

УДК: 544 (575.3)
ББК: 24.5 (2Т)
М-63

На правах рукописи

МИРАМИНЗОДА ФАРИДА

**«ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА
С ЦИТРАТ - ИОНАМИ»**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Душанбе - 2024

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета.

Научный руководитель: **Рахимова Мубаширхон** - доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета.

**Официальные
оппоненты:**

Курзина Ирина Александровна - доктор физико-математических наук, профессор ФГБНОУ Томского государственного университета химического факультета

Кабиров Джовидон Нурмахмадович - кандидат химических наук, доцент кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет имени Абуали ибни Сино»

Ведущая организация: кафедра общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. академика М. Осими.

Защита состоится 05 декабря 2024 года в 15:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D.KOA-010 при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж.
E-mail: nazira64@inbox.ru.

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

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Н.С. Бекназарова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и необходимость проведения исследований. Всем известно, что железо в биологических организмах является металлом жизни, т.е. незаменимым важным микроэлементом. Железа, при этом полностью катализирует процессы обмена кислородом. Кроме того, он постоянно стимулирует рост и формирование элементов крови, и этим объясняется присутствие железа в живых организмах в виде различных комплексных соединений с лигандами. Биологическая роль железа определяется способностью его атомов менять степень окисления.

Уникальность лимонной кислоты заключается в том, что она резко снижает синтез в организме канцерогенных нитрозаминов, тем самым уменьшает возможность развития онкологических заболеваний, она очищает организм от вредных веществ и выводит шлаки, нерастворимые соли, нормализует деятельность нейро-, психо-, эндокринной и иммунной систем.

В организме человека очень много металлов-комплексобразователей и лигандов. Они постоянно формируют различные комплексные соединения, которым свойственны уникальные биологические, физиологические свойства. Обычно такие комплексы имеют координационный узел, включающий металл-микроэлемент (один, два и более), многофункциональные группы лигандов и хелатное строение, что придает им высокую устойчивость.

Железо(II) и железо(III) являются металлами переменной валентности. Металлы этой группы считаются биологическими моделями. Следует отметить, что изучая физические и химические свойства комплексов, и пространственное геометрическое расположение атомов в молекуле, можно получить доскональную информацию о специфических и стерических свойствах систем.

Это важно при выяснении природы координации микроэлементов с лигандами. При нарушении их баланса возникают различные патологии. Изучая взаимодействия «металл в различных степенях окисления - лиганд» можно прийти к новым лекарственным средствам.

На основе координационных соединений железа с лимонной кислотой, которая является биологически активным стимулятором роста, можно получить без побочного действия противовоспалительные, ноотропные, эффективные сердечно-сосудистые лекарственные препараты и иммуномодуляторы. Кроме того, перечисленные выше комплексы очень широко используются в животноводстве и птицеводстве как микродобавки к кормам. Многие комплексные соединения являются высокоэффективными стимуляторами роста, это основное направление использования аграрной промышленности.

В связи со сказанным, изучение формирования гетеровалентных железо-цитратных комплексов, определение их устойчивости и состава, условий образования имеют теоретическую, высокую практическую значимость и являются приоритетными направлениями различных областей химической науки.

Цель исследования. Методом оксидометрии изучить формирование комплексов в системе $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-H}_3\text{Cit}(\text{OH})\text{-H}_2\text{O}$, определить их состав и модельные

параметры, синтезировать гетеровалентное соединение, установить зависимости условий её образования от ионной силы раствора и биологические свойства.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- исследовать процессы электролитической диссоциации потенциально четырех основной лимонной кислоты. При этом, использовать метод рН-метрического титрования. Экспериментальными условиями выбрать температуру 298,15 К, ионную силу раствора (NaNO_3) 0,1 моль/л. В приведенных условиях определить численные значения констант диссоциации кислоты. Рассчитанные значения pK_1 ; pK_2 ; pK_3 , далее использовать в экспериментах по комплексообразованию;

- исследовать процессы образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты методом оксидиметрии. Экспериментальные условия: ионная сила раствора $0,1 \div 1,0$ моль/л при $T=298,15$ К. В указанных условиях найти состав комплекса, модельные и базисные параметры;

- установить рН начала формирования комплексов Fe^{II} , Fe^{III} и их гетеровалентных координационных соединений при различных ионных силах рабочего раствора, вывести математические уравнения таких зависимостей и определить их коэффициенты;

- синтезировать гетеровалентный цитратный комплекс железа, найти его состав. Изучить условия выделения гетеровалентного комплекса в твёрдом виде из раствора, разработать методику его получения;

- найти процентное содержание всех элементов в гетеровалентном цитратном комплексе железа, а также его состав.

- с помощью высокоточных программ и новейших методик провести статистическую обработку экспериментальных данных и доказать их достоверность;

- провести лабораторные испытания цитратного гетеровалентного комплекса Fe^{II} и Fe^{III} на всхожесть пшеницы сорта «ОРИЁН».

Объектами исследования являются системы: $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})\text{-цитрат-ион-вода}$; $\text{Fe}(\text{II})\text{-цитрат-ион-вода}$ при различных ионных силах раствора и постоянном значении температуры 298,15 К, а также гетеровалентный цитратный комплекс железа состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$; семена пшеницы-комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$.

Предметом исследования являются исследование процесса диссоциации лимонной кислоты, образования комплексов $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ с цитрат ионами при 298,15 К, выявление закономерностей, определение состава, базисных и модельных параметров гетеровалентных координационных соединений, физико-химические и биологические свойства последних.

Научная новизна диссертационной работы.

- методом рН-метрического титрования исследована электролитическая диссоциация лимонной кислоты. Условия эксперимента: $T=298,15$ К, $I=0,1$ моль/л (NaNO_3), рассчитаны численные значения констант диссоциации pK_1 ; pK_2 , а также pK_3 ;

- исследованы процессы образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты при температуре 298,15 К, в интервале I от 0,10 до 1,00 моль/л ($\text{Na}(\text{H})\text{NO}_3$) методом оксидиметрии, определены составы частиц, рассчитаны базисные и модельные характеристики системы;

- выявлены впервые закономерности рН начала формирования чисто цитратных комплексов Fe^{II} , Fe^{III} и их гетеровалентных комплексов при разных значениях ионных сил раствора, выведены математические уравнения установленных зависимостей и определены их коэффициенты;

- синтезирован впервые гетеровалентный цитратный комплекс Fe^{II} , Fe^{III} и определен его состав. Изучены оптимальные условия выделения в твердом виде из раствора, разработана методика его получение с максимальным выходом;

- с помощью высокоточных программ и новейших методик проведена статистическая обработка полученных данных и доказана достоверность экспериментальных и расчетных результатов;

- на пшенице сорта «ОРИЁН» проведены лабораторные испытания цитратного комплекса Fe^{II} и Fe^{III} . Выявлено влияние комплекса на всхожесть семян пшеницы. Сравнительные анализы показали, что всхожесть семян опытных вариантов на 14,25 % отличается от контроля. Установлено, что при этом, на 48,8 и 31,0 % повысилась длина проростков и корней. Вес проростков увеличился на 36,0 %, а корней на 47,2 %.

Теоретическая ценность работы. Установление порядка и механизма влияния рН среды, ионной силы раствора на образование ионизированных форм лимонной кислоты, составление диаграммы распределения этих форм, определение pK_1 ; pK_2 и pK_3 . Выявление основного механизма формирования комплексов железа в двух степенях окисления с тремя ионизированными цитрат формами и закономерностей изменения базисных и модельных параметров комплексов по шкале рН, составление диаграмм распределения по мольным долям соединений. Принцип моделирования реакций образования комплексов, а также определение физико-химических и биологических свойств полученных комплексов. Вышеперечисленное дополняет теоретические основы соответствующих разделов физической и координационной химии, а также представляет новые справочные данные по физико-химическим и биологическим свойствам гетеровалентных комплексов железа с цитрат ионами.

Практическая ценность работы. $Fe(II)$, $Fe(III)$ с лимонной кислотой являются «металлом жизни» и биостимулятором, соответственно. Их комплексные соединения проявляют ещё более активные биологические и свойства. Поэтому, координационные соединения железа с лимонной кислотой могут быть использованы как лекарственные препараты в фармакологии, косметологии, медицине, а также во всех областях аграрной промышленности. Наиболее устойчивые гетеровалентные комплексы железа с цитрат-ионами могут способствовать адресной доставке лекарств.

Принципы моделирования процессов комплексообразования, рассмотренные в работе совместно с предложенными алгоритмами и современного компьютерного обеспечения можно использовать в системах с любыми другими металлами и лигандами различного состава. Некоторые модельные параметры комплексов могут быть использованы для выявления оптимальных условий выделения комплексов, т.е. дают возможность проводить их направленный синтез. Все рассчитанные константы могут быть применены как справочные данные для термодинамических расчетов.

Выносимые на защиту основные положения:

- экспериментальные данные по электролитической диссоциации лимонной кислоты при $T=298,15\text{ K}$, $I=0,1$ моль/л. Рассчитанные численные значения pK_1 , pK_2 и pK_3 лимонной кислоты и диаграммы распределения ее ионизированных форм;

- результаты исследования процессов образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты при $T=298,15\text{ K}$, в интервале ионных сил раствора от $0,10 \div 1,00$ моль/л методом окислительного потенциала, их составы, модельные и базисные параметры;

- выведены математические уравнения зависимости pH начала формирования комплексов в зависимости от ионной сил раствора ($0,10$; $0,24$; $0,50$; $0,75$; $1,00$ моль/л);

- полученный гетеровалентный комплекс Fe с цитрат ионами, разработанные оптимальные условия выделения комплекса из раствора и определение состава;

- результаты по % содержанию, составу гетеровалентного чисто цитратного комплекса Fe на основе физико-химических методов, элементного анализа;

- полученные данные, обработанные новейшими методиками статистической обработки результаты с применением пакета специальных программ для доказательства достоверности данных;

- результаты лабораторных испытаний цитратного комплекса железа.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на:

- получении воспроизводимых, точных, экспериментальных результатов, их анализе с учетом обработки результатов на основе современных компьютерных программ и математической статистики, соответствии их наиболее надежным из известных литературных источников;

- согласованности выявленных закономерностей, выводов работы с теоретическими и экспериментальными результатами, полученными в рамках других подходов и основ физической химии.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия (химические науки) по следующим пунктам:

- химическая термодинамика; учение о химическом равновесии;

- механизмы сложных химических процессов, процессы растворения и кристаллизации;

- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;

- физико-химические основы процессов химической технологии.

Степень изученности научной проблемы. Анализ литературных данных показывает, что по протолитическим свойствам лимонной кислоты работ не мало. Для гидроксикарбоновых кислот в литературе обычно приводятся три значения констант: pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} (M.A. Elbagermi, A.I. Alajtal, H.G.M. Edwards and all). Это соответствует физико-химическим свойствам ионизации кислоты. Методом спектрофотометрии определены и приведены численные значения констант диссоциации этой кислоты, которые равны $pK_{a1}=3,13$, $pK_{a2}=4,71$, $pK_{a3}=6,21$. Методом потенциометрии при $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ эти же значения $pK_{a1}=3,02$, $pK_{a2}=4,68$ и $pK_{a3}=6,18$. Методом Бьеррума получены следующие величины: $pK_{a1}=2,9$, $pK_{a2}=4,4$, $pK_{a3}=6,2$. Ими на кривой титрования отдельные ступени не получены, т.к. значения последовательных констант ионизации лимонной кислоты вполне

сходны. Методами спектрофотометрии и потенциометрии изучены гомолигандные комплексные соединения ртути(II) с лимонной кислотой в водном растворе при температуре 20 ± 2 °С и $I=0.1$ моль/л (NaClO_4). Показано, что в изученной системе образуются следующие комплексы: HgCit^- , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$, HgCit_2^{4-} , логарифмы констант устойчивости данных комплексов соответственно равны: 11.06 ± 0.07 , 17.84 ± 0.11 , 15.04 ± 0.03 . Определены мольный и протонный состав комплексных соединений, области рН их существования (В.И. Корнев А.А. Кардапольцев).

Личный вклад соискателя. Автором данной диссертации сформулированы цель и задачи исследования, проведен полный анализ литературных данных по теме за последние 45 лет. Кроме того, им лично проведены все эксперименты, интерпретация и обработка данных, а также сформулированы общие выводы. Полученные экспериментальные результаты оформлены в виде статей, тезисов докладов конференций различного уровня.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: научной конференции Московского физико-технического института (Москва, 2017); Республиканской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2017, 2019, 2021 -2024); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2018); XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздаль, РФ, 2018); International Conference On Chemical biology and drug discovery (Singapore, 2019); IV-VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», (Душанбе, 2019, 2021, 2024); Республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» (Душанбе, 2019); Республиканской научно-теоретической конференции на тему: «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан», (Душанбе, 2020); II Международной научно-практической конференции на тему: «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач» (Душанбе, 2021); Республиканской конференции на тему: «Математическое и компьютерное моделирование физических процессов» (Душанбе, 2023); Республиканской научно-практической конференции на тему: «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе, 2023); Республиканской научно-практической конференции на тему: «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» (Душанбе, 2023).

Реализация и внедрение результатов исследования. Полученные соискателем результаты исследований внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ТНУ. Они применяются при проведении лекционных занятий по специальным дисциплинам, выполнении выпускных, кандидатских и докторских работ. (Приложение, акт внедрения результатов исследований соискателя по теме диссертации в учебный процесс).

Гетеровалентный цитратный комплекс железа испытан в лабораторных условиях на семенах пшеницы сорта «ОРИЁН», установлена биологическая активность и эффективность при применении для предпосевного замачивания семян. Поэтому, указанный выше комплекс можно рекомендовать для предпосевной обработки семян пшеницы. (Приложение, акт испытаний комплекса железа с цитрат-ионами на семенах пшеницы).

Методы исследования и использованная аппаратура. При изучении протолитических свойств лимонной кислоты экспериментальные результаты получены методом рН-метрического титрования (потенциометрии). Для изучения процессов образования комплексных соединений Fe(II) и (III) в растворах лимонной кислоты использован метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Базисные и модельные параметры систем определены с привлечением современных расчетных методов и обработки полученных экспериментальных результатов по компьютерным программам «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

Состав синтезированных комплексов изучены элементным анализом с помощью ИК-фурье спектрометра «IRAffinity-1» японской фирмы Shimadzu, химическим анализом на содержание Fe(II) и (III). Кроме того, применены методы моделирования химических превращений в гомогенных и гетерогенных системах.

Области исследования – физическая и координационная химии.

Основная информационно-экспериментальная база. Диссертационная работа была выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета по темам: «Изучение физико-химических и физиологических свойств координационных соединений переходных металлов и природных объектов РТ» (№ гос. регистрации 0116TJ00743), а также «Исследование модельных параметров координационных соединений переходных металлов, природных объектов РТ и аспекты их применения» (№ госрегистрации № 0122TJ1436).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 научные статьи в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Республики Таджикистан, 11 статей и тезисов докладов в материалах конференций различного уровня, имеется 1 малый патент РТ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы, выводы, список использованной литературы из 137 наименований, изложенных на 141 страницах компьютерного набора, включает 29 рисунков, 32 таблиц и приложение (7 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводятся актуальность темы диссертации необходимость проведения исследования, цель и задачи работы, новизна и ее научно-практической значений.

Первая глава диссертации включает обзор по физическим, химическим свойствам и биологической роли железа и лимонной кислоты, а также координационным соединениям железа с органическими лигандами и лимонной кислотой с различными металлами. Приводятся основные положения метода окислительного потенциала Кларка–Никольского для изучения комплексообразования в гомогенных окислительно-восстановительных системах.

Вторая глава посвящена методикам приготовления рабочих растворов и исследованию процессов ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии, расчету её констант и диаграммам распределения её ионизированных форм. В этой же главе приводятся методики получения зависимостей ЭДС от pH; pC_0 ; pC_T и pC_L и статистическая обработка результатов, а также расчет ошибки экспериментальных данных.

Третья глава диссертации состоит из данных по анализу экспериментальных кривых зависимости ЭДС системы от pH; pC_0 ; pC_T и pC_L . Проведен общий анализ экспериментальных кривых и определены составы образующихся цитратных комплексных частиц. Приведены химические модели равновесий, ионные равновесия, константы образования комплексов, диаграммы их распределения, оптимальные условия выделения их из раствора.

Четвертая глава посвящена результатам лабораторных испытаний гетеровалентного комплекса железа с цитрат-ионами на пшенице и повышения качества семян в результате предпосевной замочки.

Исследование протолитических свойств лимонной кислоты.

Уникальность лимонной кислоты в том, что она полипротона, то есть, не полностью ионизируется. Её протолитические свойства изучены потенциометрическим титрованием. Для получения достоверных результатов предварительно, методом потенциометрического титрования были изучены протолитические свойства лимонной кислоты в условиях экспериментов по комплексообразованию. По результатам построена кривая дифференциального титрования (рис. 1). На кривой дифференциального титрования раствором KOH состояние точки эквивалентности соответствует максимуму кривой и поэтому определяется с высокой точностью.

