серебра(I) с метионином с целью определения величин термодинамических параметров были изучены методом потенциометрического титрования в различных температурных интервалах (T = 298,15 – 338,15 K). Результаты потенциометрического титрования в системе Ag(I)-Met-H₂O при различных температурах (298,15÷338,15) и обработка экспериментальных данных с помощью компьютерных программ показали, что значения констант образования форм комплексов серебра в данной системе имеют вид, представленный в таблице 17.

Как следует из материалов таблицы 17, рост температуры приводит к уменьшению величин констант. Данный опытный результат указывает на зависимость процессов комплексообразования в водных средах от

температурного фактора. Потенциально повышение температуры способно отражаться как на константах стабильности комплексов, так и на числе формирующихся в растворе частиц. Тем не менее, детальный анализ полученных в ходе исследования температурных диапазонов свидетельствует о том, что нагревание оказывает воздействие исключительно на константы устойчивости комплексов, не оказывая влияния на количество образующихся в растворе частиц. Значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса рассчитывали с использованием следующих уравнений: $\Delta G^0 = -2,33 \cdot R \cdot T \cdot \text{Log}K$, $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ были рассчитаны. Рассчитанные значения термодинамических функций для двух температур приведены в таблицах 18 и 19.

Таблица 18. Расчет значений термодинамических функций процесса комплексообразования серебра(I) с метионином в водном растворе при I=0,25; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1$ моль/л и $T = 298,15$ К

Комплексы	Термодинамические функции		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	-92,48	-312,152	-737,01
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	-99,35	-334,17	-787,59
$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$	-132,64	-413,15	-412,70

Таблица 19. Расчет значений термодинамических функций процесса комплексообразования серебра(I) с метионином в водном растворе при I=0,25; К; $C_{\text{Ag(I)}}=0,01$; $C_{\text{Met}}=0,1$ моль/л и $T = 308,15$ К

Комплексы	Термодинамические функции		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$	-94,38	-343,11	-807,17
$[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$	-99,61	-366,13	-864,90
$[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$	-135,44	-434,153	-969,62

Из данных таблиц 18 и 19 следует, что величины всех термодинамических функций становятся более отрицательными с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что процесс комплексообразования на всех существующих стадиях носит экзотермический характер. Образование комплексов состава $[\text{Ag}(\text{HMet})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{Met})(\text{H}_2\text{O})]^0$ и $[\text{Ag}(\text{Met})_2]^-$ становится термодинамически более устойчивым. Введение второго лиганда в координационное соединение серебра энергетически менее выгодно по сравнению с первым лигандом. Для всех стадий энергия Гиббса принимает отрицательное значение, что указывает на самопроизвольное протекание данных реакций комплексообразования. По величине энергии Гиббса можно судить о том, что процессы комплексообразования в системе в данных условиях протекают полностью.

Исследование процессов образования комплексов в системе $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Согласно теории окислительного потенциала, сначала по результатам экспериментов была получена зависимость ЭДС системы от pH раствора. Соли Mn(IV) в воде не растворяются. Поэтому для проведения всех опытов использовался раствор солей окисленной и восстановленной формы марганца в этиловом спирте. «Согласно приведённым данным был построен график зависимости ЭДС системы от pH (рис. 20), который даёт полную информацию об интервале pH процессов комплексообразования» [7].

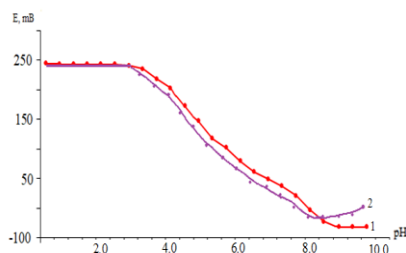
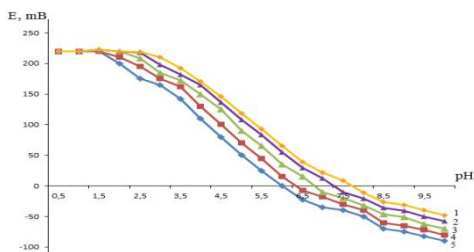


Рисунок 20. – Зависимость ЭДС от pH в системе $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при ионной силе раствора 1,0 моль/л; $\text{CMn(II)=CMn(IV)=1}\cdot\text{10}^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}}=\text{1}\cdot\text{10}^{-3}$ моль/л. Кривые соответствуют температурам, К: 1 - 298,15; 2 - 308,15.

Приведенные зависимости ЭДС от pH относятся к двум температурам. При повышении температуры, как видно из рисунка, комплексообразование протекает быстрее, кривые смещаются в сторону низких значений pH. Это связано с уменьшением энергии активации образования комплексов, их формирование происходит интенсивнее. На характер кривых зависимости ЭДС от pH, помимо температуры, также влияет ионная сила раствора (рис. 21).

Рисунок 21. – Зависимость ЭДС от pH при $\text{CMn(II)=CMn(IV)=1}\cdot\text{10}^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}}=\text{1}\cdot\text{10}^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К. Кривые соответствуют ионной силе раствора, моль/л: 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00.



Графические зависимости показывают, что каждое значение pH раствора имеет соответствующее только ему значение ЭДС. Это говорит о том, что ионная сила раствора существенно влияет на ЭДС рабочего раствора. В системе возникают ионные равновесия с последовательным формированием комплексов различного состава. В экспериментальных зависимостях, в соответствии с теорией метода окислительного потенциала, до pH = 2,4 процессы образования комплексных соединений не наблюдаются, поэтому ЭДС системы остается неизменным (он равен 230

мВ). «С увеличением pH среды ЭДС уменьшается, что согласно уравнению Нернста связано с уменьшением количества окисленной формы центрального металла-комплексобразователя. Часть Mn(IV) расходуется на образование комплексов. В данном участке наклон кривой составляет -29 мВ, или $-v/2$ (рис. 22, второй линейный участок). В интервале pH от 5,0 до 7,0 зависимость становится более пологой; при этом наклон кривой равен $-v$, то есть 58 мВ (рис. 22, третий линейный участок)» [7].

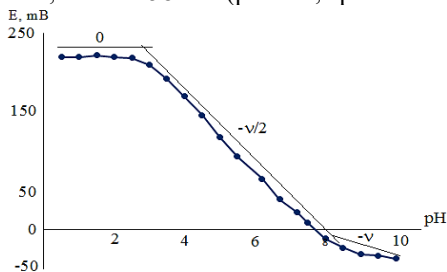


Рисунок 22. – Зависимость ЭДС от pH в система Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH, при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К с указанием численных значений линейных участков кривой.

В исследованном интервале pH образуются только комплексные соединения окисленной формы марганца. При увеличении pH наклон экспериментальной кривой возрастает до значения v и становится равным $-v$, что свидетельствует об образовании комплексного соединения нового состава.

«На процессы комплексообразования также влияют концентрационные параметры. При увеличении концентрации окисленной и восстановленной форм марганца, а также уксусной кислоты, кривые зависимости ЭДС от pH смещаются влево, то есть комплексы образуются быстрее. В результате возрастает способность основных частиц системы к комплексообразованию, и формирование комплексов продолжается вплоть до слабощелочной среды, то есть до pH = 10. Далее начинается процесс гидролиза, и ЭДС системы резко уменьшается. Из экспериментальных кривых зависимости ЭДС от pH следует, что процесс комплексообразования начинается после pH $\approx 2,15$ и продолжается до pH приблизительно 10,0» [7].

Согласно теории метода окислительного потенциала, для определения ядерности комплексов марганца(II) и марганца(IV) необходимо получить экспериментальные зависимости кривых ЭДС от концентрации окисленной и восстановленной форм металла-комплексобразователя и определить наклоны этих кривых (рис. 23 и 24).

Из зависимости $E-pC_0$ следует, что она состоит из линейных участков с тангенсом угла наклона, равным $-v/2$ (-29 мВ), и в исследуемых растворах образуются мооядерные комплексные соединения Mn(IV). Частная производная общего уравнения ЭДС по концентрации Mn(IV) имеет следующий вид:

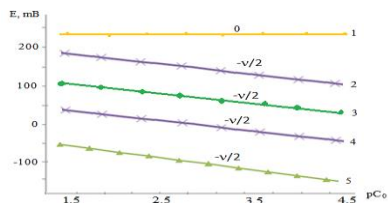
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(IV)}} \right)_{pC_T, pH, pC_{Ac}} = -\frac{v}{nq} = -29 \text{ мВ, только когда } q = 1$$

В последующем этапе при различных значениях pH по наклонам экспериментальных точек зависимости E-рСMn(II) необходимо определить число атомов восстановленной формы металла во внутренней координационной сфере образующегося комплекса (рисунок 25).

Как видно из представленного рисунка, для всех кривых во всём исследованном интервале pH можно провести линейный участок с наклоном $v/2$ (29 мВ). Частная производная общего уравнения ЭДС по концентрации Mn(II) имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Mn(II)}} \right)_{pC_O, pH, pC_{Ac}} = \frac{v}{np} = 29 \text{ мВ, только когда } q = 1$$

Рисунок 23 - Зависимость ЭДС от рСMn(II) при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К. Кривые соответствуют значениям pH: 1 - 2,0; 2 - 3,5; 3 - 5,5; 4 - 7,0; 5 - 9,5.