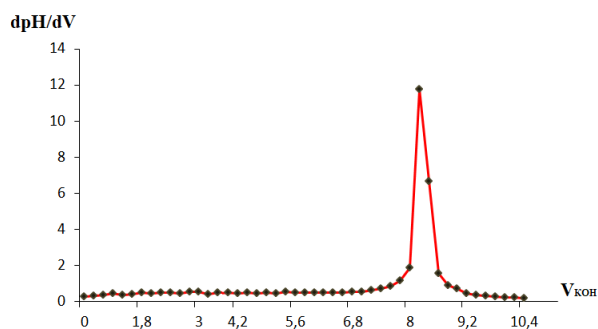
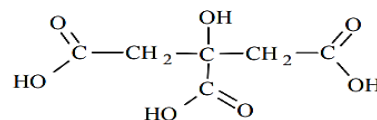


Рисунок 1. Графическая

дифференциальная кривая титрования

$H_3Cit(OH)$ при $T=298,15$ K; $C_{KOH}=0,2$;

$C_{H_3Cit(OH)}=0,01$ и $I=0,1$ моль/л.

Расчеты данных осуществлены с помощью специальных компьютерных программ. По экспериментальным

результатам найдены величины pK_{a1} ($2,65 \pm 0,06$), pK_{a2} ($4,25 \pm 0,05$) и pK_{a3} ($5,52 \pm 0,08$) (табл. 1). По значениям констант диссоциации лимонной кислоты трех концентраций (0,01; 0,02 и 0,03 моль/л) рассчитаны мольные доли всех анионных форм в зависимости от pH среды. Из диаграмм распределения (рис. 2) следует, что при pH $1,0 \div 5,6$ в растворе доминирует форма H_2CitOH^- с константой диссоциации 2,65 и составляет **76 %**, затем, в интервале pH $2,8 \div 7,2$ формируется $HCitOH^{2-}$ с константой диссоциации 4,25. Процентное содержание данной формы составляет **67,8 %**. Лимонная кислота находится в виде $CitOH^{3-}$ в области pH $4,0 \div 9,0$ с константой диссоциации 5,52 и имеет максимальное содержание **100 %**.

Рисунок 2. Диаграмма распределения содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $T=298,15\text{ К}$; $C_{\text{кон}}=0,2$ и $I=0,1$ моль/л; Кривые относятся, моль/л: 1 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$; 2 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,02$; 3 – $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,03$.

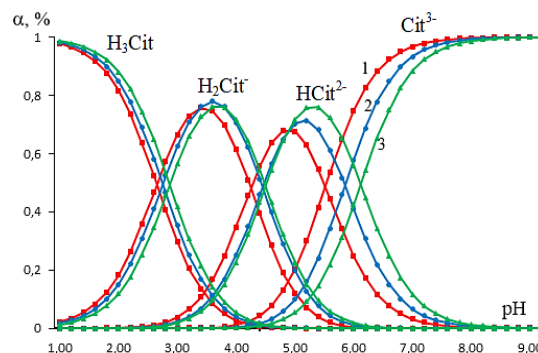


Таблица 1. Численные значения логарифмов констант диссоциации и максимальной степени накопления лимонной кислоты в зависимости от pH при $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0,01$ моль/л

№, п/п	Доминирование L по шкале pH	Ионная форма	pH	$\lg K_a$	Макс. степень накоп., α , %
1	1,0-4,4	$\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})$	1,2	-	98,0
2	1,0-5,6	$\text{H}_2\text{Cit}(\text{OH})^-$	3,4	$2,65 \pm 0,06$	76,0
3	2,8-7,2	$\text{HCit}(\text{OH})^{2-}$	5,0	$4,25 \pm 0,05$	67,8
4	4,0-9,0	$\text{Cit}(\text{OH})^{3-}$	6,5	$5,52 \pm 0,08$	100,0

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными:

№, п/п	$\lg K$	Наши данные	Литературные данные
1	pK_1	$2,65 \pm 0,06$	2,9 [1] 3,08 [2]
2	pK_2	$4,25 \pm 0,05$	4,4 [1] 4,77 [2]
3	pK_3	$5,52 \pm 0,08$	6,2 [1] 5,40 [2]

1. Begum Nadira Ferdousi. Exploring pKa of Peroxycitric Acid Coexisting with Citric Acid in Aqueous Solution with Voltmetric, Potentiometric and Chromatographic Approaches / Begum Nadira Ferdousi, Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka // International Journal Electrochem. Sci., 11 (2016) 6215-6228.
2. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // Acta Crystallogr. B. - 2002. - V. 58, № 3. - P. 380-388.

Следует отметить, что кривые распределения (рис. 2) с увеличением концентрации кислоты смещается в сторону больших значений pH, что соответствует теории слабых органических оксикислот. Далее, при исследовании процессов комплексообразования рассмотренные данные использованы для определения и уточнения состава цитратных комплексов.

Экспериментальные зависимости ЭДС от показателей концентрации ионов водорода (pH), окисленной (pC_0), восстановленной (pC_r) форм металла и лиганда (pC_L). Образование комплексов железа в двух степенях окисления исследованно методом окредметрии. Этот метод считается классическим методом Кларка-Никольского. Согласно теории метода вначале определены экспериментальные зависимости ЭДС системы от pH (рис. 3 и 4).

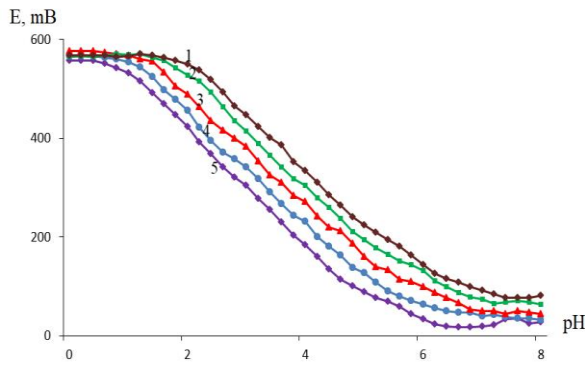


Рисунок 3. Графическая зависимость ЭДС от рН для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и ионных силах раствора 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л.

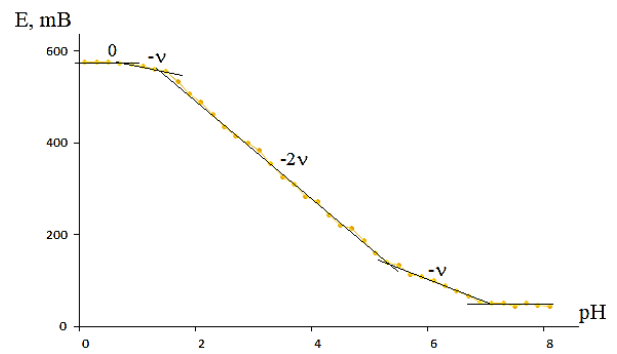


Рисунок 4. Графическая зависимость ЭДС от рН для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,50$ моль/л.

Рисунок 3 представляет собой зависимость ЭДС от рН при различных значениях ионных сил раствора. Установлено, что с увеличением рН от сильно-кислой среды потенциал системы уменьшается, образуются наклоны с угловыми коэффициентами 0, $-v$, $-2v$, $-v$ и 0, что в соответствии с уравнением Нернста связано с образованием комплексов $\text{Fe}(\text{III})$. Процесс комплексообразования ступенчато протекает в интервале рН от 0,1 до 7,0. При рН около 4,0 начинают формироваться комплексы $\text{Fe}(\text{II})$, а затем, есть вероятность образования гетеровалентных координационных соединений. С повышением ионной силы растворов (рис. 3) кривые сдвигаются в сторону меньших значений рН, что связано с повышением комплексообразующей силы лимонной кислоты.

Количество атомов Fe^{III} и Fe^{II} в формирующихся комплексах определяется по наклонам зависимостей ЭДС от pC_0 и pC_1 . Число атомов Fe^{III} во внутренней координационной сфере комплекса получено из кривых $E-pC_0$ (рис. 5).

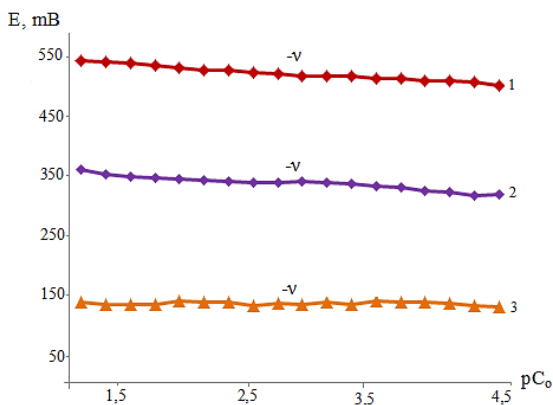
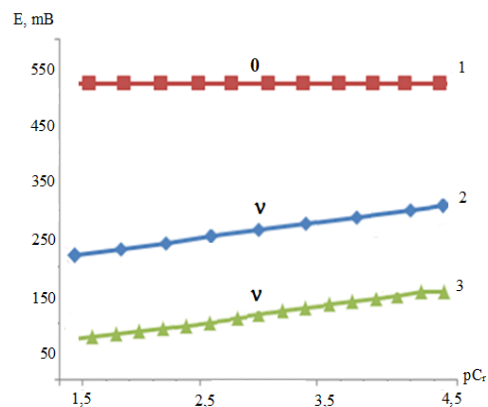


Рисунок 5. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_0$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л. рН кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Как видно из рисунка 5, все экспериментальные кривые имеют наклон $-v$, что свидетельствует о том, что в процессах комплексообразования участвует только один атом трехвалентного железа, т.е. образуются моноядерные комплексы. Аналогично определено количество атомов $\text{Fe}(\text{II})$ (рис. 6).

Рисунок 6. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_{\Gamma}$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15\text{ K}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л.
рН кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.



Зависимости $E-pC_{\Gamma}$ (рис. 6) при различных рН имеют один наклон v , что отвечает образованию моноядерных комплексов железа(II) во всем изученном интервале. Число молекул лиганда, входящих во внутреннюю координационную сферу, устанавливается анализом наклона экспериментальных зависимостей E от pC_L (рис. 7). На этих кривых имеем наклон v и $2v$, т.е. к центральному иону присоединяется один и два лиганда.

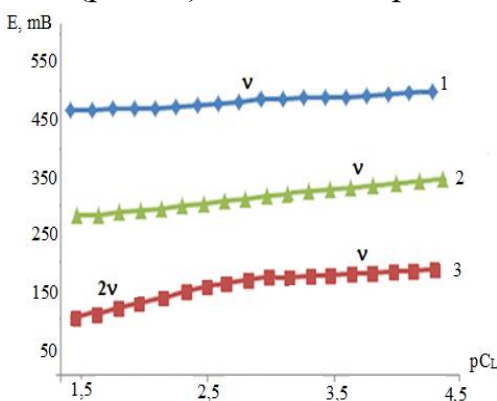


Рисунок 7. Графическая зависимость ЭДС от $-\lg C_L$ для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15\text{ K}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л.
рН кривых: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Из зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы составлена стехиометрическая матрица (табл. 2). В последнем столбике таблицы представлены составы комплексов.

Таблица 2. Стехиометрическая матрица равновесий для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15\text{ K}$; $C_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	Экспер. знач. наклонов зависимости ЭДС от показателей конценр. переменных				Состав комплексов
	рН	pC_0	pC_{Γ}	pC_L	
1	0	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
2	-v	-v	-	v	$[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$
3	-2v	-v	-	v	$[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$
4	-v	-v	v	v, 2v	$[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$
5	-v	-v	v	v, 2v	$[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$
6	0	-v	v	v, 2v	$[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$
7	0	-v	v	v, 2v	$[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$
8	0	-v	v	v, 2v	$[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$
9	0	-v	v	v, 2v	$[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$

$Fe(III)$ образует следующие комплексы: $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$, $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$, $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$, а $Fe(II)$ частицы состава $[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$,

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Эти полученные данные показывает, что Fe^{III} формирует 5 комплексов различного состава, а Fe^{II} – 3. Причем, 4 из них являются гетеровалентными, если считать отдельно для каждого железа. Реакции образования указанных выше комплексов с учётом материального баланса системы имеют вид (табл. 3).

Таблица 3. Реакции формирования цитратных комплексов железа для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$;
 $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	Реакции формирования комплексов
1	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
3	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
4	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 3\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$
7	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 6\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
8	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$

Ионные равновесия системы, константы образования комплексов, диаграммы их распределения, оптимальные условия выделения их из раствора. С учётом базисных частиц системы и состава комплексов составлена химическая модель ионных равновесий образования комплексов (табл. 4).

Таблица 4. Химическая модель ионных равновесий образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15$;
 $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	Модельные частицы системы					Состав комплексов
	Fe(III)	Fe(II)	H ⁺	Cit ⁴⁻	OH ⁻	
	g	p	s	l	k	

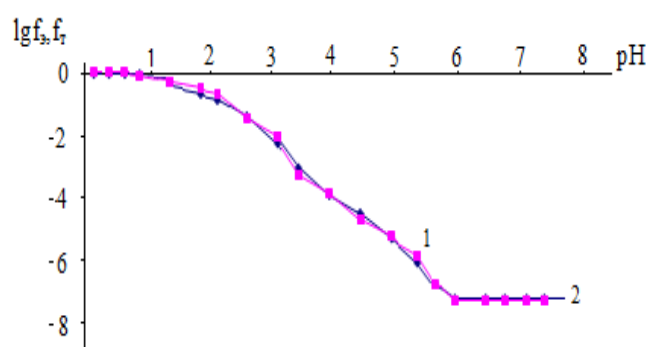
1	1	0	3	1	0	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
2	1	0	4	2	0	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
3	1	0	1	1	0	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
4	0	1	2	1	0	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
5	1	1	0	1	0	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
6	1	1	0	2	0	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$
7	1	1	0	1	0	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
8	1	1	0	2	0	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$

Константы образования комплексных соединений вычисляются методом итерации окислительной функции Юсуфова с привлечением современных компьютерных программ и составленных химических моделей. Последовательно приближают экспериментальную окислительную функцию (f_3^0) с теоретической (f_T^0). f_3^0 определяется для каждой точки с различными значениями pH по экспериментально измеренным ЭДС согласно выражения:

$$f_3^0 = \frac{C_r}{C_o} \exp (E - E^0) n / \nu$$

Для изученной ox-red системы цитратно-водных растворов железа зависимость f_T^0 от pH имеет следующий вид (рис. 8):

Рисунок 8. Графическая зависимость логарифмических значений f_3 (1) и f_T (2) окислительной функций от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л.



Обычно последовательное приближение экспериментальной и теоритической окислительной функций добивается после восьми - десяти последовательных приближений. После максимального приближения расчеты заканчиваются, так как это указывает на достоверность вычисленных значений констант образования комплексов, а также их состава (табл. 5).

Таблица 5. Численные значения констант образования цитратных комплексов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ моль/л

№, п/п	Состав комплексов	Конс. обр., β_{qpslk}
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$3,09 \pm 0,07$
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$4,14 \pm 0,05$

3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,72±0,04
4	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	4,02±0,06
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	11,83±0,05
6	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	16,22±0,08
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	11,83±0,05
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	16,22±0,08

В таблице 5 приведены численные значения β_{qpslk} . Анализ этих данных показывает, что менее устойчивыми являются комплексы состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\beta_{\text{qpslk}}=3,09\pm 0,07$) и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ($\beta_{\text{qpslk}}=4,02\pm 0,06$). Самым устойчивым соединением является гетеровалентный комплекс состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ($\beta_{\text{qpslk}}=16,22\pm 0,08$).

Аналогично были определены константы образования комплексов изученной системы при всех указанных ионных силах рабочего раствора (табл. 6, 7).

Таблица 6. Влияние ионной силы рабочего раствора на численные значения констант образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1\cdot 10^{-2}$ моль/л

№, п/п	Комплекс	β_{qpslk}		
		I, моль/л		
		0,10	0,25	0,50
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	4,12±0,05	3,85±0,08	3,09±0,07
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,47±0,07	4,88±0,09	4,14±0,05
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	6,78±0,08	6,31±0,03	5,72±0,04
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	12,91±0,03	12,43±0,08	11,83±0,05
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	17,24±0,06	16,96±0,07	16,22±0,08
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	4,37±0,07	4,19±0,02	4,07±0,06
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	12,91±0,03	12,43±0,07	11,83±0,05
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	17,24±0,06	16,96±0,09	16,22±0,08

Таблица 7. Влияние ионной силы рабочего раствора на численные значение констант образования комплексов для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1\cdot 10^{-2}$ моль/л

№, п/п	Комплекс	β_{qpslk}	
		I, моль/л	
		0,75	1,00
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2,78±0,07	2,18±0,08
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	3,78±0,09	3,38±0,06
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,09±0,05	4,86±0,07
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	11,13±0,06	10,63±0,06
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	15,93±0,03	15,42±0,09
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	3,94±0,08	3,82±0,04
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	11,13±0,06	10,63±0,06
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	15,93±0,03	15,42±0,09

Анализ приведенных данных показывает, что менее устойчивыми являются комплексы состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\beta_{\text{qpslk}}=2,18\pm 0,08$) и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ($\beta_{\text{qpslk}}=3,38\pm 0,04$), также как при $I=1,0$ моль/л, но их численные значения отличаются. Самым устойчивым соединением является гетеровалентный комплекс состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ($\beta_{\text{qpslk}}=15,42\pm 0,09$), но его устойчивость меньше, чем при ионной силе раствора 0,5 моль/л. Если сравнивать два гетеровалентных комплекса, то они по устойчивости почти одинаковы. Причем, чем больше координированных лиганд, тем прочнее комплексная частица, так как в таком случае большая вероятность образования хелатных, устойчивых структур.

Как сказано выше, идентично было изучена устойчивость образующихся комплексов при других ионных силах и построена графическая зависимость константы образования комплексов от ионной силы раствора для Fe^{III} (рис. 9) и Fe^{II} (рис. 10).