Полученная производная соответствует образованию мономерного комплекса марганца(II), поскольку базисная частица p равна 1.

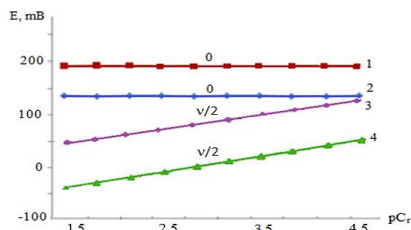


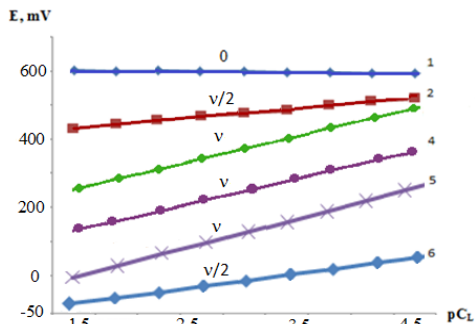
Рисунок 24. – Зависимость ЭДС от рСMn(II) в система Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH, при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К. Кривые соответствуют значениям pH: 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0; 4 - 9,0.

«Количество ацетат-ионов во внутренней координационной сфере комплекса можно найти по наклонам экспериментальных кривых зависимости E-рC_L (рис. 24). На кривых выделены прямолинейные участки с наклоном $v/2$ и v (29 и 58 мВ). Согласно теории метода получена частная производная общего уравнения ЭДС системы по показателю концентрации лиганда:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Ac}} \right)_{pC_O, pC_T, pH} = -\frac{v}{n} \left(\frac{l}{p} - \frac{x}{q} \right) = \frac{v}{2} \text{ ва } v$$

Линейные участки с наклонами: 0, $v/2$, v , $v/2$ появляются последовательно. Согласно теории метода это говорит о ступенчатом образовании комплексов в системе $Mn(II)-Mn(IV)$, которая является гомогенной окислительно-восстановительной. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что в системе при повышении концентрации ацетат-иона во внутреннюю сферу комплексов последовательно входят один, а затем два лиганда. Далее, возвращаемся к зависимости ЭДС от pH, по которой определяется общее число лигандов, связанных с центральным ионом» [7].

Рисунок 25 – Зависимость ЭДС от pC_{Ac} при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(II)}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T=298,15$ К. Кривые соответствуют следующим значениям pH: 1 - 2,0; 2 - 4,5; 3 - 6,5; 4 - 7,5; 5 - 9,0; 6 - 10,0.



Частная производная общего уравнения ЭДС системы по pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{pC_{Mn(IV)}, pC_{Mn(II)}, pC_{Ac}} = -v \left(\frac{(l + \theta)}{p} - \frac{(x + y)}{q} \right) = -v \text{ или } -2v$$

На указанной кривой получаются значения наклонов $-v$ и $-2v$. На основе полученных результатов составлена химическая модель ионных равновесий исследуемой системы, которая состоит из столбиков (общее число базисных частиц, для удобства обозначенных q , p , l , k) и строк (число возможных вариантов) таблица 20.

Таблица 20. Химическая модель реакций образования комплексов $Mn(IV)$ в система $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К.

Mn^{4+}	Mn^{2+}	Ac^-	OH^-	Состав комплексов
q	p	l	k	
1	0	1	0	$[Mn^{IV}Ac(C_2H_5OH)_5]^{3+}$
1	0	1	1	$[Mn^{IV}Ac(OH)(C_2H_5OH)_4]^{2+}$
1	1	2	2	$[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)_2(OH)_2(C_2H_5OH)_6]^{2+}$
0	1	1	0	$[Mn^{II}Ac(C_2H_5OH)_3]^+$
0	1	1	1	$[Mn^{II}Ac(OH)(C_2H_5OH)_2]^0$

Полный анализ наклонов экспериментальных кривых и химических моделей реакций образования комплексов показал формирование следующего состава координационных соединений окисленной и

восстановленной форм марганца: $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{+}$, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^{+}$ и $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$. Третье соединение является гетеровалентным. Оно включает как окисленную, так и восстановленную формы марганца. Указанная комплексная частица является смешаннолигандной (гидроксоацетатной), поскольку в слабощелочной среде гидроксид-ионы конкурируют с ацетат-лигандами за координацию во внутренней координационной сфере.

Уравнения реакций образования комплексных соединений $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$ (возможные механизмы образования координационных соединений) приведены в таблице 21. Они составлены с учётом участия в реакционной смеси гексааквакомплексов окисленной формы и тетрааквакомплексов восстановленной формы марганца, а также ацетат- и гидроксид-ионов в качестве базисных частиц.

Таблица 21. Возможные механизмы образования комплексных соединений, варианты реакций образования комплексов $\text{Mn}(\text{IV})$ в система $\text{Mn}(\text{II})$ - $\text{Mn}(\text{IV})$ - CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при ионной силе раствора 1,0 $C_{\text{Mn}(\text{II})} = C_{\text{Mn}(\text{IV})} = 1 \cdot 10^{-4}$ $C_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К.

Возможные механизмы реакций образования комплексов $\text{Mn}(\text{IV})$ и $\text{Mn}(\text{II})$
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+} + \text{Ac}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $[\text{MnAc}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $[\text{MnAc}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+} + [\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + 2\text{Ac}^- + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{MnAc}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + [\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + 2\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+} + [\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + \text{Ac}^- + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^{+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+} + \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{MnAc}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$ $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^{+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{MnAc}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$

Для расчёта констант образования координационных соединений использована окислительная функция. Сначала с помощью уравнения вычисляются значения экспериментальной окислительной функции f_T . Затем, значения теоретической окислительной функции, с учётом состава образующегося комплекса определяются согласно следующему уравнению:

$$f_T^0 = (\text{СУММПРОИЗВ}(h^6 + \beta_{01010}K_1C_{a1}h^5 + \beta_{01011}K_1C_{a1}h^4 + 2\beta_{11022}K_1^2C_{a1}^2[\text{Mn}^{2+}]_p) / (h^6 + \beta_{10010}K_1C_{a1}h^5 + \beta_{110011}K_1C_{a1}h^4 + 2\beta_{11022}K_1^2C_{a1}^2[\text{Mn}^{4+}]_q)$$

Зависимость экспериментальной и теоретической окислительной функции, от pH или его логарифмов строится графически. Экспериментальные значения указанной функции (f_T) или её логарифмы ($\lg f_T$) сначала вычисляются и затем последовательно уточняются методом

итераций с использованием теоретической окислительная функции или её логарифмов ($\lg f_n$). Окислительная функции (рис. 26) отражают численные значения констант образования комплексов. Кроме того, линейные участки кривых точнее определяют областьпревалирования формирующихся комплексов в зависимости от рН. Для каждой точки при различных значениях рН f^0 определяется по изменению измеренных значений ЭДС с использованием следующего выражения:

$$f_s^0 = C_r / C_0 \exp (E - E^0) n / v$$

Здесь: $v=2,303 \cdot R \cdot T / n \cdot F$, при стандартных условиях $v=58$ mВ (для $n=1$); $n=2$; $v=58:2=29$ mВ; E^0 - стандартное значение ЭДС; E - измеренное значение ЭДС; $\exp$ - основание натурального логарифма ($\ln$); n - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

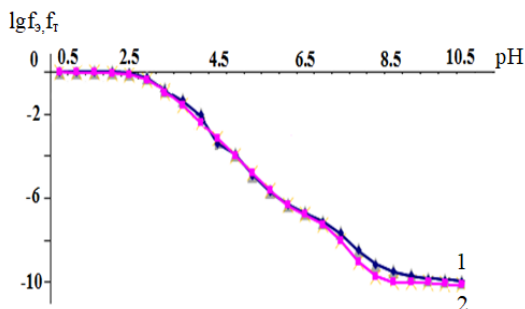


Рисунок 26 – Зависимость логарифмов экспериментальной (f_s) (кр.1) и теоретической (f_r) окислительная функции от рН при ионной силе раствора 1,0 моль/л; $C_{Mn(II)}=C_{Mn(IV)}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{HAc}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура 298,15 К.

Затем строится зависимость экспериментальной окислительная функции (f_s^0) от рН. Эту зависимость лучше представлять в логарифмической форме. В этом случае точки перегиба кривой зависимости f_s^0 от рН будут определены очень точно. Далее вычисляется теоретическая окислительная функция (f_r^0). С использованием общего уравнения теоретической функции окислительного потенциала рассчитывается теоретическая окислительная функция системы с учётом состава образовавшихся комплексных соединений и всех ионных равновесиях, присутствующих в системе:

$$f_r^0 = \frac{C_r}{C_0} \cdot \frac{\left\{ \sum_{p=1}^p \sum_{q=0}^q \sum_{i=0}^i \sum_{k=0}^k pq \beta_{apsik}^{1/p} G_{apsik}^{(p-1)/p} [H_+ L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_{p=1}^p \sum_{q=0}^q \sum_{i=0}^i \sum_{k=0}^k qp \beta_{apsik}^{1/q} G_{apsik}^{(q-1)/q} [H_+ L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}}$$

Константы образования комплексов изучаемой системы определены при 5 ионных силах рабочих растворов (табл. 22).

Таблица 22. Численные значения констант устойчивости комплексов $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$; $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ в зависимости от ионной силы раствора и значения термодинамической константы (β_{qpslk}) для системы $\text{Mn}(\text{IV})$ - $\text{Mn}(\text{II})$ - CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 298,15 К; $C_{\text{Mn}(\text{II})} = C_{\text{Mn}(\text{IV})} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

I, моль/л	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$
0,10	5,81±0,06	2,67±0,07	13,98±0,05
0,25	5,69±0,05	2,52±0,03	13,86±0,07
0,50	5,31±0,03	2,39±0,05	13,81±0,03
0,75	5,18±0,07	2,26±0,07	13,76±0,08
1,00	4,88±0,08	2,08±0,04	13,58±0,04
β_{qpslk}^0	5,84	2,70	14,00

Наиболее устойчивым комплексом марганца является гетеровалентное соединение $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$. Его константа устойчивости в изученном интервале ионных сил растворов изменяется от $13,98 \pm 0,05$ до $13,58 \pm 0,04$. Термодинамическая константа устойчивости, полученная экстраполяцией зависимости кривой констант устойчивости комплексов от ионной силы раствора к нулю (ось ординат) (β_{qpslk}^0), равна 14,00. Чем больше координированных лигандов, тем устойчивее комплексная частица. Это связано с тем, что увеличивается вероятность образования хелатных структур, а их устойчивость выше.

Первая кривая (рис. 27) относится к комплексу $[\text{Mn}^{4+}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ и описывается уравнением:

$$y = -0,388x + 14;$$

$$R^2 = 0,9321$$

Она описывается следующим образом. Уравнение имеет численные значения коэффициентов. Параметр R показывает, что достоверность вероятности приведенного эксперимента составляет 93,21 %.

Второй комплекс $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$ (рис. 27, кривая 2). Эта зависимость описывается уравнением:

$$y = -1,0298x + 5,9095$$

$$R^2 = 0,9819$$

По величине R можно сказать, что этот эксперимент имеет высокую достоверность 98,19 %. Третий комплекс (гетеровалентный) - $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$. Этот комплекс описывается уравнением прямой линии $y = -0,6218 \cdot x + 2,7073$; $R^2 = 0,9901$. Его достоверность составляет 99,01 %. Для всех комплексов определены их уравнения, алгоритмы их расчёта и достоверность эксперимента.

Для разработки оптимальных условий синтеза изучаемых комплексов прежде всего необходимы данные об условиях их образования и превалирования комплексных частиц. Поэтому последующие исследования были направлены на изучение условий формирования и превалирования комплексов (рис. 28). Определены уравнения зависимости начала pH образования ацетатных комплексов $\text{Mn}(\text{IV})$ от ионной силы

раствора (табл. 23).

Рисунок 27. - Зависимость констант устойчивости образования ацетатных комплексов Mn(IV) от ионной силы раствора при $C_{Mn(II)} = C_{Mn(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К.
1-[Mn^{IV}Ac(C₂H₅OH)₅]³⁺;
2-[Mn^{IV}AcOH(C₂H₅OH)₄]²⁺;
3-[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)₂(OH)₂(C₂H₅OH)₆]²⁺.

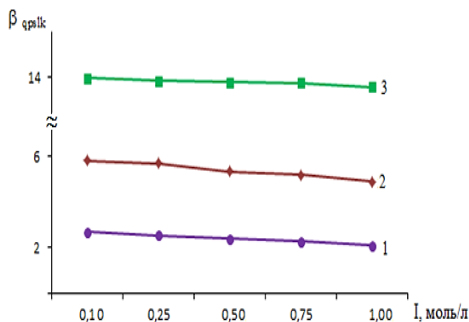


Таблица 23. Уравнения зависимости pH начала образования ацетатных комплексов Mn(IV) от ионной силы раствора.

Уравнения	Достоверность
$y = -0,151x + 8,19$	$R^2 = 0,9757$ (97,57 %)
$y = -0,34x + 6,92$	$R^2 = 0,9797$ (97,97 %)
$y = -0,38x + 4$	$R^2 = 0,9901$ (99,01 %)

Полученные значения констант образования комплексов использовались для определения степени накопления (мольной доли). Она рассчитывается по формуле $N_i = n_i / \sum n_{ij}$, а степень накопления комплекса определяется следующим образом: $\alpha_{\text{комп.}} = \frac{C_{\text{комп.}}}{C_{Mn(IV)}}$; $\alpha_{Mn(IV)} =$

$$\frac{C_{Mn(IV)}}{C_0}; \alpha_{\text{комп.}} = \frac{C_{\text{комп.}}}{C_{Mn(II)}}; \alpha_{Mn(II)} = \frac{C_{Mn(II)}}{C_r},$$

При расчёте результаты использовались для построения зависимости степени накопления (α) от pH среды, то есть диаграммы распределения комплексов (рис. 28 и 29).

Другие модельные параметры комплексов (область существования и доминирования, максимальная степень накопления), определённые по диаграммам распределения, приведены в таблицах 24 и 25.

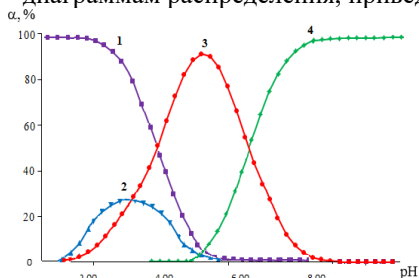


Рисунок 28 – Зависимость степени накопления комплекса Mn(IV) при ионной силе раствора 1,0; $C_{Mn(IV)} = C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{HAc} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К. 1 - **[Mn(C₂H₅OH)₆]⁴⁺;**
2-[MnAc(C₂H₅OH)₅]³⁺;
3-[MnAcOH(C₂H₅OH)₄]²⁺;
4-[Mn^{IV}Mn^{II}(Ac)₂(OH)₂(C₂H₅OH)₆]²⁺.

Как видно из диаграммы распределения комплекса Mn(IV), кривая 1 соответствует аква-комплексу [Mn(C₂H₅OH)₆]⁴⁺. Эта комплексная частица

существует при $\text{pH} > 2,0$ и постепенно уменьшается до около $\text{pH} 6,0$. Комплексу $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$ соответствует кривая 2. Максимальная степень накопления этого комплекса невелика 29,9 %, что приходится на область pH примерно 3,0.

Кривая 3 соответствует комплексу $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$, максимальное количество которого достигается при $\text{pH} = 5,0$ и составляет 93,8 %. Он менее устойчив по сравнению с предыдущим комплексом. Последний комплекс $[\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{+}$ обладает наибольшей устойчивостью ($\lg 13,58 \pm 0,1$), а его максимальная степень накопления при $\text{pH} = 8$ достигает 100 %. Процесс образования комплексов протекает в области от $\text{pH} 2,0$ до немного выше 10, то есть в широком (8 единиц pH). Эти данные позволяют получить последний комплекс с высоким выходом и минимальными затратами.

Моделирования всех рассмотренных комплексных соединений приведены в табл. 24.

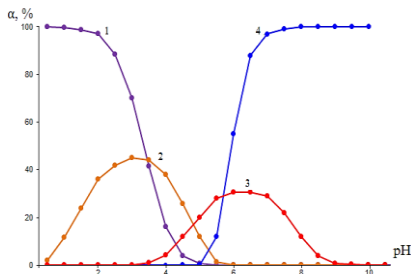
Таблица 24. Модельные параметры комплексов Mn(IV) в система Mn(IV)-Mn(II)- CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при ионной силе раствора 1,0 моль/л; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура 298,15 К.

Состав комплексов	Макс. степ. накоп. (α %)	pH	Логарифм полученной константы
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5]^{3+}$	29,90	3,0	$4,88 \pm 0,02$
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$	98,30	5,0	$2,08 \pm 0,01$
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$	100,00	7,5	$13,58 \pm 0,1$

Для двухвалентной окисленной формы марганца также получены аналогичные данные. Диаграмма распределения комплексных соединений в зависимости от pH приведена на рисунке 29.

Рисунок 29 – Зависимость степени накопления комплекса Mn(II) при ионной силе раствора 1,0; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К.

1 - $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$;
 2 - $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$;
 3 - $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$;
 4 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$.



Как видно из диаграммы распределения комплекса Mn(II), кривая 1 соответствует аква-комплексу $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^{2+}$. Эта комплексная частица существует при $\text{pH} > 2,0$ и постепенно уменьшается до примерно $\text{pH} 6,0$. Зависимость аналогична комплексной частице $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{4+}$. Ацетатному комплексу $[\text{MnAc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$ соответствует кривая 2, его максимальная степень накопления составляет 53,8 %, что приходится на область $\text{pH} \approx 3,0$. Этот комплекс обладает наименьшей стабильностью среди всех комплексов Mn(II). Кривая 3 соответствует

комплексу $[\text{MnAcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$, его максимальное количество достигается при $\text{pH} = 6,5$ и составляет 30,65 %. Он более устойчив по сравнению с предыдущим комплексом. Последний комплекс $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$ обладает наибольшей устойчивостью ($\lg\beta=13,58\pm0,1$), а его максимальная степень накопления при $\text{pH} = 7,5$ достигает 100 %. «Процесс образования комплексов протекает в интервале от $\text{pH} 2,0$ до более 10, то есть на широкой интервале (8 единиц pH). Эти данные позволяют получить последний комплекс с минимальными затратами для практического использования» [7].