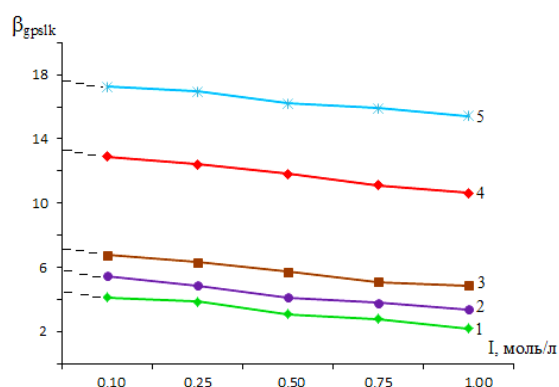


Рисунок 9. Графическая зависимость констант образования комплексов от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{III} при $T=298,15$ К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые относятся к комплексам состава: 1- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 2- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 3- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$; 5- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.

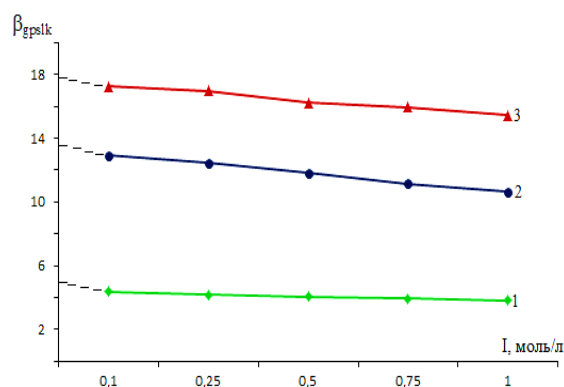


Рисунок 10. Графическая зависимость констант образования комплексов от ионной силы раствора для водно-цитратных растворов Fe^{II} при $T=298,15$ К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые относятся к комплексам состава: 1- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$; 2- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; 3- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

Из приведенных рисунков показано, что зависимости имеют прямолинейный характер. Экстраполяция полученных зависимостей на ноль позволит вычислить по точкам пересечения на оси ординат величины термодинамических констант образования комплексов β_{qpslk}^0 (табл. 8).

Таблица 8. Численные значения термодинамических констант образования цитратных и цитратно-гетеровалентных комплексов железа при T=298,15 К; $C_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

№, п/п	Комплекс	β^0_{qpslk}
1	$[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$	4,36±0,02
2	$[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$	5,94±0,08
3	$[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$	7,38±0,07
4	$[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$	13,22±0,09
5	$[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$	17,74±0,07
6	$[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$	4,97±0,03
7	$[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$	13,22±0,06
8	$[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$	17,74±0,02

Выведены математические выражения для всех изученных зависимостей констант образования комплексов от ионной силы растворов. Для комплекса Fe^{III} состава $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$ это уравнение имеет вид $y=-2,1499x+4,322$; $R^2=0,9863$; определены коэффициенты этого уравнения, а достоверность полученных результатов составляет 98,63 %. Уравнения $y=-2,2627x+5,5066$; $R^2=0,9598$ соответствует второму комплексному соединению состава $[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$. Для указанной зависимости также вычислены коэффициенты, а достоверность составляет 95,98 %. Исследуемая зависимость для комплекса состава $[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]^+$ имеет математический вид уравнения $y=-2,1805x+6,8859$; $R^2=0,9735$. Достоверность найденной зависимости указанного комплекса составляет 97,35 %. Для гетеровалентного комплекса состава $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$ уравнения имеет вид $y=-2,5377x+13,106$; $R^2=0,9959$, а достоверность является высокой и составляет 99,59 %. Для последнего комплекса Fe^{III} состава $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$ уравнение представлено в виде вырождения: $y=-2,0242x+17,407$; $R^2=0,9827$. Далее, рассмотрим координационные соединения Fe^{II} . Первый комплекс состава $[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$ является чисто-цитратным, описывается уравнением $y=-0,5784x+4,3788$; $R^2=0,9719$. Достоверность полученных данных равняется 97,19 %. Гетеровалентные комплексы Fe^{III} описанные выше также, относятся к Fe^{II} , поэтому вырождения: $y=-2,5377x+13,106$ и $y=-0,5784x+4,3788$; и ее коэффициенты принадлежат частицам $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$ и $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$. Достоверность для указанных соединений составляет 99,59 и 97,19 %, соответственно. Изучено влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования комплексов по шкале pH. В системе независимо от её значений образуются указанные выше 8 координационных соединений. Построена графическая зависимость pH начала образования комплекса от ионной силы раствора для цитратных комплексов Fe(III) (рис. 11) и Fe(II) (рис. 12).

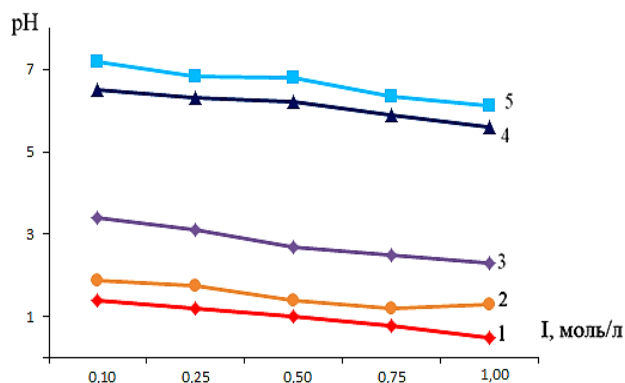


Рисунок 11. Зависимость pH начала образования комплексов Fe^{III} от ионной силы раствора при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые относятся к комплексам состава:

- 1 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;
- 2 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- 3 - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]$;
- 4 - $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$;
- 5 - $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.

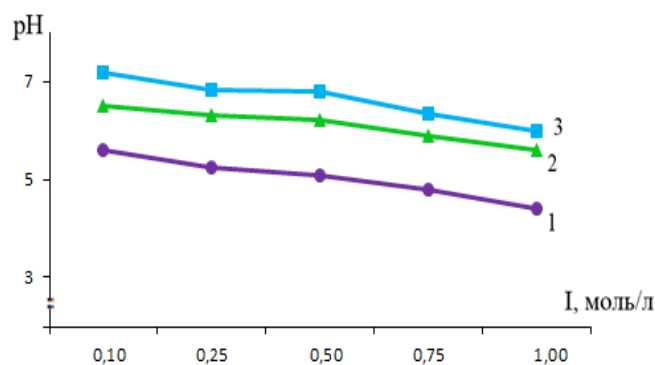


Рисунок 12. Графическая зависимость pH начала образования комплексов Fe^{II} от ионной силы раствора при $T=298,15 \text{ K}$, $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые относятся к комплексам состава:

- 1 - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$;
- 2 - $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$;
- 3 - $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

Из рисунках видно, что зависимость pH начала образования комплексов Fe^{III} и Fe^{II} от I (ионной силы) для всех формирующихся комплексов имеет прямолинейный вид: $y = -0,9531x + 1,4756$; $R^2 = 0,9922$ (1 компл.); $y = -0,7448x + 1,8973$; $R^2 = 0,8232$ (2 компл.); $y = -1,2008x + 3,4244$; $R^2 = 0,9606$ (3 компл.); $y = -0,9568x + 6,5976$; $R^2 = 0,976$ (4 компл.); $y = -1,1377x + 7,2556$; $R^2 = 0,9514$ (5 компл.); $y = -1,2017x + 5,6549$; $R^2 = 0,9684$ (6 компл.); $y = -0,9568x + 6,5976$; $R^2 = 0,976$ (7 компл.); $y = -1,2458x + 7,2878$; $R^2 = 0,9539$ (8 компл.).

Таким образом, для 8 координационных соединений различного состава исследованы и проанализированы pH начала образования частиц, их доминирование по шкале pH, а также получены достоверность экспериментальных результатов.

Мольные доли или степени накопления (α , %) формирующихся комплексов в зависимости от pH среды представляют собой диаграмму их распределения. Поэтому определяется степень накопления каждого комплексного соединения по выражениям: $\alpha_{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}}$, % = $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} / \Sigma [\text{всех комплексов}] + [\text{H}_3\text{CitOH}] + [\text{CitOH}]$ во всем интервале pH. По этим данным строится диаграмма распределения координационных соединений (рис. 13 и 14).

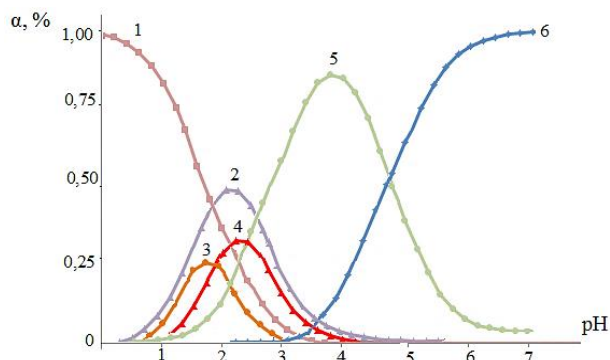


Рисунок 13. Графическая зависимость степени накопления комплексов Fe^{III} от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$; моль/л.

Кривые относятся: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
 2- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;
 3- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
 4- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
 5- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$;
 6- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.

$\text{Fe}(\text{III})$ образует 5 комплексов, для каждого из них построены кривые распределения. Максимальная степень накопления 85 и 100 % приходятся $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Для $\text{Fe}(\text{II})$ это опять эти два гетеровалентных комплекса с максимальной степенью накопления 85 и 100 %, а третья кривая соответствует $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ - моноядерному цитратному комплексу двухвалентному железа. Кроме того, расчеты констант образования комплексов показали, что указанные гетеровалентные соединения наиболее устойчивы ($11,83 \pm 0,05$; $16,22 \pm 0,08$).

Синтез гетеровалентного комплекса $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ с цитрат ионами и их исследование. Нами синтезировано гетеровалентное комплексное соединение $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ с цитрат ионами, которое выделено в виде бирюзовых кристаллов. Элементный анализ и определение содержания двух- и трехвалентного железа (табл. 9) показали, что кристаллы имеют состав $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})] \cdot \text{SO}_4$.

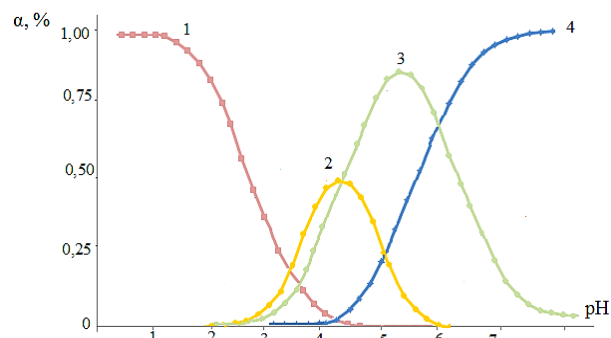


Рисунок 14. Зависимость степени накопления комплексов Fe^{II} от pH для водно-цитратных растворов Fe^{II} и Fe^{III} при $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$; моль/л.

Кривые относятся: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
 2- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$;
 3- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$;
 4- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

Таблица 9. Результаты элементарного анализа комплекса

Вид анализов	Состав комплекса					
	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)]·SO ₄					
	Содержание элементов, %					
	Fe(III)	Fe(II)	O	C	S	H
Теоретическое	13,93	13,93	43,78	17,09	7,96	1,99
Экспериментальное	16,42	11,46	39,65	18,56	5,63	0,80

Теоретические и экспериментальные данные элементарного анализа комплекса хорошо совпадают, что говорит о достоверности полученных результатов.

Лабораторные испытания комплекса железа с цитрат-ионами на пшенице сорта ОРИЁН. Общеизвестно, что лимонная кислота проявляет высокую биологическую активность. Поэтому, с давних времен ее применяли в различных областях аграрной промышленности как стимулятор роста сельскохозяйственных культур. Железо как микроэлемент является также биологически активным.

Новейшие современные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в Таджикистане имеет определенный уровень. Изреженность всходов семян является основной преградой в увеличении урожайности всех сортов пшеницы и улучшения качества зерна.

Новые технологии продолжают совершенствоваться. Среди имеющихся способов обработки семян наиболее перспективным является предпосевное замачивание в растворах биологически активных соединений, в том числе комплексов. Нашей целью было – изучение физиологических и биологических свойств синтезированного нами гетеровалентного комплекса Fe^{III} и Fe^{II} с цитрат-ионами. Это комплексное соединение было нами применено для предпосевого замачивания семян пшеницы. Использовали сорт «ОРИЁН». опыты проводили в лабораторных условиях согласно имеющиеся ГОСТам: 21720.43-76 21920.2-67.

Перед началом опытов выявили оптимальные концентрации комплекса для предпосевной замочки семян. Очищенные семена в количестве сто штук замачивались 3,0-3,5 часа в водных растворах исследуемого комплекса концентраций: 0,10; 0,05; 0,005 %. Увлажнялись семена контрольного варианта дистиллированной водой. Применялся 0,002 % стимулятора лимонной кислоты как прототип. В сельском хозяйстве как агростимулятор для повышения посевных качеств семян используется лимонная кислота. Все опыты проведены при постоянной температуре 25 °С и четырехкратной повторности в термостате. Наиболее эффективным для повышения всхожести семян пшеницы оказался раствор [Fe^{II}Fe^{III}CitOH]²⁺ концентрации 0,05 %. Лабораторные исследования были продолжены с лимонной кислотой и синтезированным нами гетеровалентным комплексом Fe с цитрат – ионами. Сравнительные анализы показали, что всхожесть семян опытных вариантов на 14,25 % отличается от контроля. Разница с прототипом составляет 9,50 %. Согласно обретенным результатом можно

сделать вывод, что замочка семян перед севом в 0,05 % растворе комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{CitOH}]^{2+}$ является одним из новых агротехнических приемов повышения посевного качества семян пшениц. Гетеровалентный чисто цитратный комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{CitOH}]^{2+}$ железа влияет на длину корней и проростков пшеницы сорта «ОРИЁН» положительно. Причем, если лимонная кислота влияет на длину проростков и корней на 9,8 и 12,8 % соответственно, то гетеровалентный комплекс повышает указанные показатели на 48,8 и 31,0 %. Следует отметить, что прототип, лимонная кислота, а также предложенное комплексное соединение значительно повышают вес (массу) проростков на 36,0 %, а корней на 47,2 %. Полученные результаты связаны с составом комплекса. Он содержит жизненно-важные элементы Fe^{II} , Fe^{III} и лиганд биостимулятора – лимонной кислоты. Использование этого соединения является хорошим гарантом постоянных и высоких урожаев пшеницы с высоким качеством зерна.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы электролитической диссоциации трех карбоксильных групп лимонной кислоты методом рН – метрии. Эксперименты проведены при стандартной температуре 298,15 К. Ионная сила рабочих растворов равнялась 0,1 моль/л. Найдены величины констант диссоциации лимонной кислоты по трем ступеням: pK_1 , pK_2 и pK_3 и трех концентраций 0,01; 0,02 и 0,03 моль/л. Построены диаграммы распределения всех ее ионизированных форм для изученных концентраций [А-1].
2. Впервые в интервале ионных сил 0,1÷1,0 моль/л и температуре 298,15 К методом окислительного потенциала изучены процессы формирования цитратных комплексов железа(III) и железа(II). Показано, что комплексы состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ формируются в области рН от 1,2 до 7,5 [А-2, А-6, А-7, А-9, А-10].
3. Выявлены впервые закономерности рН начала формирования комплексов $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и их гетеровалентных координационных соединений от ионной силы рабочего раствора, выведены уравнения зависимости и определены их коэффициенты, а также достоверность экспериментальных результатов [А-3, А-12, А-14].
4. Методом химического синтеза из сульфатных солей $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и лимонной кислоты получены кристаллы гетеровалентного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$, исследованы их элементный состав. Экспериментально найденные значения элементов О; С; S; Н, соответственно, равны 39,65; 18,56; 5,63; 0,80 %, что в пределах ошибки опыта совпадает с теоретическими данными. Результаты содержания $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$, элементного анализа О; С; S; Н показывают, что синтезированные координационные соединения имеет следующий состав: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$ и оно является гетеровалентным [А-11, А-12].

5. В лабораторных условиях изучена всхожесть семян пшеницы сорт ОРИЁН в результате их замачивания в 0,05 % растворе гетеровалентного цитратного комплекса железа. Установлено, что при этом, на 48,8 и 31,0 % повысилась длина проростков и корней. Вес проростков увеличился на 36,0 %, а корней на 47,2 %. По полученным результатам синтезированный комплекс рекомендуется для повышения посевных качеств семян пшеницы как эффективный агротехнологический прием [А-4].

Возможные области практического использования данных диссертационной работы. Лимонная кислота, Fe^{II} и Fe^{III} являются биостимулятором и «металлом жизни» соответственно. Комплексные соединения железа являются биологически и можно применять в фармакологии (как основу для лечебных препаратов), медицине (доноры жизненно важных микроэлементов и биологически активных лиганд), косметологии (для омоложения и очистки кожи), а также в сельском хозяйстве (биостимуляторы, микродобавки к кормам животных и птиц). Наиболее устойчивые гетеровалентные комплексы железа с цитрат-ионами можно использовать для адресной доставки лекарств. Моделирование процессов комплексообразования, рассмотренные в работе совместно с предложенными алгоритмами и современным основы компьютерным обеспечением можно использовать в системах с другими подобными металлами и лигандами различного состава. Полученные в работе термодинамические характеристики могут быть применены для разработки оптимальных условий выделения из раствора комплексов в твердом виде, выявления условий направленного синтеза биостимуляторов. Установленные зависимости и рассчитанные константы дополняют справочными данными для осуществления различных физико-химических расчетов другим исследователями различного профиля в подобных системах.

Список опубликованных работ автора по теме диссертации.

Статьи в рецензируемых журналах:

- [1-А]. **Мираминзода, Ф.** Определение констант ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 99-105.
- [2-А]. **Мираминзода, Ф.** Процессы комплексообразования в системе $Fe(II)$ - $Fe(III)$ - H_4Cit - H_2O / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 110-116.
- [3-А]. **Мираминзода, Ф.** Влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования цитратных комплексов железа(II) и (III) / Ф. Мираминзода, Э.Ф. Файзуллозода, М.У. Бобозода, М. Рахимова // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрав. Серия естественных наук. - 2024. - № 2/1 (120). - С. 55-60.

Патент:

[4-А]. Малый пат. TJ 1197 РТ. Способ предпосевной обработки семян пшеницы / Патентообладатель-ТНУ. - № 2001481 дата подачи заявки 17.11.2020. Зарегистрировано 29.10.2021.

Публикации в других изданиях:

[5-А]. **Мираминзода, Ф.** Цитратные комплексные соединения железа, их модельные параметры / Ф. Мираминзода // Сборник статей VI международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». - Душанбе, 2024. - С. 104-110.

[6-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа(III) при 298 К / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Конференсия чумхуриявии илмию назариявии хайати устодону кормандон ва донишчӯён. - Душанбе, 2022. - С. 24-26.

[7-А]. Эшова, Г.Б. Компьютерное моделирование процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах / Г.Б. Эшова, Ж.Б. Жоробекова, **Ф. Мираминзода**, Ш.С. Эмомадова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему: «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач». - Душанбе, 2021. -С. 234-238.

[8-А]. Рахимова М. Формирование цитратных комплексов железа и их стехиометрическая матрица / М. Рахимова, **Ф. Мираминзода**, Т.Б. Никалаева, Э.Ф. Файзуллоев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан». - Душанбе, 2020. -С. 27-33.

[9-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. - С.137-139.

[10-А]. Рахимова, М. Гетероядерные цитратные комплексы железа(II) и (III), никеля (II), их модельные параметры / М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Т.Б. Николаева, **Ф. Мираминзода** // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. - С. 263-265.

[11-А]. Rakhimova M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / E.F. Faizullaev, N. Rakhimova, **F. Miraminzoda** // International Conference On Chemical biologi and drug discovery. - Singapore, 2019. P. 44.

[12-А]. Yusupova N. The papeutic properties of coordination compounds of iron with organic ligands // N. Yusupova, H I. Chaidaralievа, M. Rakhimova, **F. Miraminzoda** / International Conference On Chemical biologi and drug discovery. - Singapore, 2019. P. 12.

[13-А]. **Мираминзода Ф.** Цитратные комплексы железа и их свойства / Ф. Мираминзода, К.Дж. Суяров, Дж.А. Давлатшоева, Т.С. Маликов //

Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. - Душанбе, 2018. - С. 646-647.

[14-А]. Рахимова М. Процессы комплексообразования железа и кобальта в водных растворах карбоновых кислот // М. Рахимова, И.Р. Рахмонов, Ш.С. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** / XIII Международная научная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. - Суздаль, 2018. - С. 51-52.

[15-А]. Исматов А.К. Координационные соединения как активные добавки к лечебным солям для ванн / А.К. Исматов, И.Р. Рахмонов, Т.Б. Николаева, Ш. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** // Материалы 60-ой научной конференции Московского физико-технического института, 2017. - С. 79.

ВБД: 544 (575.3)
ТБК: 24.5 (2Т)
М-63

Ба ҳуқуқи дастнавис

МИРАМИНЗОДА ФАРИДА

**«КОМПЛЕКСҲОИ ГЕТЕРОВАЛЕНТИИ ОҶАН
БО СИТРАТ - ИОНҲО»**

Ихтисос 02.00.04 - химияи физикӣ

АВТОРЕФЕРАТИ
рисола барои дарёфти дараҷаи илмӣ
номзади илмҳои химия

Душанбе - 2024

Таҳқиқот дар назди кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

- Роҳбари илмӣ:** **Раҳимова Мубаширхон** - доктори илмҳои химия, профессор, профессори кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон.
- Муқаризони расмӣ:** **Курзина Ирина Александровна** – доктори илмҳои физикаю математика, профессори МИТБФТ - и факултети химияи Донишгоҳи давлатии Томск
- Муассисаи пешбар:** **Кабиров Човидон Нурмахмадович** – номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи фарматсевтӣ и захршиносии МТД «Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абуалӣ ибни Сино» кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М. Осими.

Ҳимояи диссертатсия санаи 05 декабри соли 2024, соати 13:00 дар ҷаласаи шурои диссертатсионии 6Д.КOA-010 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишонаи 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори шурои диссертатсионӣ, ошонаи дуюм. E-mail: nazira64@inbox.ru.

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

Автореферат «___»_____2024 ирсол гардид.

Котиби илмии
Шурои диссертатсионӣ,
н.и.х., дотсент



Н.С. Бекназарова

ТАВСИФИ УМУМИИ КОР

Мумбрамияти мавзӯ ва зарурати гузаронидани таҳқиқот. Ба ҳамагон маълум аст, ки оҳан дар организмҳои зинда микроэлементи ҳаёт, яъне микроэлементи муҳими ивазнашаванда ба ҳисоб меравад. Дар ин маврид оҳан пурра равандҳои мубодилаи оксигенро катализатсия менамояд. Ғайр аз ин он доим афзоиш ва ташаккули элементҳои хунро мукамал карда, бо ин маҷудияти оҳанро дар организмҳои зинда дар намуди пайвастаҳои гуногуни комплексӣ бо лигандҳои органикӣ шарҳ медиҳад. Аҳамияти биологӣ оҳан аз қобилияти тағйир ёфтани дараҷаи оксидшавии атомҳои он муайян карда мешавад.

Кислотаи лиму хатари синтези кансерогенҳои нитрозаминиро дар бадан ба таври назаррас паст намуда, бо ин роҳ имконияти рушди бемориҳои онкологиро коҳиш медиҳад, моддаҳои захролудкунандаи зарароварро тоза карда, дағғолҳо, намакҳои ҳалнашавандаро хориҷ мекунад, фаъолияти системаҳои нейро -, психо -, эндокринӣ ва иммуниро ба эътидол меорад.

Дар организми инсон металлҳо-комплексҳосилкунандаҳо ва лигандҳо хеле зиёд мебошанд. Онҳо доимо пайвастаҳои гуногуни комплексиро ҳосил мекунанд, ки хосиятҳои ягонаи биологӣ ва физиологӣ ба худ хосдоранд. Одатан, чунин комплексҳо дорои гиреҳи координатсионӣ мебошанд, ба мисли металл-микроэлемент (як, ду ва зиёда), гурӯҳҳои бисёрфункционалии лигандҳо ва сохтори хелатӣ, ки онҳоро устувортар менамояд.

Оҳан(II) ва оҳан(III) металлҳои валенташон тағйирёбанда мебошанд. Металлҳои ин гурӯҳ моделҳои биологӣ ба ҳисоб мераванд. Бояд зикр намуд, ки таҳқиқи хосиятҳои физикию химиявии комплексҳо ва ҷойгиркунии геометрии фазои атомҳо дар молекулаҳо, метавон маълумоти кофӣ доир ба хосиятҳои махсус ва стерикӣ системаҳо ба даст овард.

Ин барои равшан шудани табиати координатсияи микроэлементҳо бо лигандҳо муҳим мебошад. Дар сурати вайрон шудани мувозинати онҳо нуқсонҳои гуногун ба вучуд меоянд. Ҳангоми омӯзиши таъсири мутақобилаи «металл дар дараҷаҳои гуногуни оксидшавӣ-лиганд» доруҳои навро ба вучуд овардан мумкин аст.

Дар асоси пайвастаҳои координатсионии оҳан бо кислотаи лиму, 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, пайвастаҳои дар боло зикршуда, дар чорводорӣ ва паррандапарварӣ ҳамчун микроиловаҳо дар ғизо васеъ истифода мешаванд. Ҳамаи пайвастаҳои комплексӣ стимуляторҳои афзоиши пурсамар ба шумор мераванд, ин самти асосии истифода дар саноати кишоварзӣ мебошад.

Дар робита ба ин гуфтаҳо, омӯзиши ҳосилшавии комплексҳои гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо, муайян кардани устуворӣ ва таркиби онҳо, шароити ҳосилшавӣ аҳамияти назариявӣ, ва амалӣ дошта, самтҳои афзалиятноки соҳаҳои гуногуни илми химия ба ҳисоб мераванд.

Мақсади таҳқиқот. Бо усули оксредметрӣ омӯзиши ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Fe(II)-Fe(III)-ситрат-ион-об, муайян кардани

таркиб ва параметрҳои моделии онҳо, синтези пайвастаи гетеровалентӣ, муқаррар намудани вобастагии шароити ташаккули он аз қувваи ионии маҳлул ва хосиятҳои биологӣ.

Барои ноил шудан ба мақсад масъалаҳои зерин ҳал карда шуданд:

- омӯзиши равандҳои диссоциатсияи электролитии кислотаи қорасоаи лиму бо усули рН-метрӣ. Дар шароитҳои таҷрибавӣ интиҳоби ҳарорати 298,15 К, қувваи ионии маҳлул (NaNO_3) 0,1 мол/л. Дар шароитҳои овардашуда муайян кардани қиматҳои ададии константаи диссоциатсияи кислота. Минбаъд истифода намудани қиматҳои ҳисобкардашудаи pK_1 ; pK_2 ; pK_3 дар таҷрибаҳо ҳангоми комплексҳосилшавӣ;

- таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии комплексҳои ситратии оҳан дар маҳлулҳои оби кислотаи лиму бо усули оксредметрӣ. Шароити гузаронидани таҷриба: қувваи ионии маҳлул 0,1÷1,0 мол/л дар $T=298,15$ К. Дар шароити овардашуда муайян кардани таркиби комплекс, параметрҳои моделӣ ва базисӣ;

- муқаррар намудани рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои Fe^{II} , Fe^{III} ва пайвастаҳои гетеровалентии онҳо дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлули корӣ, баровардани муодилаҳои математикии ин вобастагиҳо ва муайян намудани коэффитсиентҳои онҳо;

- синтези пайвастаи комплекси гетеровалентии оҳан бо ситрат-ион, муайян кардани таркиби он. Омӯзиши шароити ҷудошавии комплекси гетеровалентӣ аз маҳлул дар шакли саҳт, инчунин таҳияи усули шароити ҳосилшавии он;

- муайян намудани таркиби фозиҳои ҳамаи элементҳо дар комплекси гетеровалентии ситратии оҳан, инчунин таркиби он.

- бо ёрии барномаҳои саҳеҳияташон баланд ва усулҳои навтарин коркарди оморӣ натиҷаҳои ҳосилшуда ва эътимоднокии онҳоро таъмин намудан;

- гузаронидани санҷиши лаборатории комплекси гетеровалентии ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ба қобилияти сабзиши гандуми навъи «ОРИЁН».

Объектҳои таҳқиқот системаҳои зерин мебошанд: $\text{Fe(II)-Fe(III)-ситрат-ион-об}$; $\text{Fe(II)-ситрат-ион-об}$ дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул ва қиматҳои доимии ҳарорати 298,15 К, инчунин комплекси гетеровалентии ситратии оҳани таркибаш $[\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{II}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$; тухми гандум-комплекси $[\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{II}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$.

Мавзӯи таҳқиқот омӯзиши раванди диссоциатсияи кислотаи лиму, ҳосилшавии комплексҳои Fe(II) , Fe(III) бо ситрат-ионҳо дар 298,15 К, нишон додани қонуниятҳо, муайян кардани таркиб, параметрҳои базисӣ ва моделии пайвастаҳои координатсионии гетеровалентӣ, хосиятҳои физикию химиявӣ ва биологӣ онҳо ба ҳисоб мераванд.

Навоварии илмӣ рисолаи диссертсионӣ.

- бо усули титронии рН-метрӣ равандҳои диссоциатсияи электролитии кислотаи лиму таҳқиқ карда шуд. Шароити таҷриба: $T=298,15$ К, $I=0,1$ мол/л (NaNO_3), қиматҳои ададии константаи диссоциатсия pK_1 ; pK_2 инчунин pK_3 ҳисоб карда шудаанд;

- равандҳои ҳосилшавии комплексҳои ситратии оҳан дар маҳлулҳои оби кислотаи лимӯ дар ҳарорати 298,15 К, дар ҳудуди I аз 0,10 то 1,00 мол/л (Na(H)NO_3)

бо усули оксредметрӣ таҳқиқ карда шуданд, таркиби зарраҳо муайян гашта, тавсифи параметрҳои базисӣ ва моделии система ҳисоб карда шуд;

- аввалин маротиба қонуниятҳои рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои тоза ситрати Fe^{II} , Fe^{III} ва пайвастаҳои гетеровалентии онҳо дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул нишон дода шуда, муодилаҳои математикии вобастагҳои таҳқиқгардида бароварда, коэффитсиентҳои онҳо муайян шудаанд;

- аввалин маротиба синтез шудани пайвастаи комплекси гетеровалентии ситрати Fe^{II} , Fe^{III} ва муайян намудани таркиби он. Таҳқиқ шудани шароити чудошавӣ аз маҳлул дар намуди саҳт, таҳияи усули ҳосилшавии он бо баромади максималӣ;

- бо ёрии барномаҳои дақиқ ва усулҳои навтарин гузаронидани коркарди омории маълумотҳои бадастомада, исбот шудани дурустии таҷрибаҳо ва натиҷаҳои ҳисобӣ;

- дар гандуми навъи «ОРИЁН» санҷиши лаборатории комплекси ситрати Fe^{II} ва Fe^{III} гузаронида шудааст. Таъсири комплекс ба қобилияти сабзиши тухмии гандум муайян карда шуд. Таҳлилҳои муқоисавӣ нишон доданд, афзоиши тухмии вариантҳои таҷрибавӣ аз назоратӣ 14,25 % фарқ мекунад. Муқаррар гашт, ки дар ин маврид 48,8 ва 31,0 % дарозии навда ва реша зиёд шуд. Вазни навда ба 36,0 %, аз реша бошад ба 47,2 % баланд гашт.

Арзиши назариявии рисола. Муқаррар кардани тартиб ва механизми таъсири рН-и муҳит, қувваи ионии маҳлул ба ҳосилшавии шаклҳои ионизатсияшудаи кислотаи лиму, тартиб додани диаграммаи тақсимшавии ин шаклҳо, муайян кардани pK_1 ; pK_2 ва pK_3 . Таҳқиқ гардидани механизми асосии ҳосилшавии комплексҳои оҳан дар ду дараҷаи оксидшавӣ бо се шакли ионизатсияшудаи ситрат ва қонуниятҳои тағйирёбии параметрҳои базисӣ ва моделии комплексҳо аз қимати рН, тартиб додани диаграммаи тақсимшавӣ аз $r_{\text{ӯ}}$ ҳиссаи молии пайвастаҳо. Принсипи моделсозии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо, инчунин муайян кардани ҳосиятҳои физикию химиявӣ ва биологӣи комплексҳои бадастомада. Дар боло зикршуда асосҳои назариявии бахшҳои мувофиқи химияи физикӣ ва координатсионӣ, инчунин маълумотҳои навро оид ба ҳосиятҳои физикию химиявӣ ва биологӣи комплексҳои гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо пурра мекунад.

Арзиши амалии рисола. $Fe(II)$, $Fe(III)$ бо кислотаи лиму «метали ҳаёт» ва биостимулятор ба ҳисоб мераванд. Пайвастаҳои комплекси онҳо ҳосиятҳои биологӣ ва фаъолтарро нишон медиҳанд. Аз ин $r_{\text{ӯ}}$, пайвастаҳои координатсионии оҳан бо кислотаи лиму метавонанд ҳамчун маводи доруворӣ дар фармакология, косметология, тиб ва инчунин дар ҳамаи соҳаҳои саноати аграрӣ истифода шаванд. Комплекси гетеровалентии устувори оҳан бо ситрат-ионҳо метавонанд бештар ҳамчун доруворӣ таъсир расонанд.

Асосҳои моделсозии равандҳои комплексҳосилшавӣ, ки дар кор 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 ҳосил кардани комплексҳо истифода

мешаванд, яъне барои ба амал баровардани синтези равонашудаи онҳо имконият медиҳанд. Ҳамаи константаҳои ҳисобшударо ҳамчун маълумотнома барои ҳисобҳои термодинамикӣ истифода бурдан мумкин аст.

Мавқеи асосии ба дифоъ пешниҳодшуда:

- маълумоти таҷрибавӣ оид ба диссоциатсияи электролитии кислотаи лиму дар $T=298,15\text{ K}$, $I=0,1$ мол/л. Қиматҳои ҳисобшудаи pK_1 , pK_2 ва pK_3 кислотаи лиму ва диаграммаҳои тақсимшавии шаклҳои ионизатсияшудаи он;

- натиҷаҳои таҳқиқи раванди ҳосилшавии комплексҳои ситратии оҳан дар маҳлули обии кислотаи лиму ҳангоми $T=298,15\text{ K}$, дар ҳудуди қувваҳои ионии маҳлул аз $0,10 \div 1,00$ мол/л бо усули потенциали оксидонӣ, таркиб, параметрҳои моделӣ ва базисии онҳо;

- муодилаи математикии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳо вобаста аз қувваи ионии маҳлул ($0,10; 0,24; 0,50; 0,75; 1,00$ мол/л);

- комплекси гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо, шароити оптималии ҷудошавии он аз маҳлул ва таркиби муайяншуда;

- натиҷаҳо оид ба миқдори % -ии таркиби комплекси гетеровалентии тоза ситратии Fe дар асоси усулҳои физикию химиявӣ, таҳлили элементӣ;

- маълумотҳои бадастомада бо усулҳои навтарини оморӣ бо истифода аз маҷмуи барномаҳои махсус барои исботи саҳеҳии натиҷаҳо;

- натиҷаҳои санҷиши лаборатории комплекси ситратии оҳан.