Таблица 25. Модельные параметры комплексов Mn(II) в система Mn(IV)-Mn(II)- CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, при ионной силе раствора 1,0; $\text{C}_{\text{Mn(IV)}} = \text{C}_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и $\text{C}_{\text{HAc}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температуре 298,15 К.

Состав комплексов	Макс. степ. накоп. (α %)	pH	Логарифм полученной константы
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^+$	53,80	3,0	$2,56\pm0,04$
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{AcOH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^0$	30,65	6,5	$3,48\pm0,04$
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Ac})_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^+$	100,00	8,5	$13,58\pm0,01$

Система Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly- H_2O

Для обработки по данным процессам образования комплексов железа(II)-железа(III) в присутствии кобальта(II) в рабочем растворе при температуре 298,15 К и ионной силе 1,0 моль/л с использованием метода окислительного были построены экспериментальные кривые зависимости ЭДС (Е, мВ) системы от pH (рис. 30), показатели концентраций окисленной формы железа ($\text{pC}_{\text{Fe(III)}}$) (рис. 31), восстановленной формы ($\text{pC}_{\text{Fe(II)}}$) (рис. 32), двухвалентного кобальта ($\text{pC}_{\text{Co(II)}}$) (рис. 33) и лиганда - глицина ($\text{pC}_{\text{глицин}}$) (рис. 34) при различных концентрациях компонентов.

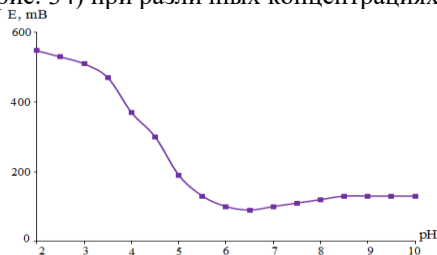


Рисунок 30. – Зависимость ЭДС от pH при температуре 298,15 К, ионной силе раствора 1,0 моль/л, $\text{C}_{\text{Fe(II)}} = \text{C}_{\text{Fe(III)}} = \text{C}_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{C}_{\text{Gly}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

«Процесс образования комплексов, как показывает рисунок, протекает от $\text{pH} 0,5$ до 10. При этом, поэтапно уменьшается ЭДС системы, т.е. формируются комплексы разного состава. Показано, что процесс образования комплексов при отсутствии кобальта наблюдается при более высоких значениях pH (рис. 31, кривая 1), снижение ЭДС (образование комплексов Fe(III)) достигает примерно 100 мВ. При участии кобальта (рис. 31, кривая 2) процесс комплексообразования наблюдается при низких значениях pH и ЭДС. Степень накопления комплексов по Fe(III) и Fe(II) определяется по тангенсу угла наклона кривых зависимости ЭДС от $\text{pC}_{\text{Fe(III)}}$

(рис. 32) и $pC_{Fe(II)}$ (рис. 33). Как видно из приведённого рисунка, при $pH = 2,0$ прямая равна нулю, то есть образование комплексов в системе отсутствует. С увеличением pH участки экспериментальных зависимостей стремятся к v . Это свидетельствует о формировании при проверенных значениях pH одноядерных комплексов $Fe(III)$. Таким образом, определённые участки принимают значения 0 и v и используются для построения моделей процессов комплексообразования» [6].

Рисунок 31 – Зависимость ЭДС системы $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ при 298,15 К, ионной силе раствора 0,25 моль/л, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Зависимости соответствуют значениям pH : 1 - 2,0; 2 - 4,0; 3 - 6,0; 4 - 8,0.

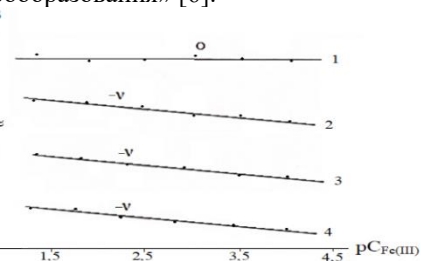
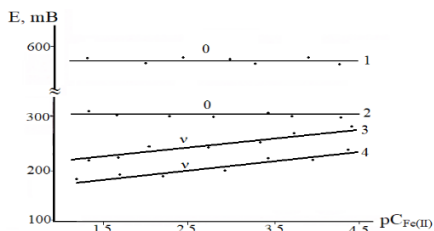


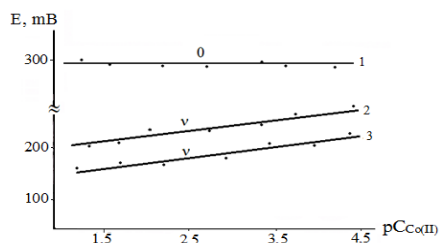
Рисунок 32. – Зависимости ЭДС системы $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ от $pC_{Fe(II)}$ при 298,15 К, ионной силе раствора 0,25 моль/л,

$C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зависимости соответствуют значениям pH : 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0. 4 - 9,0.

Участки зависимостей ЭДС от $pC_{Fe(II)}$ в интервале pH от 0,5 до 4,5 равны нулю. Это свидетельствует о том, что в области низких значений pH комплексы $Fe(II)$ не образуются. С увеличением pH участки стремятся к значению v , что, согласно теории метода окислительного потенциала, указывает на образование одноядерных комплексов $Fe(II)$. Для определения числа атомов кобальта в комплексе необходимо проанализировать участки зависимостей ЭДС от $pC_{Co(II)}$ (рис. 33). В интервале pH от 4,5 до 9,0 участки равны v , что свидетельствует о формировании комплексов с одним атомом кобальта.

Рисунок 33 - Зависимости ЭДС системы $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ при 298,15 К, ионной силе раствора 0,25, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{NGly} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Зависимости соответствуют значениям pH : 1 - 3,0; 2 - 5,0; 3 - 7,0; 4 - 9,0.



Анализ наклонов зависимостей ЭДС от pC_{Gly} позволил определить количество лигандов, координированных с атомами металлов (рис. 34). В среде с высокой кислотностью процесс комплексообразования не

наблюдается, поэтому участки экспериментальных прямых линий равны нулю.

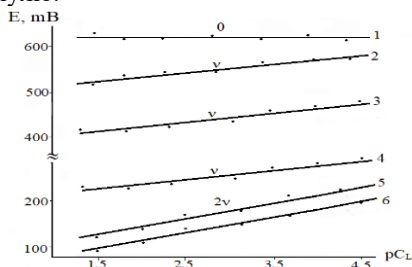


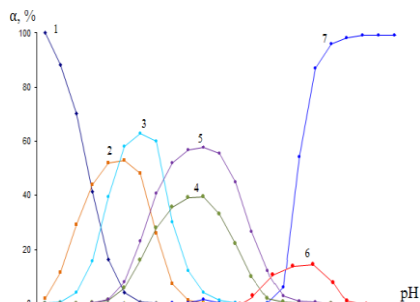
Рисунок 34. – Зависимость ЭДС от pC_{HGly} при температуре 298,15 К, ионной силе раствора 0,25, $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=C_{\text{Co(II)}}=1\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{HGly}}=1\cdot 10^{-2}$ моль/л. Зависимости соответствуют значениям рН: 1-2,0; 2-5,0; 3-6,0; 4-7,0; 5-8,0; 6-9,5.

Все участки экспериментальных зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров использованы для построения математической модели химических равновесий, существующих в системе (табл. 26). Модель состоит из столбцов, соответствующих видам зависимостей с величинами прамольнейных участков. На основе этой модели затем формируется химическая модель системы. Химическая модель также представляет собой матрицу, включающую все базисные частицы, обозначенные отдельными буквами для удобства программирования. Дополнительно создаётся столбец с порядковыми номерами вариантов базисных частиц и столбец с составом образующихся комплексов. Модель должна включать все базисные частицы системы, которые взаимодействуют друг с другом. Кроме того, учитывается образование донорно-акцепторных связей и слабых водородных связей. С аминокислотами, в том числе с глицином, образуются хелатные комплексы. **Таблица 26. Математическая матрица системы Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O при температуре 298,15 К, ионной силе раствора 1,0, $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=C_{\text{Co(II)}}=1\cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{HGly}}=1\cdot 10^{-2}$ моль/л.**

Наклон экспериментальных зависимостей ЭДС от концентрационных параметров					Состав комплексов
pH	$pC_{\text{Fe}^{3+}}$	$pC_{\text{Fe}^{2+}}$	$pC_{\text{Co}^{2+}}$	pC_{HGly}	
-v	-v	-	-	v	$[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
-v	-v	-	-	v	$[\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
-2v	-v	-	v	v	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$
-2v	-v	v	v	v	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$
-v	-	v	-	v	$[\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$
-v	-	v	-	2v	$[\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$

Составленные модели показывают, что в системе Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O в условиях проведённых экспериментов образуются всего 6 комплексов: $[\text{FeHGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$; $[\text{FeHGlyOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{HGly}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$; $[\text{FeGly}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$; $[\text{Fe}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$.