Саҳеҳияти натиҷаҳо, ки дар кори диссертатсионӣ ба даст оварда шудаанд, ба инҳо асос меёбад:

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

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

Рисола ба шиносномаи ихтисоси 02.00.04 химияи физикӣ (илмҳои химия) аз рӯи бандҳои зерин мувофиқат мекунад:

- термодинамикаи химиявӣ; таълимот дар бораи мувозинати химиявӣ;

- механизмҳои равандҳои мураккаби химиявӣ, равандҳои ҳалшавӣ ва кристаллизатсия;

- назарияи маҳлулҳо, таъсири мутақобили байнимолекулӣ ва байнизарравӣ;

- асосҳои физикӣ-химиявии равандҳои технологияи химиявӣ.

Дарачаи омӯхташудаи масъалаи илмӣ. Таҳлили маълумотҳои адабиёт нишон медиҳад, ки аз рӯи ҳосиятҳои протолитикии кислотаи лиму корҳо кам нестанд. Барои кислотаҳои гидроксикарбонӣ дар адабиёт одатан се қимати константа оварда шудааст: pK_{a1} , pK_{a2} ва pK_{a3} (M.A. Elbagermi, A.I. Alajtal, H.G.M. Edwards and all). Ин ба ҳосиятҳои физикию химиявии ионизатсияи кислота мувофиқат мекунад. Бо усули спектрофотометрӣ қиматҳои адабии константҳои диссоциатсияи ин кислота муайян ва оварда шудаанд, ки ба $pK_{a1}=3,13$, $pK_{a2}=4,71$, $pK_{a3}=6,21$ баробар мебошанд. Бо усули потенциометрӣ дар $t=30\text{ }^\circ\text{C}$ ин қиматҳо чунин $pK_{a1}=3,02$, $pK_{a2}=4,68$ и $pK_{a3}=6,18$ мебошанд. Бо

усули Беррум бузургҳои зерин ба даст оварда шудаанд: $pK_{a1}=2,9$, $pK_{a2}=4,4$, $pK_{a3}=6,2$. Онҳо дар қачхатҳои титронӣ зинаҳои алоҳидаро ба даст наовардаанд, зеро қиматҳои константҳои пайдарпайи ионизатсияи кислотаи лиму ба ҳам монанд мебошанд. Бо усулҳои спектрофотометрӣ ва потенциометрӣ пайвастиҳои комплекси гомолигандии сурби (II) бо кислотаи лиму дар маҳлули обӣ, дар ҳарорати 20 ± 2 °C ва $I=0,1$ мол/л ($NaClO_4$) омӯхта шудааст. Дар системаи омӯхташуда чунин комплексҳо нишон дода шудаанд: $HgCit^-$, $Hg(OH)Cit^{2-}$, $HgCit_2^{4-}$, логарифмҳои константаҳои устувори ин комплексҳо мутаносибан ба $11,06\pm 0,07$, $17,84\pm 0,11$, $15,04\pm 0,03$ баробар мебошанд. Таркиби молӣ ва протонии пайвастиҳои комплексӣ, ҳудуди мавҷудияти онҳо аз рН муайян карда шудааст (В.И. Корнев А.А. Кардаполсев).

Саҳми шахсии унвонҷӯ. Муаллифи ин рисола ҳадаф ва вазифаҳои таҳқиқотро мурабта ба сохта, маълумоти пурраи адабиётро оид ба мавзӯ дар давоми 45 соли охир таҳлил кардааст. Илова бар ин, ӯ шахсан тамоми таҷрибаҳо, шарҳ ва коркарди маълумотро анҷом дода, хулосаҳои умумиро аниқ кардааст. Натиҷаҳои таҷрибавии бадастомада дар шакли мақолаҳо, фишурдаҳои маърузаҳои конференсияҳои сатҳҳои гуногун пешниҳод карда

Санҷиши рисола ва маълумот дар бораи истифодаи натиҷаҳои он. Натиҷаҳои кори рисола маъруза ва муҳокима гардиданд дар: конгресси илмӣ-назариявии физикаи техникаи Москва (Москва, 2017); конгресси илмӣ-назариявии ҷумҳуриявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ (Душанбе, 2017, 2019, 2021-2024); конгресси илмӣ-назариявии ҷумҳуриявии ҳайати профессорон ва кормандони ТНУ (Душанбе, 2018); конгресси XIII Байналмилалӣ илмӣ «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздал, ФР, 2018); international conference on chemical biology and drug discovery (Singapore, 2019); IV-VI конгресси байналмилалӣ илмӣ: «Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ», (Душанбе, 2019, 2021, 2024); конгресси илмӣ-амалии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Истифодаи технологияҳои навин дар таълими фанҳои табиӣ дар МТМУ ва МТОК (Душанбе, 2019); конгресси илмӣ-назариявии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи: «Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе, 2020); II конгресси байналмилалӣ илмӣ-амалӣ дар мавзӯи: «Оиди татбиқи муодилаҳои дифференциалӣ дар ҳалли масъалаҳои амалӣ» (Душанбе, 2021); конгресси ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи: «Моделсозии математикӣ ва компютерӣ равандҳои физикӣ» (Душанбе, 2023); конгресси илмӣ-амалии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи: «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физико-химиявӣ» (Душанбе, 2023); конгресси илмӣ-амалии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи: «Истифодаи усулҳои муосири таълим дар муассисаҳои таълимӣ: Мушкилот ва дурнамо» (Душанбе, 2023).

Татбиқ ва вориднамоии натиҷаҳои таҳқиқот. Натиҷаҳои таҳқиқоти бадастовардаи унвонҷӯ ба раванди таълими кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи ДМТ чорӣ карда шуданд. Онҳо ҳангоми гузаронидани дарсҳои лексионӣ аз рӯи фанҳои тахассусӣ, иҷрои корҳои хатм,

номзадӣ ва докторӣ истифода мешаванд. (Замима, санаи ворид шудани натиҷаи таҳқиқоти унвончӯ оид ба мавзӯи рисолаи илмӣ дар раванди таълим).

Комплекси гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо дар шароити лабораторӣ дар тухми гандуми навъи «ОРИЁН» таҳқиқ карда шуд, фаъолияти биологӣ ва самаранокии он ҳангоми истифода барои пеш аз кишт тар намудани тухмиҳо муайян гашт. Аз ин рӯ, комплекси дар боло зикршударо метавонад барои коркарди пеш аз кишти тухмии гандум тавсия дод. (Замима, санади таҳқиқи комплекси оҳан бо ситрат-ионҳо дар тухми гандум).

Усулҳои таҳқиқот ва таҷҳизоти истифодашуда. Ҳангоми омӯзиши хосиятҳои протолитикии кислотаи лиму натиҷаҳои таҷрибавӣ бо усули титронии рН-метрӣ (потенсиометрӣ) ба даст оварда шудаанд. Барои таҳқиқи равандҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси Fe(II) ва (III) дар маҳлулҳои кислотаи лиму усули потенциали оксидонии Кларк-Николский истифода шудааст. Параметрҳои базисӣ ва моделии система бо истифода аз усулҳои муосири ҳисобкунӣ ва коркарди натиҷаҳои таҷрибавии бадастомада аз рӯи барномаҳои компютери «EXCEL» ва «SIGMAPLOT-10» муайян карда шудаанд.

Таркиб ва хосиятҳои физикии комплексҳои синтезшуда бо таҳлили элементӣ, таҳлили химиявӣ барои муайян намудани миқдори Fe(II) ва (III) таҳқиқ гардидааст. Ғайр аз ин, усулҳои моделсозии табдилдиҳии химиявӣ дар системаҳои гомогенӣ ва гетерогенӣ истифода шудаанд.

Соҳаи таҳқиқот – химияи физикӣ ва координатсионӣ.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ-таҷрибавӣ. Кори рисола дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар мавзӯҳои: «Омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ва физиологии пайвастаҳои координатсионии металлҳои интиқолий ва объектҳои табиӣ ҚТ» (№ қайди давлатӣ 0116ТJ00743), инчунин «Таҳқиқи параметрҳои моделии пайвастаҳои координатсионӣ бо металлҳои интиқолий, объектҳои табиӣ ҚТ ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо» (№ қайди давлатӣ № 0122ТJ1436) иҷро гардидааст.

Маводҳои нашршуда. Аз рӯи натиҷаҳои рисола 15 қор, аз ҷумла 3 мақолаи илмӣ дар маҷаллаҳои тақризшавандаи Комиссияи олии аттестатсионии Ҷумҳурии Тоҷикистон, 11 мақола ва тезисҳо дар маводҳои конфронсҳои сатҳи гуногун нашр шудааст, инчунин дорои 1 патенти хурди ҚТ.

Сохтор ва ҳаҷми қор. Кори рисола аз муқаддима, 4 боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёти истифодашуда аз 137 номгӯй, ки дар 141 саҳифаи маҷмӯи компютерӣ оварда шудааст, дар бар мегирад ва аз 29 расм, 32 ҷадвал ва замима (7 саҳифа) иборат мебошад.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ҚОР

Дар муқаддима мубрамии мавзӯи рисола, зарурати гузаронидани таҳқиқот, мақсад ва вазифаҳои қор, нағзҳои илмӣ ва аҳамияти илмӣ-амалии он оварда шудааст.

Боби якум рисола шарҳи хосиятҳои физикӣ, химиявӣ, нақши биологии оҳан ва кислотаи лиму, инчунин пайвастаҳои координатсионии оҳан бо лигандҳои органикӣ ва кислотаи лиму бо металлҳои гуногунро дар бар

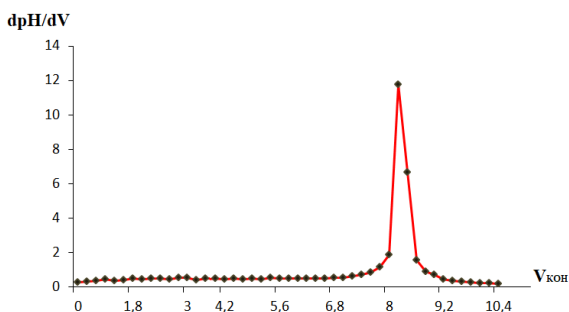
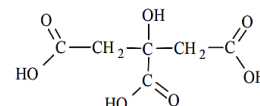
мегирад. Мавқеи асосии усули потенциали оксидонии Кларк – Николский барои омӯзиши комплексҳосилшавӣ дар системаҳои гомогени оксиду-барқароршавӣ оварда шудаанд.

Боби дуум ба усулҳои тайёр намудани маҳлулҳои корӣ ва таҳқиқи равандҳои ионизатсияи кислотаи лиму бо усули потенциометрӣ, ҳисоб кардани константҳои он ва диаграммаҳои тақсимшавии шаклҳои ионизатсияшудаи он бахшида шудааст. Дар ҳамин боб усулҳои ба даст овардани вобастагиҳои таҷрибавии потенциали оксидонии система аз параметрҳои консентратсионӣ: pH ; pC_0 ; pC_T ва pC_L ва коркарди омории натиҷаҳо, инчунин ҳисоб кардани хатои маълумоти таҷрибавӣ оварда шудааст.

Боби сеюми рисола аз маълумот оид ба таҳлили қачхатҳои таҷрибавии вобастагии ҚЭХ-и система аз pH ; pC_0 ; pC_T ва pC_L иборат мебошад. Таҳлили умумии қачхатҳои таҷрибавӣ гузаронида шуда, таркиби комплекси ситратии оҳани (II) ва оҳани (III) муайян карда, моделҳои химиявии мувозинатӣ, мувозинати ионӣ, константҳои ҳосилшавии комплексҳо, диаграммаҳои тақсимшавии онҳо, шароити оптималии ҷудо кардани онҳо аз маҳлул оварда шуданд.

Боби чорум ба натиҷаҳои озмоишҳои лаборатории комплекси гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо дар гандум ва баланд бардоштани сифати тухмиҳо ҳангоми коркарди пеш аз кишт бахшида шудааст.

Омӯзиши хосиятҳои протолитикии кислотаи лиму. Кислотаи лиму полипротонӣ буда, яъне қобилияти пурра ионизатсия нашуданро дорад. Хосиятҳои протолитикии он бо усули титронии потенциометрӣ омӯхта шудааст. Барои ба даст овардани натиҷаҳои дуруст, қаблан бо усули титронии потенциометрӣ хосиятҳои протолитикии кислотаи лиму дар шароити таҷрибавӣ оид ба комплексҳосилкунӣ таҳқиқ гардид. Аз рӯи натиҷаҳо қачхаттаи титронии дифференсиалӣ сохта шудааст (расми 1). Дар қачхаттаи титронии дифференсиалӣ бо маҳлули КОН ҳолати нуқтаи эквивалентӣ ба қачхаттаи максималӣ мувофиқ мебошад, аз ин рӯ бо саҳеҳии баланд муайян карда мешавад.

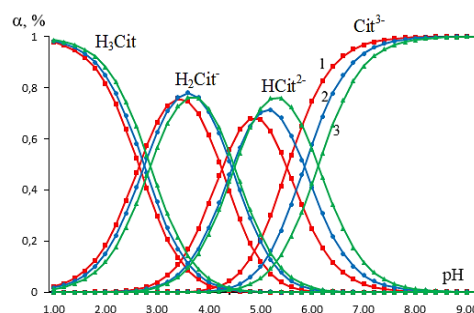


Расми 1. Қачхаттаи графикаи титронии дифференсиалии $H_3Cit(OH)$ ҳангоми $T=298,15\text{ K}$; $C_{KOH}=0,2$ ва $C_{H_3Cit(OH)}=0,01$ ва $I=0,1$ мол/л.

Маълумотҳои ҳисобшуда бо истифода аз барномаҳои махсуси компютерӣ анҷом дода шуданд. Аз рӯи натиҷаҳои таҷрибавӣ бузургҳои pK_{a1} ($2,65 \pm 0,06$), pK_{a2} ($4,25 \pm 0,05$) ва pK_{a3} ($5,52 \pm 0,08$) ёфта шудаанд (ҷад. 1). Мувофиқи қиматҳои собитҳои диссоциатсияи кислотаи лиму дар се консентратсия (0,01; 0,02 и 0,03 мол/л) ҳиссаҳои молии ҳамаи шаклҳои анионӣ вобаста аз pH -и муҳит ҳисоб карда шудаанд. Аз диаграммаҳои тақсимшавӣ (расми 2) бар меояд, ки дар ҳудуди pH 1,0÷5,6 дар маҳлул шакли

H_2CitOH^- бо собитайи диссоциатсияи 2,65 бартарӣ дорад ва **76 %** - ро ташкил медиҳад, сипас, дар фосилаи pH 2,8÷7,2 шакли $HCitOH^{2-}$ бо собитайи диссоциатсияи 4,25 (чад. 1) ҳосил мешавад. Таркиби фоизи ин шакл **67,8 %** - ро ташкил медиҳад. Кислотайи лиму дар намуди $CitOH^{3-}$ дар ҳудудҳои pH 4,0÷9,0 бо собитайи диссоциатсияи 5,52 мавҷуд буда, миқдори максималии он **100 %** мебошад.

Расми 2. Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои кислотайи лиму аз pH-и маҳлул ҳангоми $T=298,15\text{ K}$; $C_{кон}=0,2$ ва $I=0,1$ мол/л Качхаттаҳо тааллуқ доранд ба: 1 – $C_{H_3Cit(OH)}=0,01$; 2 – $C_{H_3Cit(OH)}=0,02$; 3 – $C_{H_3Cit(OH)}=0,03$.



Чадвали 1. Қиматҳои адабии логарифми собитайи диссоциатсия ва дараҷаи максималии ҷамъшавии кислотайи лиму аз pH

№, р/т	Ҳуд. мавҷ. L аз рӯи чадвали pH	Шакли ионӣ	pH	lgK _a	Дараҷ. максим. ҷамъш., α, %
1	1,0-4,4	$H_3Cit(OH)$	1,2	-	98,0
2	1,0-5,6	$H_2Cit(OH)^-$	3,4	$2,65 \pm 0,06$	76,0
3	2,8-7,2	$HCit(OH)^{2-}$	5,0	$4,25 \pm 0,05$	67,8
4	4,0-9,0	$Cit(OH)^{3-}$	6,5	$5,52 \pm 0,08$	100,0

Натиҷаҳои бадастомада бо адабиёт хуб мувофиқат мекунанд:

№, р/т	lgK	Маълумоти мо	Адабиётҳои қаблӣ
1	pK ₁	$2,65 \pm 0,06$	2,9 [1] 3,08 [2]
2	pK ₂	$4,25 \pm 0,05$	4,4 [1] 4,77 [2]
3	pK ₃	$5,52 \pm 0,08$	6,2 [1] 5,40 [2]

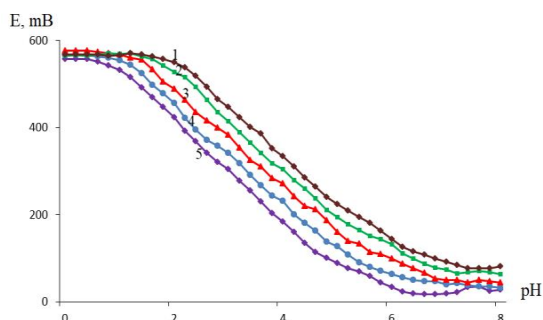
1. Begum Nadira Ferdousi. Exploring pKa of Peroxycitric Acid Coexisting with Citric Acid in Aqueous Solution with Voltmetric, Potentiometric and Chromatographic Approaches / Begum Nadira Ferdousi, Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka // International Journal Electrochem. Sci., 11 (2016) 6215-6228.
2. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // Acta Crystallogr. B. - 2002. - V. 58, № 3. - P. 380-388.