Рисунок 35. – Диаграмма распределения комплексов, при T = 298,15 K, ионной силе раствора 0,25, $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{HGly}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1-[Fe(H₂O)₆]³⁺; 2-[FeHGly(H₂O)₅]³⁺; 3-[FeHGlyOH(H₂O)₄]²⁺; 4-[Fe^{III}Co^{II}HGly(H₂O)₁₁]⁵⁺; 5-[Fe^{III}Co^{II}HGly(OH)₂(H₂O)₉]³⁺; 6-[FeGly(H₂O)₅]⁺; 7-[Fe(Gly)₂(H₂O)₄]⁰.



Железо в присутствии кобальта в исследуемой системе образует только комплексы трёхвалентного состояния. Их состав таков: [Fe³⁺Co²⁺H(Gly)(H₂O)₁₁]⁵⁺ и (гетероядерный гидроксиглицинатный комплекс) [Fe³⁺Co²⁺H(Gly)(OH)₂(H₂O)₉]³⁺. Гетероядерные комплексные частицы образуются при низких значениях pH, то есть область их образования смещена в более кислую область. Химические модели обладают преимуществом: на их основе можно создавать компьютерные программы, которые позволяют осуществлять термодинамические вычисления и определение модельных параметров очень быстро. Например, находить константы образования комплексов, их степень накопления, область доминирования при всех изменениях графических зависимостей. Механизмы комплексообразования в изученной системе представлены в табл. 27.

Таблица 27. Механизмы образования комплексов железа(II), (III) и кобальта(II) с глицином (Gly) в системе Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O при T = 298,15 K, ионной силе раствора 0,25, $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}=C_{Co(II)}=1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{HGly}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Возможные механизмы образования комплексов железа(II), (III) и кобальта(II) с глицином (Gly)
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] ↔ [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + H ₂ O
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] + H ₂ O ↔ [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + H ₃ O ⁺ [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + H ₂ O ↔ [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + H ₃ O ⁺
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₃ O ⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [HGly] [±] + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺ + H ₃ O ⁺ [FeHGly(H ₂ O) ₅] ³⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺ + H ₃ O ⁺ [FeHGlyOH(H ₂ O) ₄] ²⁺ + [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺ + H ₃ O ⁺
[Fe ^{III} Co ^{II} HGly(OH) ₂ (H ₂ O) ₉] ³⁺ + H ₃ O ⁺ ↔ [Fe ^{III} Co ^{II} HGly(H ₂ O) ₁₁] ⁵⁺ + H ₂ O
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + [Gly] ⁻ ↔ [FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + 2[Gly] ⁻ ↔ [Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + 2 H ₂ O
[FeGly(H ₂ O) ₅] ⁺ + [Gly] ⁻ ↔ [Fe(Gly) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₂ O

Согласно теории метода окислительного потенциала, если объединить отдельные части уравнений прямых участков экспериментальных кривых, можно получить общее уравнение

окислительного потенциала. Это уравнение включает все константы образования комплексов и равновесные концентрации металлов.

$$\varphi = \varphi^O + \nu / e \lg C_O / C_r + \nu / e \lg \sum_{l=1}^q \sum_{s=0}^p \sum_{o=0}^s \sum_{k=0}^l qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} / e \lg \sum_{o=0}^q \sum_{l=1}^p \sum_{s=0}^s \sum_{k=0}^l pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q}$$

Исследование физиологической активности комплексов на зерне пшеницы сорта «Сафедак»

В аграрной промышленности в качестве стимуляторов роста растений широко применяются комплексные соединения цинка. Они содержат микроэлементы, усиливают иммунную систему растений к заболеваниям. Кроме того, способствуют их адаптации к климатическим условиям среды, повышают урожайность и улучшают его качество.

В существующей литературе вопросы сроков, концентрации и способов применения микроэлементов при производстве пшеницы освещены недостаточно. Несмотря на то, что технология возделывания пшеницы в Таджикистане достигла высокого уровня, одной из актуальных проблем остается воздействие негативных факторов, приводящих к снижению урожайности и ухудшению качества зерна. Например, в последние десятилетия в развитых странах активно применяется метод предпосевной обработки семян пшеницы различными биологически активными соединениями. Данный современный метод оптимизирует режимы освещенности, теплового воздействия, аэрации и водопотребления растений. Для повышения качества продукции и объема урожая необходимо увеличить энергию прорастания семян. В лабораторной обстановке изучалось воздействие цинковых комплексов с биоактивным лигандом-аминокислотой серин, на показатели энергии прорастания пшеничных семян, а также на темпы увеличения длины проростков и корневой системы. Предварительно были установлены наиболее эффективные концентрации координационного соединения для предпосевной обработки семян пшеницы сорта «Сафедак».

До начала опытов подготовленные семена пшеницы выдерживали в течение 3,0–3,5 часов в водных растворах комплекса цинка с серином с концентрационными значениями 0,001%, 0,005% и 0,01%. Контрольные образцы замачивались в дистиллированной воде, в то время как в прототипе применялся 0,002%-й раствор агrostимулятора (лимонной кислоты). Оценку энергии прорастания производили спустя сутки, а всхожести — через последующие двое суток.

Результаты, приведенные в таблице 28, демонстрируют, что наиболее выраженное положительное влияние оказал раствор комплексного соединения цинка с серином в концентрации 0,01% $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$. Согласно данным таблицы 28, разница по сравнению с

контрольным вариантом составила: по энергии роста 23,50% и по всхожести 19,00%. Остальные варианты имели незначительные отличия от контроля. При этом во всех вариантах, где применялся комплекс цинка, показатели энергии роста и всхожести существенно превышали показатели контрольной группы.

Таблица 28. Влияние концентрации комплекса цинка с серином $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ на энергию проростания и всхожесть зерен пшеницы сорта «Сафедак»

Варианты, процентрация соединений, %	Показатели	Повторности				Средние значения	
		1	2	3	4	М	±
Контроль (дистиллированная вода)	Энергия проростания	51,0	53,0	53,0	55,0	53,00	-
	Всхожесть	72,0	74,0	75,0	73,0	73,50	-
Лимонная кислота, 0,002	Энергия проростания	65,0	67,0	65,0	68,0	66,2	13,2
	Всхожесть	83,0	85,0	84,0	83,0	83,75	10,75
Комплекс цинка с серином, 0,001	Энергия проростания	64,0	70,0	66,0	71,0	67,75	14,75
	Всхожесть	81,0	80,0	82,0	80,0	80,75	7,2
Комплекс цинка с серином, 0,005	Энергия проростания	64,0	62,0	63,0	62,0	62,75	9,75
	Всхожесть	81,0	79,0	80,0	81,0	80,2	6,75
Комплекс цинка с серином, 0,01	Энергия проростания	73,0	74,0	81,0	78,0	76,50	23,50
	Всхожесть	93,0	91,0	92,0	94,0	92,50	19,00

Выводы

1. Впервые методом рН-метрического титрования исследованы протолитические свойства электролитов карбоксильных и аминок групп аминокислот серина и цистеина при различных температурах (298,15; 308,15; 318,15; 328,15 и 338,15 К) и различных ионных силах рабочих растворов (0,10; 0,2; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л). Определены значения констант диссоциации указанных аминокислот в две ступени: $pK_1(\text{COOH})$, $pK_2(-\text{NH}_3^+)$ и при трех концентрациях 0,01; 0,02 и 0,03 моль/л. Построены диаграммы распределения их катионных, цвиттер-ионных и анионных форм при различных температурах и изученных ионных силах, а также выявлены закономерности влияния указанных параметров. Найдена математическая зависимость этих процессов, определены их коэффициенты и показано, что точность экспериментальных результатов является высокой и составляет $97,60 \div$

- 99,50 %. [1-A], [15-A], [16-A], [19 -A], [25-A], [25-A], [32-A], [33-A], [35-A], [38-A], [39-A].
2. Методом потенциометрического титрования при температурах 278,15; 288,15; 298,15; 308,15 и 318,15 К изучены закономерности процессов комплексообразования в системе $\text{Zn(II)-Serin-H}_2\text{O}$. Результаты подтвердили образование следующих комплексных соединений: $[\text{Zn(HSer)(H}_2\text{O)}_3]^{2+}$; $[\text{Zn(HSer)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^{2+}$ $[\text{Zn(Ser)(H}_2\text{O)}_3]^+$; $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^0$; $[\text{Zn(Ser)(OH)(H}_2\text{O)}_2]^0$. Константы устойчивости данных соединений рассчитаны по методу Бьеррума. Установлено, что первый и третий комплексы являются неустойчивыми, вследствие чего при повышении температуры на 20 – 30 градусов эти соединения не образуются. Всего образуются три комплекса, лигандом которых выступает анион серина [1-A], [9-A], [21-A], [26-A].
 3. Методом рН-метрии исследованы закономерности влияния температуры и ионной силы на процесс комплексообразования, состав и устойчивость комплексов в системе $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$. Доказано, что в данной системе образуются комплексы $[\text{Ag(HMet)}_2]^+$; $[\text{Ag(Met)(H}_2\text{O)}]^0$; $[\text{Ag(Met)}_2]^-$, значения констант образования которых определены по методу Бьеррума. Впервые рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования серебра(I) с метионином в различных температурных интервалах (298,15 - 338,15 К) и показано, что процессы на всех стадиях являются самопроизвольными и экзотермическими. Доказано, что повышение температуры снижает константы устойчивости комплексов в соответствии с закономерностями химической термодинамики [1-A], [8-A], [11-A], [14-A], [29-A], [38-A].
 4. Впервые процессы комплексообразования в системах Mn(IV)-Mn(II) в среде этилового спирта и раствора уксусной кислоты и $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ изучены методом оксидационного потенциала Кларка-Никольского в диапазоне рН от 0,5 до 12,0 при температурах 298,15; 308,15 К и ионной силе рабочего раствора 0,10; 0,2; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л. Установлено, что в указанных системах образуются гомо-, гетероядерные и гетеровалентные комплексы различного состава и устойчивости. Даны рекомендации по разработке оптимальных условий для синтеза комплексов в твердом виде [2-A], [3-A], [4-A], [5-A], [6-A], [7-A], [10-A], [14-A], [17-A], [18-A], [20-A], [22-A], [23-A], [24-A], [27-A], [28-A], [30-A], [34-A], [39-A].
 5. На основе материального баланса и взаимодействующих частиц определен механизм образования координационных соединений, а также изучены все параметры системы медь-цистеин в водном растворе [1-A], [19-A], [25-A], [29-A], [35-A], [37-A], [39-A].
 6. Впервые проведен сравнительный анализ закономерностей изменения устойчивости координационных соединений, образующихся в растворе,