Бояд қайд намуд, ки (расми 2) мувофиқи назарияи оксикислотаҳои органикии заиф, бо зиёд шудани консентрасияи кислота качхаттаҳои тақсимшавӣ ба тарафи қиматҳои зиёди pH майл мекунанд.

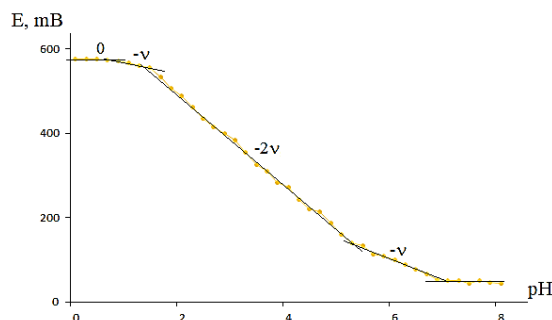
Сипас, ҳангоми таҳқиқи равандҳои комплексшосилшавӣ маълумотҳои баррасишуда барои муайян ва мушаххас намудани таркиби комплексҳои ситратӣ истифода мешавад.

Вобастагии таҷрибавии КЭХ аз нишондиҳандаҳои концентратсионии ионҳои гидроген (pH), шакли оксидшуда (pC₀), барқароршудаи металл (pC_T) ва лиганд (pC_L). Комплексшосилшавии оҳан дар ду дараҷаи оксидшавӣ бо усули

потенциали оксидонии Кларка-Николский таҳқиқ гардидааст. Мувофиқи назария дар аввал қачхатгаи вобастагии ҚЭХ аз рН ба даст оварда шудааст (расмҳои 3 ва 4).



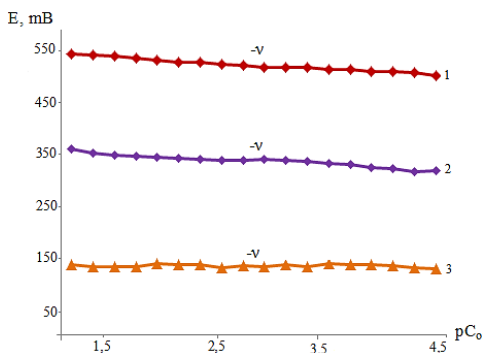
Расми 3. Вобастагии графикаи ҚЭХ аз рН барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ ва қувваҳои ионии маҳлул 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 ва 1,00 мол/л.



Расми 4. Вобастагии графикаи ҚЭХ аз рН барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ ва қувваи ионии маҳлул 0,50 мол/л.

Дар расми 3 вобастагии ҚЭХ аз рН дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул оварда шудааст. Муайян гардидааст, ки бо зиёдшавии рН аз муҳити турши қавӣ потенциали система кам мешавад ва кунҷи моил бо коэффитсиентҳои кунҷии 0, -v, -2v, -v и 0 ба вуҷуд меояд. Мувофиқи муодилаи Нернст ин бо ҳосилшавии комплексҳои $\text{Fe}(\text{III})$ алоқаманд мебошад. Раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳудуди рН аз 0,1 то 7,0 зина ба зина мегузарад. Дар рН-и тақрибан 4,0 комплексҳои $\text{Fe}(\text{II})$ ҳосил шуда, сипас ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии гетеровалентӣ эҳтимолият доранд. Бо баланд шудани қувваи ионии маҳлул (расми 3) қачхаттаҳо ба самти қиматҳои хурдтари рН ҳаракат мекунанд, ки аз зиёдшавии қувваи комплексҳосилкунии кислотаи лимӯ алоқаманд мебошад.

Ядронокии пайвастаҳои координатсионии оҳани (III) ва оҳани (II) мувофиқи назарияи усули оксредметрӣ, бо таҳлили вобастагиҳои хусусии бузургии ҚЭХ (E, мВ) аз консентратсияи шакли оксидшуда ё барқароршудаи оҳан муқаррар карда мешавад. Барои муайян кардани шумораи аниқи атомҳои шаклҳои оксидшудаи металл $\text{Fe}(\text{III})$, тибқи назарияи усул, гирифтани ва таҳлили кунҷҳои моили таҷрибавии қачхаттаҳои вобастагии $E-pC_0$ лозим мебошад (расми 5).

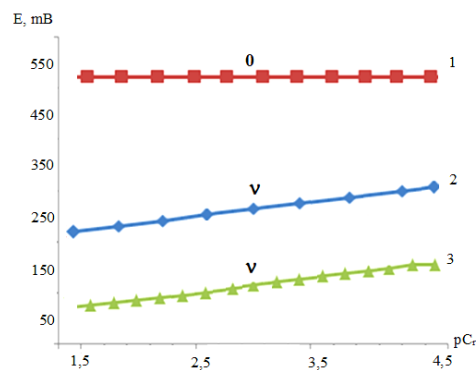


Расми 5. Вобастагии графикаи ҚЭХ аз $-\lg C_0$ барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ ва $I=0,5$ мол/л. Қачхатаҳо мансубанд ба рН: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Тавре ки аз расми 5 дида мешавад, ҳамаи қачхаттаҳои таҷрибавӣ хатҳои моили -v доранд, ин аз он шаҳодат медиҳад, ки дар равандҳои комплексҳосилшавӣ танҳо як атоми оҳани севалента иштирок

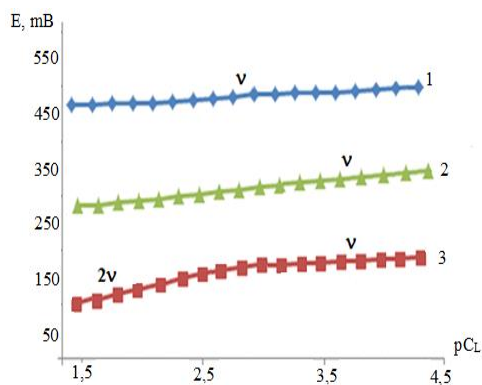
мекунад, яъне комплекси моноядрой ҳосил мешавад. Шумораи атомҳои Fe(II) низ ҳамин тавр муайян карда шудааст (расми 6).

Расми 6. Вобастагии графикаи ҚЭХ аз $-\lg C_r$ барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} хангоми T=298,15 К; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л. Качхатаҳо мансубанд ба рН: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.



Вобастагии E-pCr (расми 6) дар рН-ҳои гуногун як хати моил v доранд, ки ба ҳосилшавии комплекси моноядроии оҳани (II) дар тамоми ҳудудҳои омӯхташуда мувофиқ аст.

Шумораи молекулаҳои лиганд, ки ба сфераи координатсионии дохилӣ ворид мегардад, бо таҳлили кунҷи моили вобастагии таҷрибавии E аз pCL (расми 7) муайян карда мешавад. Дар ин качхатҳо кунҷи моили v ва 2v дида мешавад, яъне ба иони марказӣ як ва ду лиганда пайваст мешавад.



Расми 7. Вобастагии графикаи ҚЭХ аз $-\lg C_L$ барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} хангоми T=298,15 К; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л. Качхатаҳо мансубанд ба рН: 1 – 2,5; 2 – 3,5; 3 – 6,0.

Аз ҳамаи қиматҳои таҷрибавии коэффитсиентҳои кунҷии вобастагии ҚЭХ аз тағйирёбандаҳои концентратсионии система

матритсаи математикии (ҷад. 2) мувозинати ионӣ тартиб дода шуд. Дар сутуни охири ҷадвал таркиби пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда нишон дода шудааст.

Ҷадвали 2. Матритсаи стехиометрии мувозинат барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} хангоми T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H3Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л

№, р/т	Қим. таҷ. хатҳои моили вобастагии ҚЭХ аз нишондиҳандаҳои тағйирёбандаҳои концентратсионӣ				Таркиби комплексҳо
	рН	pC ₀	pC _r	pC _L	
1	0	-	-	-	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
2	-v	-v	-	v	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
3	-2v	-v	-	v	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
4	-v	-v	v	v, 2v	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺
5	-v	-v	v	v, 2v	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰
6	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
7	0	-v	v	v, 2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻

8	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
9	0	-v	v	v, 2v	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$

Fe(III) комплексҳои зеринро: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$, Fe(II) бошад зарраҳои таркибашон $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ҳосил мекунад. Таҳлили маълумотҳои гирифташуда нишон медиҳад, ки Fe(III) 5 комплекси таркиби гуногунро ҳосил мекунад ва Fe(II) – 3. Илова ба ин, 4-тои онҳо гетеровалентӣ ба шумор мераванд, агар барои ҳар як оҳан дар алоҳидагӣ ба назар гирифта шавад (ҷад. 3). Реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои дар боло зикршуда бо назардошти мувозинати система чунин намуд доранд (ҷад. 3).

Ҷадвали 3. Реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои ситратии оҳан барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ ва $I=0,5 \text{ мол/л}$

№, р/т	Реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо
1	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
3	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
4	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 3\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$
7	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + 6\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
8	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} + \text{H}_3\text{CitOH} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ё ин ки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$

Мувозинати ионии система, собитҳои ҳосилшавии комплексҳо, диаграммаи тақсимшавии онҳо, шароити оптималии ҷудо шудани онҳо аз маҳлул. Бо назардошти зарраҳои базисии система ва таркиби комплексҳо модели

химиявии мувозинати ионии ҳосилшавии комплексҳо тартиб дода шуд (ҷад. 4).

Ҷадвали 4. Модели химиявии мувозинати ионии ҳосилшавии комплексҳо барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми T=298,15 K; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л

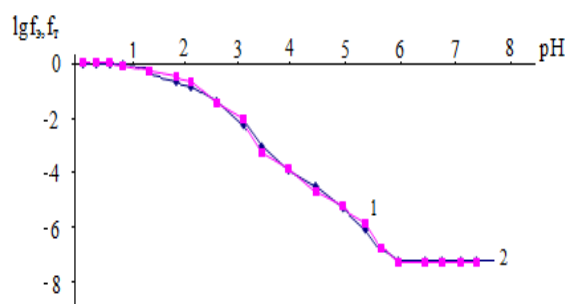
№, p/T	Зарраҳои моделии система					Таркиби комплексҳо
	Fe(III)	Fe(II)	H ⁺	Cit ⁴⁻	OH ⁻	
	g	p	s	l	k	
1	1	0	3	1	0	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1	0	4	2	0	[Fe ^{III} (H ₂ Cit OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	1	0	1	1	0	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺
4	0	1	2	1	0	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰
5	1	1	0	1	0	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
6	1	1	0	2	0	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻
7	1	1	0	1	0	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺
8	1	1	0	2	0	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻

Собитаҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплексӣ бо усули итератсияи функцияи оксидонии Юсуфов бо истифода аз барномаҳои компютери муосир ва моделҳои химиявии сохташуда ҳисоб карда мешаванд. Пайдарпай функцияи оксидонии таҷрибавӣ (f_r^0) –ро бо назариявӣ (f_n^0) наздик мекунамд. f_n^0 барои ҳар як нуқтаи қиматҳои гуногуни pH аз рӯи қиматҳои назариявии ҷеншудаи ҚЭХ бо ёрии ифодаи зерин муайян мегардад:

$$f_n^0 = \frac{C_r}{C_o} \exp(E - E^0)n / \nu$$

Барои ох-red системаи таҳқиқшудаи маҳлули обӣ-ситратии оҳан вобастагии f_n^0 аз pH чунин намуд дорад (расми 8):

Расми 8. Вобастагии графикаи қиматҳои логарифмии f_r (1) ва f_n (2) функцияи оксидонӣ аз pH барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми T=298,15 K; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л.



Одатан наздикшавии пайдарпайи функцияҳои оксидонии таҷрибавӣ ва назариявӣ баъди ҳашт-даҳ наздиккунӣ ба даст оварда мешавад. Баъди наздикшавии максималӣ ҳисобкуниҳо ба анҷом мерасанд, чунки ин аз саҳеҳияти қиматҳои ҳисобшудаи собитаҳои ҳосилшавии комплексҳо, инчунин таркиби онҳо дарак медиҳад (ҷад. 5).

Ҷадвали 5. Қиматҳои собитҳои ҳосилшавии комплексҳои ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми T=298,15 K; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² ва I=0,5 мол/л

№, p/T	Таркиби комплексҳо	Конс. ҳосилшавӣ., β_{qpslk}
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	3,09±0,07

2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	4,14±0,05
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,72±0,04
4	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	4,02±0,06
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	11,83±0,05
6	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	16,22±0,08
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	11,83±0,05
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	16,22±0,08

Дар чадвали 5 қиматҳои ададии β_{qpslk} оварда шудааст. Таҳлили ин маълумотҳо нишон медиҳад, ки бо устувории камтар комплекси таркибашон $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\beta_{\text{qpslk}}=3,09\pm 0,07$) ва $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ($\beta_{\text{qpslk}}=4,02\pm 0,06$) мебошанд. Пайвастаи аз ҳама устувор комплекси гетеровалентии таркибаш $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ($\beta_{\text{qpslk}}=16,22\pm 0,08$) ба ҳисоб меравад.

Собитҳои ҳосилшавии комплексҳои системаи омӯхташуда дар ҳама қувваҳои ионии маҳлули корӣ қиёсан нишон дода шудаанд (чадвалҳои 6, 7).

Чадвали 6. Таъсири қувваи ионии маҳлули корӣ ба қиматҳои ададии собитҳои ҳосилшавии комплексҳо барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1\cdot 10^{-2} \text{ мол/л}$

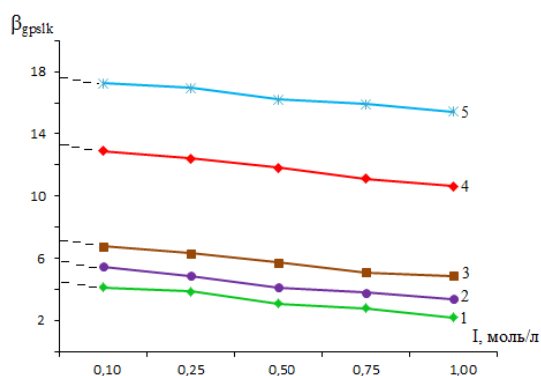
№, р/т	Комплекс	β_{qpslk}		
		I, мол/л		
		0,10	0,25	0,50
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	4,12±0,05	3,85±0,08	3,09±0,07
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,47±0,07	4,88±0,09	4,14±0,05
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	6,78±0,08	6,31±0,03	5,72±0,04
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	12,91±0,03	12,43±0,08	11,83±0,05
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	17,24±0,06	16,96±0,07	16,22±0,08
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	4,37±0,07	4,19±0,02	4,07±0,06
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	12,91±0,03	12,43±0,07	11,83±0,05
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	17,24±0,06	16,96±0,09	16,22±0,08

Чадвали 7. Таъсири қувваи ионии маҳлули корӣ ба қиматҳои ададии собитҳои ҳосилшавии комплексҳо барои маҳлули обӣ-ситратии Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1\cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1\cdot 10^{-2} \text{ мол/л}$

№, р/т	Комплекс	β_{qpslk}	
		I, мол/л	
		0,75	1,00
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2,78±0,07	2,18±0,08
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Cit OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	3,78±0,09	3,38±0,06
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	5,09±0,05	4,86±0,07
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	11,13±0,06	10,63±0,06
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	15,93±0,03	15,42±0,09

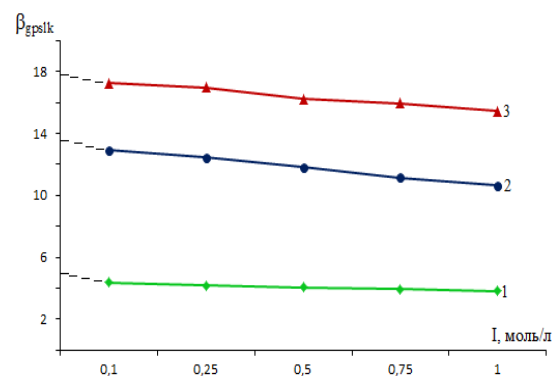
6	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	$3,94 \pm 0,08$	$3,82 \pm 0,04$
7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	$11,13 \pm 0,06$	$10,63 \pm 0,06$
8	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$	$15,93 \pm 0,03$	$15,42 \pm 0,09$

Таҳлили маълумотҳои овардашуда нишон медиҳад, ки комплексҳои таркиби $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\beta_{\text{qpslk}}=2,18 \pm 0,08$) ва $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ($\beta_{\text{qpslk}}=3,38 \pm 0,04$) он қадар устувор нестанд, ҳатто дар $I=1,0$ мол/л низ, аммо қиматҳои ададии онҳо фарқ мекунанд. Устувортарин пайвасти комплекси гетеровалентии таркибаш $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ($\beta_{\text{qpslk}}=15,42 \pm 0,09$) мебошад, аммо устувории он нисбат ба қувваи ионии маҳлул $0,5$ мол/л камтар аст. Агар ду комплекси гетеровалентиро муқоиса кунем, онҳо аз ҷиҳати устуворӣ тақрибан якхелаанд. Ғайр аз ин, ҳар қадар лигандҳои координатсияшуда бештар бошанд, ҳамон қадар зарраҳои комплекси мустақамтар мешавад, зеро дар ин маврид эҳтимоли пайдоиши сохторҳои хелатӣ ва устувор бештар аст. Тавре ки дар боло зикр гардид, устувории комплексҳои ҳосилшуда дар қувваҳои ионӣ дигар низ омӯхта шуда, вобастагии графیکی собитҳои ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул барои Fe^{III} (расми 9) ва Fe^{II} (расми 10) сохта шудааст.