в ряду переходных металлов. Установлено, что константы образования комплексов возрастают в соответствии с классическим рядом Ирвинга-Уильямса в последовательности $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Cu(II) > Zn(II)$, что связано с уменьшением ионного радиуса и увеличением энергии стабилизации кристаллического поля. Доказано, что в модельных системах серосодержащие аминокислоты (цистеин и метионин) образуют более устойчивые комплексы по сравнению с кислородсодержащими аминокислотами (глицин и серин). Данный факт обусловлен полидентатностью лигандов, а также их высокой координационной способностью [2-А], [3-А], [4-А], [5-А], [7-А], [10-А], [14-А], [18-А], [20-А], [22-А], [23-А], [24-А], [27-А], [28-А], [30-А], [34-А], [39-А].

7. В лабораторных условиях изучено влияние замачивания семян пшеницы сорта «Сафедак» в 0,01 %-А растворе комплекса цинка с серином $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ на их ростовые показатели. Установлено, что при этом энергия прорастания увеличилась на 23,50 %, всхожесть на 19,0 %, длина проростков и корней на 28,8 % и 29,4 % соответственно, а масса корней возросла на 40,0 %. На основании полученных результатов синтезированный комплекс рекомендуется в качестве эффективного агротехнологического метода для повышения посевных качеств семян пшеницы [1-А], [9-А], [21-А], [26-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов исследования

1. Точные значения протолитических констант и констант комплексообразования, полученные с исключительно высокой статистической достоверностью в широких диапазонах температур и ионной силы растворов, рекомендуются в качестве надежных справочных данных для включения в отечественные и международные базы химических данных.

2. Рекомендуется использовать разработанные модели и установленные закономерности комплексообразования исследуемых биометаллов в водных и спиртовых средах в качестве методического руководства для оптимизации условий синтеза новых твердых лекарственных препаратов и катализаторов.

3. Теоретические результаты работы, касающиеся протолитических свойств и процессов ионизации аминокислот (сери́на, цистеина и метионина), а также предложенные математические модели и регрессионные уравнения, рекомендуются к использованию при написании научных монографий, учебников, методических пособий и чтении спецкурсов для студентов, магистрантов и докторантов PhD.

4. Рекомендуется внедрить применение полученного комплексного соединения $[\text{Zn}(\text{Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ в качестве эффективного стимулятора роста растений при выращивании пшеницы сорта «Сафедак». Целевое использование данного биоконплекса для увеличения массы корней и энергии роста культур рекомендуется как эффективный агротехнологический метод повышения устойчивости растений и увеличения урожайности.

5. Перспективным направлением дальнейших исследований является проведение широких испытаний *in vitro* и *in vivo* с целью глубокого изучения биологической активности полученных комплексов Mn(II) , Mn(IV) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Zn(II) и Ag(I) , в частности их антибактериальных и антимикробных свойств, а также определения их антиоксидантной активности в живых системах.

6. Предложенные математические модели и регрессионные уравнения могут служить фундаментальным инструментом для прогнозирования поведения сложных биологических и технологических систем. Дальнейшим вектором развития является применение этих моделей для дизайна и синтеза новых материалов с заданными (запрограммированными) свойствами на основе взаимодействия биометаллов с другими органическими и полидентатными лигандами.

Список литературы

1. Азизов, Т. А. Координационные соединения некоторых переходных металлов с биолигандами и их применение / Т. А. Азизов // - Ташкент: Фан, -2009. -184 с.
2. Наумов, В. И. Комплексные соединения / В.И. Наумов, Ж.В. Мацулевич, О.Н. Ковалева // – Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, - 2019. - 173 с.
3. 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.
4. Буков, Н. Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: дис. ... доктора химических наук: 02.00.01 / Буков Николай Николаевич. – Краснодар, - 2007. - 324 с.
5. Маджидов, И.А. Процессы образования координационных соединений серебра с метионином. И.А. Маджидов. Автор. дисс. кандидата наук. -Душанбе, -2023. -21 с.
6. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы $\text{Fe(II)} - \text{Fe(III)}$ - глицин - $\text{Na(H)ClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, Э.Ф.

- Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.
7. Файзуллозода, Э.Ф. Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ / Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Бобоназарзода, Ф. Мираминзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2025. -№ 2(70). -С. 96-103.
8. Исаева В. А. Термодинамические характеристики комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом и кислотно-основных равновесий лиганда в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом / В.А. Исаева, Г.И. Репкин, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология. – 2014. Том 57, № 3. С. 49-54.

ПЕРЕЧЕНЬ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монография:

[1-М]. Рахимова, М. Общие комплексообразующие свойства изолейцина и триптофана / М. Рахимова, М.У. Бобоев, **Э.Ф. Файзуллоев**, К.Д. Суяров, У.Х. Бобоев. - Душанбе: -Сино. -2020. -108 с.

[2-М]. Рахимова, М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка-Никольского / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Дж.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. -Душанбе: -«ЭР-граф», -2020. -312 с.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, и других профильных научных журналах, индексируемых в международных базах данных:

[3-М]. Rakhimova, M. Iron Complexes with Monocarboxylate Anions: Models of Their Formation / M. Rakhimova, T.M. Nurmatov, N.Z. Yusupov, M.A. Ismailova, **E. Faizullaev** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. -2013. -Vol. 58. -№ 6. -P. 719-723.

[4-М]. Рахимова, М. Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот Модели процессов их образования / М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.А. Исмаилова. // Журнал неорганической химии. -2013. -Vol. 58. -№ 6. -P. 813-818.

[5-М]. **Файзуллоев, Э.Ф.** Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа / Э.Ф. Файзуллоев, М. Рахимова, Ч.А. Давлатшоева, К.Ч. Суяров, М.У. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2014. -№ 1/4 (153). -С. 66-72.

- [6-М]. Рахимова, М.М. Гидроксильное смешанолигандное комплексообразование переходных металлов / М.М. Рахимова, К. Ч. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исмамов // Наука и инновация Таджикского национального университета. Серия естественных и экономических наук. - 2014. -№ 1. -С. 123-126.
- [7-М]. Rahimova, M. Hidroxyl Complexation of Fe (III)-Fe(II)-Na(H)ClO₄-H₂O / M. Rahimova, J.A. Davlatshoeva, **E.F. Fayzulloev**, A.K. Ismatov // American Journal of Chemistry and Application. -2016. -3(3). -P. 13-18.
- [8-М]. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра (I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.В. Кузин // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 1. -С. 200-207.
- [9-М]. Рахимова, М. Процессы образования координационных соединений в системе Zn-триптофан-физиологический раствор / М. Рахимова, М.У. Бобоев, К.Ч. Суяров, **Э.Ф. Файзуллоев**, У.Х. Бобоев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 2. -С. 226-238.
- [10-М]. Rakhimova, M. Complex formation in the Fe(II)-Fe(III)-acrylamide-water System and chemical models / M. Rakhimova, **E. Faizulloev**, A. Mametova, N. Askalieva, H. Gafforova, A. Dzhumanazarova, G. Zhakypova and Z. Abdullaeva // Journal of coordination chemistry Published online: -2020. -PP. 2-10.
- [11-М]. Самадов, А.С. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с некоторыми N- и N', N'-замещенными тиомочевинами в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, А.Г. Чередниченко, Г.З. Казиев, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.Ф. Степанова // Жур. неор. химии. -2022. -№ 10. -С. 1453-1458.
- [12-М]. Рахимова, М. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)- Fe(III) - глицин -Na(H)ClO₄ - H₂O на состав образующихся комплексов / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Ч.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова // От химии к технологии шаг за шагом. -2023. -Т. 4. -Вып. 1. -С. 15-21.
- [13-М]. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect of the Protolytic Properties of Some Alifatic Amino Acids / A.S.Samadov, J.Y.Khakimov, A.A. Stepnova, **E.F.Faizullozoda** and A.V.Kuzin // Russian Journal of PhyCysal Chemistry. -2025. -Vol. 99. -№ 4. -PP. 720-726.
- [14-М]. Хакимзода, Ч.Н. Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицилати α- (β)- аланинат ионами в водных растворах / Ч.Н. Хакимзода, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Ч. Суяриён, **Э.Ф. Файзуллозода** // Известия Национальной академии наук ТаДжикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2025. -№ 2(199). -С. 127-132.

[15-М]. **Файзуллозода, Э.Ф.** Процессы комплексообразования в гомогенной окислительно-восстановительной системе $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ / Э.Ф. Файзуллозода, Ч.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Г.Б. Бобоназарзода, Ф. Миразинзода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. -2025. -№ 2(70). -С. 96-103.

[16-М]. Жоробекова, М.Б. Гетероядерные комплексы Fe^{II} , Fe^{III} и Mn^{II} с ацетат ионами / М.Б. Жоробекова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М. Рахимова, Ф. Миразинзода // Журнал физической химии. -2025. -Том 99. -№ 10. -С.1505-1512.

[17-М]. Самадов, А.С. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства некоторых алифатических аминокислот / А.С. Самадов, Ч.Н. Хакимов, А.Ф. Степнова, **Э.Ф. Файзуллозода**, А.В. Кузин // Журнал физической химии. -2025. -Т. 99. -№ 5. -С. 732-739.

Малый патент на изобретение:

[18-М]. Малый патент № TJ 1357 РТ. Способ определения состава глицинатных комплексов в гомогенной системе железа(II)-железа(III)-и констант их образования / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, Ч.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ш.С. Эмомадова; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2201727. Дата подачи заявки 07.09.2022. Зарегистрировано 15.03.2023.

[19-М]. Малый патент TJ № 1465 РТ. Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.Б. Жоробекова, Ч.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Миразинзода; патентообладатель - Эшова Г.Б. -№ 2301855. Дата подачи заявки 05.07.2023. Зарегистрировано 19.02.2024.

Тезисы статей в материалах научных конференций:

[20-М]. Yusupov, N.Z. Complication of iron (II) (III) in aqueous solutions of monobaCys organic acid, models of the processes / N.Z. Yusupov, **E.F. Faizullaev**, A.K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M.M. Rakhimova, N.O. Rakhimova // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). -Иваново. -2013. -С. 45-46.

[21-М]. Юсупов, Н.З. Комплексообразование железа (II) (III) в водных растворах одноосновных органических кислот, модели процессов / Н.З. Юсупов, **Э.Ф. Файзуллоев**, А.К. Исмаев, Ш. Бекбудова, Н.О. Рахимова // Материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная. Химия жидкофазных систем». -Иваново. -2013. -С. 45.

[22-М]. **Faizullaev, E.F.** Salt composition for therapeutic baths with an extract of juniper berries and coordination compounds of iron. / E.F. Faizullaev, A. Ismatov, M. Boboev, E. Kudratulloev, B. Sultonov, S. Sobirov, N.Y. Shukurova, M.S. Tabarov. // Материалы XXVI Международная чугаевская конференция

по координационной химии. -Суздаль, Иваново. - 2014. -С. 60-62.

[23-М]. Файзуллоев, Э.Ф. Таъсири қувваи ионӣ ба раванди комплексҳосилкунӣ дар маҳлул / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмоилова, А.С. Самадов, С.С.Комилов // Маводи конференсияи дуҷуми ҷумҳурии илмӣ-назаривии олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон». -Душанбе. -2016. -С. 200-202.

[24-М]. Давлатшоева, Ҷ.А. Процессы образования координационных соединений цинка и железа с аминокислотами / Ҷ.А. Давлатшоева, М.У. Бобоев, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Л.В. Квятковская // Материалы XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». -Суздаль: -2018. -С. 53-54.

[25-М]. Rakhimova, M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / **E.F. Faizullaev**, M. Rakhimova, F. Miraminzoda // International conference on chemical biology and drug discovery. -Singapore: - 2019. -P. 44.

[26-М]. Курбонбеков, Ҷ.С. Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта (II) в водно-ацетатной среде // Ҷ.С. Курбонбеков, Ш.С. Эмомадова, Ҷ.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, М.Б. Жоробекова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». -Душанбе: -Сино. -2020. -С. 24-27.

[27-М]. Рахимова, М. Исследование процессов комплексообразования в системе Cu(0)-Cu(II)-имидазол-вода / М. Рахимова, Г.Б. Эшова, **Э.Ф. Файзуллоев**, Ҷ.А. Давлатшоева, Н.У. Кабутаршоева // **Международный конгресс по химии гетероциклических соединений. -Сочи. -2021. -С. 378**

[28-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Устойчивость смешаннолигандных, глицинатных гидрокс комплексов железа (II) при ионной силе раствора 0,75 моль/л. / Э.Ф. Файзуллозода, Г.Б. Эшова, Ҷ.А., Давлатшоева, М. Рахимова // Материалы XIII международной теплофизической школы «Теплофизика и информационные технологии». -Душанбе. -2022. -С. 145-150.

[29-М]. Рахимова М., Природная аминокислота-метионин и её комплексообразующая способность / М. Рахимова, **Э.Ф. Файзуллозода**, И.А. Маҷидов, Ф. Мираминзода // Материалы X международная научно-практическая конференция на тему «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». -Андижан: -2023. -С. 287-290.

[30-М]. Ҳақимов, Ҷ.Н. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳарорати 298 К дар маҳлули обӣ / Ҷ.Н. Ҳақимов, **Э.Ф. Файзуллозода**, М.М. Нарзиқулзода, А.С. Самадов // Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. -2023. -С. 10-14.

[31-М]. Ҳақимов, Ҷ.Н. Системабандии хосияти кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои алифатии моноаминӣ ва монокарбоксилӣ дар ҳарорати 298,15 К / Ҷ.Н. Ҳақимов, М.К. Каримов, А.С. Самадов, **Э.Ф. Файзуллозода**

// Маводи конференсияи III илмӣ-амалии олимони ҷавони ДМТ. -Душанбе. -2023. -С. 43-48.

[32-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Влияние ионной силы раствора на устойчивость гидроксоглицинатных комплексов Fe (II) и Fe(III) / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова, Г.Б. Эшова, Ҷ.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода // Сборник статей VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии». -Душанбе. -2024. -С. 213-220.

[33-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Системабандии ҳосияти протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ / Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов, Ҷ.Н. Ҳақимов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. -Душанбе. -2024. -С. 76-82.

[34-М]. Нарзиқулзода, М.М. Омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тирозин дар ҳароратҳои 278,15-288,15 К дар маҳлули обӣ / М.М. Нарзиқулзода, Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов // Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ. -Душанбе. -2024. -С. 113-119.

[35-М]. Каримов, М. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии мис(II) бо глитсин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, Самадов А.С., Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникаӣ”. -Душанбе. -2025. -С. 130-134.

[36-М]. Нарзиқулзода, М.М. Раванди протолитӣ дар баъзе аминокислотаҳои ароматӣ / М.М. Нарзиқулзода, Ҷ.Н. Ҳақимзода, Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникаӣ”. -Душанбе. -2025. -С.185-189

[37-М]. Каримов, М. Ҳосияти кислотагӣ - асосии серин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, Ҷ.Н. Ҳақимзода, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносии ва техникаӣ”. -Душанбе. -2025. -С. 182-185.

[38-М]. Самадов, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства серебра(I) и их протолитических свойств / А.С. Самадов, Д.Н. Ҳақимзода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллозода // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. -Душанбе. -2025. -С. 16-19.

[39-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Процесс комплексообразования в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH₃COOH-H₂O / Э.Ф. Файзуллозода, М. Рахимова // Материалы международной научно-практической конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. -Душанбе. -2025. -С. 167-173.

АННОТАТСИЯ

ба таҳқиқоти диссертатсионии Файзуллозода Эркин Фатхулло дар мавзӯи «Таҳқиқи хосиятҳои протолитии кислотаҳои органикӣ ва равандҳои комплексҳосилшавии онҳо бо d – металлҳои интиқолий» барои дарёфти дараҷаи илмӣ доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои 1.4.2 Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5 Химияи физикӣ

Калимаҳои калидӣ: кислотаи атсетат, глитсин, серин, систеин, метионин, металлҳои интиқолий, манган, оҳан, кобальт, мис, рух, нукра, протолитӣ, комплексҳосилшавӣ, функсияҳои термодинамикӣ.

Объекти таҳқиқоти илмӣ: катион-свитер-ион-аниони кислотаҳои органикӣ, $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$, $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$, $Cu(II)-Cys-H_2O$, $Zn(II)-Ser-H_2O$, $Ag(I)-Met-H_2O$, донаи гандум.

Ҳадафи таҳқиқот: мукаммалкунии таҳқиқ ва омӯзиши хосиятҳои протолитии кислотаҳои атсетат, глитсин, систеин, серин ва метионин равандҳои комплексҳосилшавии онҳо бо металлҳои интиқолий: Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag мебошад.