Расми 9. Вобастагии графیکی собитҳои ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул барои маҳлули об-ситратии Fe^{III} дар $T=298,15$ К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Качхаттаҳо мансубанд ба комплексҳои таркибашон:

- 1- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;
- 2- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- 3- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- 4- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$;
- 5- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.



Расми 10. Вобастагии графیکی собитҳои ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул барои маҳлули об-ситратии Fe^{II} дар $T=298,15$ К; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Качхаттаҳо мансубанд ба

- комплексҳои таркибашон:
- 1- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$;
 - 2- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$;
 - 3- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

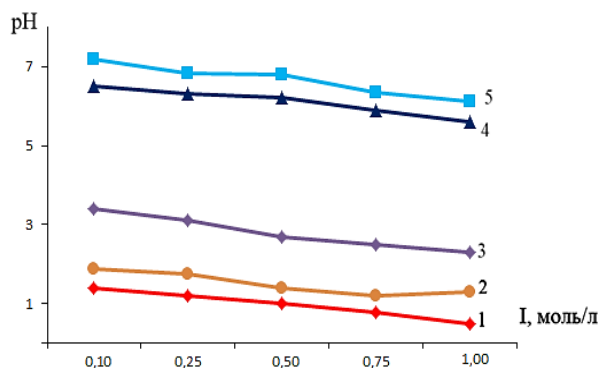
Тавре аз расмҳо дида мешавад, вобастагӣҳо шакли ростхатта доранд. Экстраполятсияи вобастагӣҳои бадастомада дар сифр имкон медиҳад, ки аз нуқтаҳои буриш дар меҳвари ордината қиматҳои собитҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳо β^0_{qpslk} ҳисоб карда шаванд (ҷад. 8).

**Ҷадвали 8. Қиматҳои адабии собитҳои термодинамикии ҳосилшавии
комплексҳои ситратӣ ва ситратӣ-гетеровалентии оҳан дар T=298,15 К;
T=298,15 К; C_{Fe²⁺/Fe³⁺}=1·10⁻³; C_{H₃Cit(OH)}=1·10⁻² мол/л**

№, p/T	Комплекс	β^0_{qpslk}
1	[Fe ^{III} (H ₂ CitOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	4,36±0,02
2	[Fe ^{III} (H ₂ Cit OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	5,94±0,08
3	[Fe ^{III} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁺	7,38±0,07
4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	13,22±0,09
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	17,74±0,07
6	[Fe ^{II} (HCitOH)(H ₂ O) ₄] ⁰	4,97±0,03
7	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH)(H ₂ O) ₉] ²⁺	13,22±0,06
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (CitOH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁻	17,74±0,02

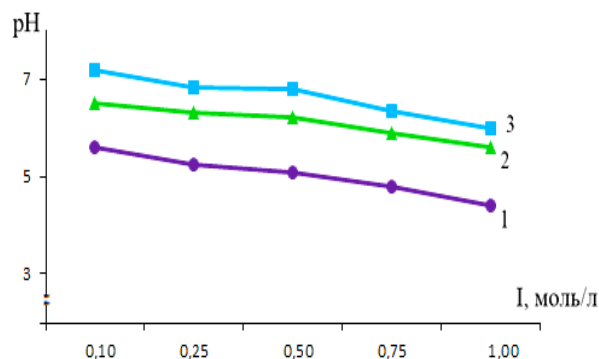
Барои ҳамаи вобастагиҳои таҳқиқшудаи собитҳои ҳосилшавии комплексҳо аз қувваи ионии маҳлул ифодаҳои математикии онҳо ба даст оварда шуданд. Барои комплекси Fe^{III} таркибаш [Fe^{III}(H₂CitOH)(H₂O)₅]²⁺ ин муодила шакли $y = -2,1499x + 4,322$; $R^2 = 0,9863$ дорад, коэффитсиентҳои ин муодила муайян карда шуда, эътимоднокии натиҷаҳои бадастовардашуда 98,63 % - ро ташкил медиҳад. Муодилаи $y = -2,2627x + 5,5066$; $R^2 = 0,9598$ ба пайвастаи дуҷуми комплекси таркибаш [Fe^{III}(H₂CitOH)₂(H₂O)₄]⁺ мувофиқ аст. Барои ин вобастагӣ коэффитсиентҳо низ ҳисоб карда шуда, эътимоднокиаш 95,98 % мебошад. Вобастагии омӯхташуда барои комплекси таркиби [Fe^{III}(HCitOH)(H₂O)₄]⁺ шакли математикии муодилаи $y = -2,1805x + 6,8859$; $R^2 = 0,9735$ дорад. Эътимоднокии вобастагии пайдошудаи ин комплекс 97,35 % аст. Барои комплекси гетеровалентии таркиб [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻ муодила шакли $y = -2,5377x + 13,106$; $R^2 = 0,9959$ дошта, эътимоднокии баландро доро буда, 99,59 % - ро ташкил медиҳад. Барои комплекси охирини Fe^{III} таркибаш [Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺ муодила дар шакли $y = -2,0242x + 17,407$; $R^2 = 0,9827$ оварда шудааст. Минбаъд пайвастаҳои координатсияи Fe^{II}-ро дида мебароем. Комплекси якуми таркиби [Fe^{II}(HCitOH)(H₂O)₄]⁰ дошта, ситрати холис ба ҳисоб рафта, бо ифодаи $y = -0,5784x + 4,3788$; $R^2 = 0,9719$ тавсиф карда мешавад. Дурустии маълумоти гирифташуда ба 97,19 % баробар аст. Комплексҳои гетеровалентии Fe^{III} – и дар боло овардашуда низ ба Fe^{II} тааллуқ доранд, бинобар ин ифодаҳои $y = -2,5377x + 13,106$ ва $y = -0,5784x + 4,3788$, инчунин коэффитсиентҳои он ба зарраҳои [Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H₂O)₉]²⁺ ва [Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)₂(H₂O)₆]⁻ тааллуқ доранд. Эътимоднокии ин пайвастаҳо мутаносибан ба 99,59 ва 97,19 % баробар мебошад.

Таъсири қувваи ионии маҳлули корӣ ба оғози ҳосилшавии комплексҳо аз рН таҳқиқ гардид. Дар система новобаста аз қимати он 8 пайвастаи координатсиинии дар боло овардашуда ба вучуд меоянд. Вобастагии графикии рН-и оғози ҳосилшавии комплекс аз қувваи ионии маҳлул барои комплексҳои ситратии Fe(III) (расми 11) ва Fe(II) (расми 12) сохта шудааст.



Расми 11. Вобастагии рН оғози ҳосилшавии комплексҳои Fe(III) аз қувваи ионии маҳлул дар $T=298,15$ К; $C_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

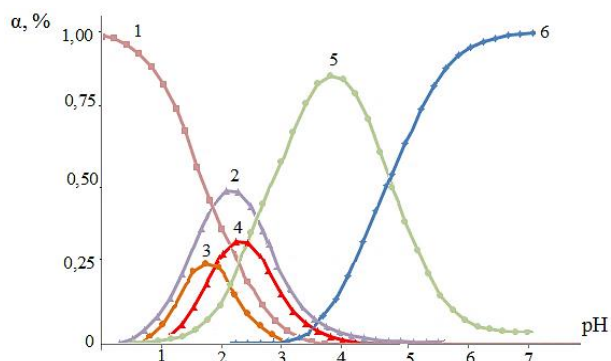
Қаҷхаттаҳо мансубанд ба комплексҳои таркибашон:
 1- $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}$;
 2- $[Fe^{III}(H_2CitOH)_2(H_2O)_4]^+$;
 3- $[Fe^{III}(HCitOH)(H_2O)_4]$;
 4- $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$;
 5- $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$.



Расми 12. Вобастагии рН оғози ҳосилшавии комплексҳои Fe(II) аз қувваи ионии маҳлул дар $T=298,15$ К; $C_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3Cit(OH)}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

Қаҷхаттаҳо мансубанд ба комплексҳои таркибашон:
 1- $[Fe^{II}(HCitOH)(H_2O)_4]^0$;
 2- $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)(H_2O)_9]^{2+}$;
 3- $[Fe^{II}Fe^{III}(CitOH)_2(H_2O)_6]^-$.

Аз расмҳо дида мешавад, ки вобастагии рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои Fe(III) ва Fe(II) аз қувваи ионии маҳлул барои ҳама комплексҳои ҳосилшуда шакли ростхатта доранд: $y=-0,9531x+1,4756$; $R^2=0,9922$ (1 компл.); $y=-0,7448x+1,8973$; $R^2=0,8232$ (2 компл.); $y=-1,2008x+3,4244$; $R^2=0,9606$ (3 компл.); $y=-0,9568x+6,5976$; $R^2=0,976$ (4 компл.); $y=-1,1377x+7,2556$; $R^2=0,9514$ (5 компл.); $y=-1,2017x+5,6549$; $R^2=0,9684$ (6 компл.); $y=-0,9568x+6,5976$; $R^2=0,976$ (7 компл.); $y=-1,2458x+7,2878$; $R^2=0,9539$ (8 компл.). Ҳамин тариқ, барои 8 пайвастаҳои координатсионии таркибашон гуногун рН-и оғози ҳосилшавии зарраҳо, афзалияти онҳо аз рН омӯхта ва таҳлил гашта, дурустии натиҷаҳои таҷриба ба даст оварда шуд. Ҳиссаи молӣ ё дараҷаи чамъшавии (α , %) комплексҳои ҳосилшуда вобаста аз рН-и муҳит бо диаграммаи тақсимшавии онҳо нишон дода шудаанд. Аз ин рӯ, дараҷаи чамъшавии ҳар як пайвастаи комплексӣ бо ифодаҳои зерин дар тамоми ҳудуди рН муайян карда мешавад: $\alpha_{[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+}}$, % = $[Fe^{III}(H_2CitOH)(H_2O)_5]^{2+} / \Sigma [всех\ комплексов] + [H_3CitOH] + [CitOH]$. Дар асоси ин маълумот диаграммаи тақсимшавии пайвастаҳои координатсионӣ сохта мешавад (расмҳои 13 ва 14).

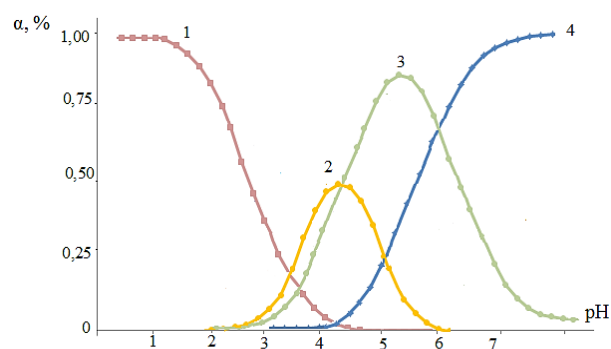


Расми 13. Вобастагии графикии дараҷаи ҷамъшавии комплекси Fe^{III} аз рН барои маҳлули обӣ-ситрати Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$;

$C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и $I=0,5$ мол/л.

Қаҷхаттаҳо тааллуқ доранд ба:

- 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- 2- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;
- 3- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- 4- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- 5- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$;
- 6- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$.



Расми 14. Вобастагии графикии дараҷаи ҷамъшавии комплекси Fe^{II} аз рН барои маҳлули обӣ-ситрати Fe^{II} ва Fe^{III} ҳангоми $T=298,15 \text{ K}$;

$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=1 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=1 \cdot 10^{-2}$ и

$I=0,5$ мол/л. Қаҷхаттаҳо тааллуқ

доранд ба: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;

2- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$;

3- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$;

4- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$.

$\text{Fe}(\text{III})$ 5 комплекс ҳосил мекунад, ки барои ҳар кадоми онҳо қаҷхаттаҳои тақсимот сохта шудаанд. Дараҷаи максималии ҷамъшавӣ 85 ва 100 % ба $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ рост меояд. Барои $\text{Fe}(\text{II})$ ин боз ин ду комплекси гетеровалентӣ бо дараҷаи максималии ҷамъшавӣ 85 ва 100 %, ва қаҷхаттаи сеюм ба комплекси $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ ситрати моноядроии оҳани дувалента мувофиқат мекунад. Илова бар ин, ҳисобҳои собитҳои ҳосилшавии комплексо нишон доданд, ки пайвастаҳои гетеровалентии зикршуда устувортаранд ($11,83 \pm 0,05$; $16,22 \pm 0,08$).

Синтези комплекси гетеровалентии $\text{Fe}(\text{II})$ ва $\text{Fe}(\text{III})$ бо ситрат ионаҳо ва таҳқиқи онҳо. Пайвастаи комплекси гетеровалентии $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ бо ситрат-ионҳо синтез карда шуда, ки дар шакли кристаллҳои сабзгун ҷудо гардид. Таҳлили элементӣ ва таҳқиқи миқдори оҳани ду ва севалента (ҷад. 6) нишон доданд, ки кристаллҳо таркиби $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})] \cdot \text{SO}_4$ -ро доранд.



Ҷадвали 6. Натиҷаҳои таҳлили элементии комплекс

Навъи таҳлил	Таркиби комплекс					
	[Fe ^{III} Fe ^{II} (CitOH)]·SO ₄					
	Микдори элементҳо, %					
	Fe(III)	Fe(II)	O	C	S	H
Назариявӣ	13,93	13,93	43,78	17,09	7,96	1,99
Таҷрибавӣ	16,42	11,46	39,65	18,56	5,63	0,80

Маълумотҳои назариявӣ ва таҷрибавии таҳлили элементии комплекс ба ҳам мувофиқ меоянд, ки ин аз дурустии натиҷаҳои бадастомада шаҳодат медиҳад.

Санҷиши лаборатории комплекси оҳан бо ионҳои ситрат дар навъи гандуми ОРИЁН. Ба ҳама маълум аст, ки кислотаи лиму дорои фаъолияти баланди биологӣ мебошад. Аз ин рӯ, он аз давраҳои пеш дар соҳаҳои гуногуни саноати кишоварзӣ ҳамчун стимулятори афзоиши кишт дар хоҷагии кишлоқ истифода мешуд. Оҳан ҳамчун микроэлемент инчунин аз ҷиҳати биологӣ фаъол мебошад.

Технологияҳои навтанини муосири парвариши зироатҳои кишоварзии Тоҷикистон дар сатҳи муайян қарор доранд. Кам будани нашъунамои тухмӣ монеаи асосии баланд бардоштани ҳосили ҳамаи навъҳои гандум ва беҳтар намудани сифати ғалла мебошад.

Технологияҳои нав такмил меёбанд. Дар байни усулҳои мавҷудаи коркарди тухмӣ пеш аз кишт тар кардан дар маҳлулҳои пайвастаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол, аз ҷумла комплексҳо бештар ояндадор ба ҳисоб мераванд. Мақсади мо омӯзиши хосиятҳои физиологӣ ва биологии комплекси синтезшудаи гетеровалентии Fe^{III} ва Fe^{II} бо ситрат-ионҳо буд. Ин пайвастаи комплекси барои нам кардани тухмии гандум пеш аз кишт ба кор бурда шуд. Навъи «ОРИЁН» истифода гардид. Таҷрибаҳо дар шароити лабораторӣ мувофиқи стандартҳои мавҷудаи ГОСТ: 21720.43-76 21920.2-67 гузаронида шуданд. Пеш аз оғози таҷрибаҳо концентратсияҳои оптималии комплекс барои нам кардани тухмии пеш аз кишт муайян карда шуданд. Тухмиҳои қаблан тозакарда, 100 донагӣ дар давоми 3,0-3,5 соат дар маҳлулҳои обии комплекси озмоишӣ дар концентратсияҳои 0,10; 0,05; 0,005 % такроран нам карда шуданд.

Тухмиҳои намунаи назоратӣ бо оби дистиллят нам карда шуданд. Маҳлули 0,002 % стимулятори кислотаи лиму ҳамчун намуна истифода бурда шуд. Кислотаи лиму дар хоҷагии кишлоқ ҳамчун агростимулятор барои беҳтар намудани сифати кишти тухмӣ ба кор бурда мешавад.

Ҳамаи таҷрибаҳо дар ҳарорати доимии 25 °C ва чор маротиба такроран дар термостат гузаронида шуданд. Барои баланд бардоштани афзоиши тухми гандум маҳлули 0,05 % - и [Fe^{II}Fe^{III}CitOH] самараноктар ба ҳисоб меравад. Таҳқиқотҳои лабораторӣ бо кислотаи лиму ва комплекси гетеровалентии Fe бо ситрат-ионҳои синтезшуд, идома ёфт. Таҳлилҳои муқоисавӣ нишон доданд, ки афзоиши тухмии вариантҳои таҷрибавӣ аз назоратӣ 14,25 % фарқ мекунад. Фарқияти прототип 9,50 % - ро ташкил медиҳад. Аз натиҷаи бадастомада метавон

хулоса кард, ки нам кардани тухмӣ пеш аз кишт дар маҳлули 0,05 % комплекси $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{CitOH}]$ яке аз усулҳои нави агротехникии баланд бардоштани сифати кишти тухми гандум мебошад. Комплекси гетеровалентии тоза ситратии оҳан $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{CitOH}]$ ба дарозии реша ва навдаҳои гандуми навъи «ОРИЁН» таъсири мусбат мерасонад. Ғайр аз ин, агар кислотаи лиму ба дарозии навдаҳо ва решаҳо мутаносибан 9,8 ва 12,8 % таъсир расонад, пас комплекси гетеровалентӣ нишондиҳандаҳои зикршударо 48,8 ва 31,0 % зиёд мекунад. Бояд қайд кард, ки прототип, кислотаи лиму ва инчунин пайвасти комплекси пешниҳодшуда вазни (масса) навдаҳоро 36,0 % ва решаҳоро 47,2 % ба таври назарас зиёд мекунад. Натиҷаҳои бадастомада бо таркиби комплекс алоқаманданд. Он дорои унсурҳои ҳаётан муҳими Fe^{II} , Fe^{III} ва лиганди биостимулятор – кислотаи лиму мебошад. Истифодаи ин пайваста шартӣ хуби ҳосили доимӣ ва ҳосили баланди гандум бо сифати хубтарини тухмӣ ба ҳисоб меравад.