Усулҳои таҳқиқот: усулҳои муосири физико-химиявии pH-метрӣ, потенциали оксидонӣ, функсияи оксидонӣ ҷиҳати таҳқиқ намудани хосиятҳои протолитии як қатор кислотаҳои органикӣ ва равандҳои комплексҳосилшавии онҳо бо металлҳои интиқолий: Mn, Fe, Co, Cu, Zn ва Ag.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот:

- аввалин бор равандҳои диссотсиатсияи электролитии аминокислотаҳои серин ва систеин дар ҳарорат ва қувваҳои ионии гуногун бо усули pH-метрӣ ва истифодаи барномаҳои компютери «Excel», «Sigma-Plot 10» ва «DeltaX» таҳқиқ карда шуд;

- бори аввал равандҳои ҳосилшавии комплексҳои гомо- ва гетеровалентиву гетеродрой дар системаҳои $Mn(II)-Mn(IV)-CH_3COOH-C_2H_5OH$ ва $Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H_2O$ дар ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳдудҳо мавриди таҳқиқ қарор гирифт;

- аввалин маротиба равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Cu(II)-Cys-H_2O$ дар ҳарорат ва қувваҳои ионии гуногуни маҳдуд бо усули pH-метрӣ, таҳқиқ гардид;

- аввалин маротиба равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Zn(II)-Ser-H_2O$ дар ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳдудҳои қурӣ гуногун таҳқиқ карда шуд;

- равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар системаи $Ag(I)-Met-H_2O$ дар ҳарорат ва қувваҳои ионии маҳдудҳои қурӣ омӯхта шуда, муодилаҳои изотерма ва изобараи реаксияҳои химиявӣ ва ҳамаи функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб карда шуд;

- Бори аввал таъсири комплекси $[Zn(Ser)_2(H_2O)_2]^0$ ба қобилияти сабиши тухми гандуми навъи «Сафедак» дар шароити озмоишгоҳӣ санҷиш гузаронида шуда, таъсири он омӯхта шуд.

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот. Таҳқиқоти мазкур заминаи бунёдии илмиро дар соҳаи химияи ғайриорганикӣ, физикӣ ва координатсионӣ фароҳам оварда, роҳҳои нави истифодаи микроэлементҳои ҳаётан муҳимро дар шакли пайвастҳои комплексӣ муайян менамояд. Бо назардошти он ки металлҳои омӯхташуда $Mn(II)$, $Mn(IV)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ ва $Ag(I)$ ба гурӯҳи биометаллҳои ҳаёӣ дохил шуда, дар организмҳои зинда вазифаҳои муҳимро иҷро мекунанд, муайян намудани параметрҳои дақиқи таъсири мутақобилаи онҳо бо лигандҳои органикӣ, аз ҷумла аминокислотаҳои серин, систеин ва метионин, аҳамияти баланди назариявӣ ва амалӣ дорад. Дар натиҷаи таҳқиқот хосиятҳои протолитӣ ва равандҳои ионизатсияи ин кислотаҳо, инчунин қиматҳои константаҳои диссотсиатсия ва ҳосилшавии комплексҳо бо саҳеҳияти ниҳоят баланди омӯрӣ (97,00 - 99,50%) дар ҳудудҳои васеи ҳарорат (278,15 - 338,15 K) ва қувваи ионии маҳдудҳо (0,1 - 1,0мол/л) муайян гардиданд.

АННОТАЦИЯ

к диссертационному исследованию Файзуллозода Эркина Фатхулло на тему: «Исследование протолитических свойств органических кислот и процессов их комплексообразования с переходными d-металлами», представленному на соискание учёной степени доктора химических наук по специальностям 1.4.2.

Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия

Ключевые слова: уксусная кислота, глицин, серин, цистеин, метионин, переходные металлы, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, серебро, протолитические свойства, комплексообразование, термодинамические функции.

Объекты исследования: катионные, цвиттер-ионные и анионные формы органических кислот; системы $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$, $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$, $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$, $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$; зерно пшеницы.

Цель исследования: углублённое изучение и совершенствование представлений о протолитических свойствах уксусной кислоты, глицина, цистеина, серина и метионина, а также исследование процессов их комплексообразования с переходными металлами Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Ag.

Методы исследования: современные физико-химические методы, включая pH-метрию, измерение окислительного потенциала и окислительной функции, использованные для изучения протолитических свойств ряда органических кислот и процессов их комплексообразования с переходными металлами Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Ag.

Научная новизна исследования:

- впервые методом pH-метрии с использованием компьютерных программ «Excel», «Sigma-Plot 10» и «DeltaX» исследованы процессы электролитической диссоциации аминокислот серина и цистеина при различных температурах и значениях ионной силы;
- впервые изучены процессы образования гомо- и гетеровалентных, а также гетероядерных комплексов в системах $\text{Mn(II)-Mn(IV)-CH}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H}_2\text{O}$ при различных температурах и ионной силе растворов;
- впервые методом pH-метрии исследованы процессы комплексообразования в системе $\text{Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$ при различных температурах и ионной силе растворов;
- впервые изучены процессы образования комплексов в системе $\text{Zn(II)-Ser-H}_2\text{O}$ при различных температурах и ионной силе рабочих растворов;
- исследованы процессы комплексообразования в системе $\text{Ag(I)-Met-H}_2\text{O}$ при различных температурах и ионной силе рабочих растворов, рассчитаны уравнения изотерм и изобар и определены все основные термодинамические функции;
- впервые в лабораторных условиях изучено влияние комплекса $[\text{Zn(Ser)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{10}$ на способность к прорастанию семян пшеницы сорта «Сафедак».

Рекомендации по практическому использованию результатов исследования. Проведённое исследование создаёт фундаментальную научную основу в области неорганической, физической и координационной химии, а также определяет новые направления использования жизненно важных микроэлементов в форме комплексных соединений. Учитывая, что исследованные металлы Mn(II), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) и Ag(I) относятся к группе биологически значимых металлов и выполняют важные функции в живых организмах, установление точных параметров их взаимодействия с органическими лигандами, в частности с аминокислотами серином, цистеином и метионином, имеет большое теоретическое и практическое значение. В результате исследования были определены протолитические свойства и процессы ионизации указанных кислот, а также значения констант диссоциации и комплексообразования с высокой статистической достоверностью (97,00–99,50 %) в широком диапазоне температур (278,15–338,15 K) и ионной силы растворов (0,1–1,0 моль/л).

ABSTRACT

of the dissertation research by Erkin Fathullo Fayzullozoda entitled “Investigation of the Protolytic Properties of Organic Acids and the Processes of Their Complex Formation with Transition d-Metals”, submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Chemical Sciences in the specialties 1.4.2. Inorganic

Chemistry and 1.4.5. PhyCysal Chemistry

Keywords: acetic acid, glycine, serine, cysteine, methionine, transition metals, manganese, iron, cobalt, copper, zinc, silver, protolytic properties, complex formation, thermodynamic functions.

Objects of the study: cationic, zwitterionic, and anionic forms of organic acids; the systems Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH, Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O, Cu(II)-Cys-H₂O, Zn(II)-Ser-H₂O, Ag(I)-Met-H₂O; wheat grains.

Research objective: to advance and deepen the understanding of the protolytic properties of acetic acid, glycine, cysteine, serine, and methionine, as well as to investigate the processes of their complex formation with the transition metals Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ag.

Research methods: modern phyCysochemical methods, including pH-metry, oxidation potential measurements, and oxidation function analysis, were employed to investigate the protolytic properties of a number of organic acids and the processes of their complex formation with the transition metals Mn, Fe, Co, Cu, Zn, and Ag.

Scientific novelty of the research:

– For the first time, the processes of electrolytic dissociation of the amino acids serine and cysteine at various temperatures and ionic strengths were investigated by the pH-metric method using the computer software packages Excel, SigmaPlot 10, and DeltaX.

– For the first time, the formation processes of homo- and heterovalent, as well as heteronuclear complexes, in the systems Mn(II)-Mn(IV)-CH₃COOH-C₂H₅OH and Fe(II)-Fe(III)-Co(II)-Gly-H₂O were studied under different temperature conditions and ionic strengths of the solutions.

– For the first time, the processes of complex formation in the Cu(II)-Cys-H₂O system were investigated by the pH-metric method at various temperatures and ionic strengths of the solution.

– For the first time, the formation of complexes in the Zn(II)-Ser-H₂O system was studied at different temperatures and ionic strengths of the working solutions.

– The processes of complex formation in the Ag(I)-Met-H₂O system were investigated at different temperatures and ionic strengths of the working solutions; the equations of isotherms and isobars were derived, and all major thermodynamic functions were determined.

– For the first time, under laboratory conditions, the effect of the complex [Zn(Ser)₂(H₂O)₂]⁰ on the germination capacity of wheat seeds of the “Safedak” variety was investigated.

Recommendations for the practical application of the research results. The conducted research provides a fundamental scientific basis in the fields of inorganic, phyCysal, and coordination chemistry and identifies new directions for the application of essential trace elements in the form of coordination compounds. Considering that the investigated metals Mn(II), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), and Ag(I) belong to the group of biologically significant metals and perform vital functions in living organisms, the determination of precise parameters governing their interactions with organic ligands, particularly the amino acids serine, cysteine, and methionine, is of considerable theoretical and practical importance. As a result of the study, the protolytic properties and ionization processes of the aforementioned acids, as well as the values of dissociation and complex formation constants, were determined with high statistical reliability (97,00–99,50%) over a wide temperature range (278,15–338,15 K) and ionic strength range of the solutions (0,1–1,0 mol/L).