ХУЛОСАҲО

1. Бо усули рН-метрӣ равандҳои диссоциатсияи электролитии се гурӯҳи карбоксилии кислотаи лиму таҳқиқ гардид. Таҷрибаҳо дар ҳарорати стандартии 298,15 К гузаронида шуданд. Қувваи ионии маҳлулҳои корӣ ба 0,1 мол/л баробар буд. Қиматҳои собитҳои диссоциатсияи кислотаи лиму дар се зина pK_1 , pK_2 ва pK_3 ва се концентратсияҳо 0,01; 0,02 ва 0,03 мол/л ёфта шуд. Диаграммаҳои тақсимшавии ҳамаи шаклҳои ионизатсияшудаи он барои концентратсияҳои омӯхташуда сохта шудаанд [А-1].
2. Бори аввал дар ҳудуди қувваҳои ионии 0,1÷1,0 мол/л ва ҳарорати 298,15 К бо усули потенциали оксидонӣ равандҳои ҳосилшавии комплексҳои ситратии оҳан(III) ва оҳан(II) омӯхта шуданд. Нишон дода шудааст, ки комплексҳои таркибашон $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCitOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CitOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ дар ҳудуди рН аз 1,2 то 7,5 ҳосил мешаванд [А-2, А-6, А-7, А-9, А-10].
3. Қонуниятҳои рН-и оғози ҳосилшавии комплексҳои Fe(II), Fe(III) ва пайвастаҳои координатсионии гетеровалентии онҳо вобаста аз қувваи ионии маҳлули корӣ бори аввал таҳқиқ гашта, муодилаҳои вобастагӣ ва коэффитсиентҳои онҳо, инчунин эътимоднокии натиҷаҳои таҷриба ба даст оварда шуданд [А-3, А-12, А-14].
4. Бо усули синтези химиявӣ аз намакҳои сульфатии Fe(II), Fe(III) ва кислотаи лиму кристаллҳои комплекси гетеровалентии $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$ ба даст оварда шуданд, таркиби элементии онҳо таҳқиқ карда шуд. Қиматҳои таҷрибавии ёфташудаи элементҳо O; C; S; H мутаносибан ба 39,65; 18,56; 5,63; 0,80 % баробар мебошанд, ки бо назардошти хатогии таҷриба бо маълумоти назариявӣ мувофиқат мекунад. Натиҷаҳои таркиби Fe(III) и Fe(II), таҳлили элементии O; C; S; H нишон медиҳанд, ки пайвастагиҳои ҳамоҳангсозии синтезӣ чунин

таркиб доранд: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})(\text{H}_2\text{O})_9]\cdot\text{SO}_4$ ва он гетеровалентӣ ба ҳисоб меравад [A-11, A-12].

5. Дар шароити лабораторӣ, афзоиши тухми гандум ОРИЁН дар натиҷаи нам кардани онҳо дар маҳлули 0,05 % комплекси гетеровалентии ситратии оҳан омӯхта шудааст. Муайян карда шуд, ки дар ин ҳолат дарозии навдаҳо ва решаҳо 48,8 ва 31,0 % зиёд шудааст. Вазни навдаҳо 36,0 % ва решаҳо 47,2 % афзудааст. Аз рӯи натиҷаҳои бадастомада, комплекси синтезшуда барои баланд бардоштани сифати кишти тухми гандум ҳамчун усули самараноки агротехнологӣ тавсия дода мешавад [A-4].

Самтҳои имконпазири истифодаи амалии маълумотҳои кори рисола. Кислотаи лиму, Fe^{II} ва Fe^{III} биостимулятор ва «метали ҳаёт» ба ҳисоб меаванд. Пайвастаҳои комплекси оҳан хосиятҳои биологӣ дошта, дар фармакология (ҳамчун асоси доруворӣ), тиб (донорҳои микроэлементҳои барои ҳаёт муҳим ва лигандҳои фаъоли биологӣ), косметология (барои ҷавонкунӣ ва тоза кардани пӯст), инчунин дар хоҷагии қишлоқ (биостимуляторҳо, микроиловаҳо барои хӯроки ҳайвонот ва паррандаҳо) истифода мешаванд. Комплекси устувортарини гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо метавонанд интиқоли мақсадноки маводи дорувориро осон кунанд. Моделсозии равандҳои комплексҳосилшавӣ, ки дар кор якҷоя бо алгоритмҳои пешниҳодшуда ва барномаҳои муосири компютерӣ баррасӣ шудаанд, ки метавонанд дар системаҳои дорои чунин металлҳо ва лигандҳои таркибашон гуногун истифода шаванд. Тавсифҳои термодинамикии, ки ба даст оварда шудаанд, барои коркарди шароити оптималии аз маҳлул ҷудо намудани комплекси дар намуди саҳт ва муайян кардани шароити синтези мақсадноки биостимуляторҳо истифода бурда мешаванд. Вобастагии муқарраршуда ва собитҳои ҳисобшуда ҳамчун маълумотнома ҳангоми ҳисобҳои гуногуни физикию химиявӣ барои таҳқиқотчиёни ихтисосҳои гуногун дар системаҳои монанд мавриди истифода қарор мегирад.

**Феҳристи корҳои ҷопшудаи муаллиф доир ба мавзӯи диссертатсия
Мақолаҳо дар маҷаллаҳои тақризшаванда:**

[1-A]. **Мираминзода, Ф.** Определение констант ионизации лимонной кислоты методом потенциометрии / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 99-105.

[2-A]. **Мираминзода, Ф.** Процессы комплексообразования в системе $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})\text{-H}_4\text{Cit-H}_2\text{O}$ / Ф. Мираминзода, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, К.Дж. Суяриён, Г.Б. Эшова // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. - 2024. - № 2 (66). - С. 110-116.

[3-A]. **Мираминзода, Ф.** Влияние ионной силы рабочего раствора на начало формирования цитратных комплексов железа(II) и (III) / Ф. Мираминзода, Э.Ф. Файзуллозода, М.У. Бобозода, М. Рахимова // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрав. Серия естественных наук. - 2024. - № 2/1 (120). - С. 55-60.

Патент:

[4-А]. Малый пат. ТҶ 1197 РТ. Способ предпосевной обработки семян пшеницы / Патентообладатель-ТНУ. - № 2001481 дата подачи заявки 17.11.2020. Зарегистрировано 29.10.2021.

Корҳои дар дигар нашрияҳо чопшуда:

[5-А]. **Мираминзода, Ф.** Цитратные комплексные соединения железа, их модельные параметры / Ф. Мираминзода // Сборник статей VI международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе, 2024. - С. 104-110.

[7-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа(III) при 298 К / Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Конференсия чумхуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯён. - Душанбе, 2022. - С. 24-26.

[8-А]. Эшова, Г.Б. Компьютерное моделирование процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах / Г.Б. Эшова, Ж.Б. Жоробекова, **Ф. Мираминзода**, Ш.С. Эмомадова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему: «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач». - Душанбе, 2021. -С. 234-238.

[9-А]. Рахимова М. Формирование цитратных комплексов железа и их стехиометрическая матрица / М. Рахимова, **Ф. Мираминзода**, Т.Б. Никалаева, Э.Ф. Файзуллоев // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан». - Душанбе, 2020. -С. 27-33.

[10-А]. **Мираминзода, Ф.** Условия образования цитратных комплексов железа / **Ф. Мираминзода**, М. Рахимова // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. -С.137-139.

[11-А]. Рахимова, М. Гетероядерные цитратные комплексы железа(II) и (III), никеля (II), их модельные параметры / М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Т.Б. Николаева, **Ф. Мираминзода** // Республиканская научно–практическая конференция на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ» и «Инновация в преподавании естественных наук». - Душанбе, 2019. -С. 263-265.

[12-А]. Rakhimova M. Hydroxyl complexation Fe(II)-Fe(III) in various background electrolytes / E.F. Faizullaev, N. Rakhimova, **F. Miraminzoda** // International Conference On Chemical biology and drug discovery. - Singapore, 2019 P. 44.

[13-А]. Yusupova N. The papeutic properties of coordination compounds of iron with organic ligands // N. Yusupova, H I. Chaidaraliev, M. Rakhimova, **F. Miraminzoda** / International Conference On Chemical biology and drug discovery. - Singapore, 2019. P. 12.

[14-А]. **Мираминзода Ф.** Цитратные комплексы железа и их свойства / Ф. Мираминзода, К.Дж. Суяров, Дж.А. Давлатшоева, Т.С. Маликов //

Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. - Душанбе, 2018. - С. 646-647.

[15-А]. Рахимова М. Процессы комплексообразования железа и кобальта в водных растворах карбоновых кислот // М. Рахимова, И.Р. Рахмонов, Ш.С. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** / XIII Международная научная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. - Суздаль, 2018. - С. 51-52.

[16-А]. Исматов А.К. Координационные соединения как активные добавки к лечебным солям для ванн / А.К. Исматов, И.Р. Рахмонов, Т.Б. Николаева, Ш. Эмомадова, **Ф. Мираминзода** // Материалы 60-ой научной конференции Московского физико-технического института, 2017. - С. 79.

А Н Н О Т А Т С И Я И
рисолаи номзодии Мираминзода Фариди дар мавзӯи:
«Комплексҳои гетеровалентии оҳан бо ситрат-ионҳо»,
барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзоди илмҳои химия аз рӯи
ихтисоси 02.00.04 – химияи физикӣ.

Калидвожаҳо: кислотаи лиму, оҳан, константаи ионизатсия, комплексҳосилшавӣ, константаи ҳосилшавӣ, диаграммаи тақсимшавӣ, гандум, сабзиш, тухмӣ.

Объекти тадқиқот системаҳои зерин: Fe(II)-Fe(III)-ситрат-ион-об; Fe(II)-ситрат-ион-об дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул ва ҳарорати доимии 298,15 К мебошанд, инчунин комплекси гетеровалентии ситрати оҳани таркибаш $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)] \cdot SO_4$; тухмии гандум-комплекс $[Fe^{III}Fe^{II}(CitOH)] \cdot SO_4$.

Мақсади тадқиқот: бо истифода аз усули потенциали оксидонӣ омӯзиши ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Fe(II)-Fe(III)-ситрат-ион-об, муайян кардани таркиб ва параметрҳои модели онҳо, синтези пайвастаи гетеровалентӣ, муайян кардани вобастагии шароити ҳосилшавии он вобаста аз қувваи ионии маҳлул ва ҳосиятҳои биологӣ.

Усулҳои таҳқиқот: ҳангоми омӯختани ҳосиятҳои протолитии кислотаи лиму натиҷаҳои таҷрибавӣ бо усули титронии pH-метрӣ (потенсиометрӣ) ба даст оварда шуданд. Барои омӯختани равандҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси Fe(II) ва (III) дар маҳлулҳои кислотаи лиму усули потенциали оксидонии Кларк-Николский истифода гардид. Параметрҳои базисӣ ва моделии системаҳо бо истифода усулҳои муосири ҳисобӣ ва коркарди натиҷаҳои таҷрибавии бадастомада инчунин бо ёрии барномаҳои компютери «EXCEL» ва «SIGMAPLOT-10» муайян карда шуданд.

Натиҷаҳои бадастомада ва навоариҳои онҳо: - бо усули титронии pH-метрӣ равандҳои диссоциатсияи электролитии кислотаи лиму таҳқиқ карда шуд. Шароити таҷриба: $T=298,15$ К, $I=0,1$ мол/л ($NaNO_3$), қиматҳои ададии константаи диссоциатсия pK_1 ; pK_2 , инчунин pK_3 ҳисоб карда шудаанд;

- равандҳои ҳосилшавии комплексҳои ситрати оҳан дар маҳлулҳои обии кислотаи лимӯ дар ҳарорати 298,15 К, дар ҳудуди I аз 0,10 то 1,00 мол/л ($Na(H)NO_3$) бо усули оксредметрӣ таҳқиқ карда шуданд, муайян намудани таркиби зарраҳо, ҳисоби параметрҳои базисӣ ва тавсири моделии система;

- аввалин бор қонуниятҳои pH-и оғози ҳосилшавии комплексҳои тоза ситрати Fe^{II} , Fe^{III} ва пайвастаи гетеровалентии онҳо дар қувваҳои ионии гуногуни маҳлул нишон дода шуда, муодилаҳои математикии вобастагиҳои таҳқиқгардида бароварда ва коэффитсиентҳои онҳо муайян шудаанд;

- синтез гардидани пайвастаи комплекси гетеровалентии ситрати Fe^{II} , Fe^{III} ва муайян намудани таркиби он. Таҳқиқ шудани шароити ҷудошавии комплекси гетеровалентӣ аз маҳлул дар намуди сахт, инчунин таҳияи усули ҳосилшавии он бо баромади максималӣ;

- бо ёрии барномаҳои дақиқ ва усулҳои навтарин гузаронидани коркарди статистикии маълумотҳои бадастомада ва исботи дурустии таҷрибаҳо ва натиҷаҳои ҳисобӣ;

- дар гандуми навъи «ОРИЁН» дар шароити лабораторӣ гузаронидани санҷиши комплекси ситрати оҳани (II) ва оҳани (III). Омӯзиши таъсири комплекс ба қобилияти сабзиши тухмӣ.

Дараҷаи истифода: натиҷаҳои таҳқиқот дар раванди таълим дар фанҳои кафедраи химияи физика ва коллоидии факултети химияи ДМТ қорӣ карда мешаванд.

Соҳаҳои истифода: тиб, фармакология, косметология, саноати кишоварзӣ, паррандапарварӣ, чорводорӣ.

А Н Н О Т А Ц И Я
диссертации Мираминзода Фариды на тему:
«Гетеровалентные комплексы железа с цитрат – ионами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Ключевые слова: лимонная кислота, железо, константа ионизации, комплексообразование, константа образования, диаграмма распределения, пшеница, всхожесть, семена.

Объектами исследования являются системы: Fe(II)-Fe(III)-цитрат-ион-вода; Fe(II)-цитрат-ион-вода при различных ионных силах раствора и постоянном значении температуры 298,15 К, а также гетеровалентный цитратный комплекс железа состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$; семена пшеницы-комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$.

Цель исследования: методом окислительного потенциала изучить образование комплексов в системе Fe(II)-Fe(III)-цитрат-ион-вода, определить их состав и модельные параметры, синтезировать гетеровалентное соединение, установить зависимости условий её образование от ионной силы раствора и биологические свойства.

Методы исследования: при изучении протолитических свойств лимонной кислоты экспериментальные результаты получены методом pH-метрического титрования (потенциометрии). Для изучения процессов образования комплексных соединений Fe(II) и (III) в растворах лимонной кислоты использован метод окислительного потенциала Кларка-Никольского. Базисные и модельные параметры систем определены с привлечением современных расчетных методов и обработки полученных экспериментальных результатов по компьютерным программам «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

Полученные результаты и их новизна: - методом pH-метрического титрования исследована электролитическая диссоциация лимонной кислоты. Условия эксперимента: $T=298,15 \text{ K}$, $I=0,1 \text{ моль/л}$ (NaNO_3), рассчитаны численные значения констант диссоциации pK_1 ; pK_2 , а также pK_3 ;

- исследованы процессы образования цитратных комплексов железа в водных растворах лимонной кислоты при температуре 298,15 К, в интервале I от 0,10 до 1,00 моль/л (Na(H)NO_3) методом оксидометрии, определены составы частиц, рассчитаны базисные и модельные характеристики системы;

- выявлены впервые закономерности pH начала формирования чисто цитратных комплексов Fe^{II} , Fe^{III} и их гетеровалентных комплексов при разных значениях ионных сил раствора, выведены математические уравнения установленных зависимостей и определены их коэффициенты, а также достоверность экспериментальных результатов;

- синтезирован впервые гетеровалентный цитратный комплекс Fe^{II} , Fe^{III} и определен его состав. Изучены оптимальные условия выделения в твердом виде из раствора, разработана методика его получение с максимальным выходом;

- с помощью высокоточных программ и новейших методик проведена статистическая обработка полученных данных и доказана достоверность экспериментальных и расчетных результатов;

- на пшенице сорта «ОРИЁН» проведены лабораторные испытания цитратного комплекса железа(II) и железа(III). Выявлено влияние комплекса на всхожесть семян пшеницы.

Степень использования: результаты исследований внедрены в учебный процесс по предметам кафедры физической и коллоидной химического факультета ТНУ.

Области применения: медицина, фармакология, косметология, аграрная промышленность, птицеводство, животноводство.

A N N O T A T I O N
dissertation of Miraminzoda Farida on the topic:
“Heterovalent iron complexes with citrate ions”, submitted
for the degree of candidate chemical sciences in
specialty 02.00.04 - physical chemistry

Key words: citric acid, iron, ionization constant, complexation, formation constant, distribution diagram, wheat, seed germination.

The objects of study are the following systems: Fe(II)-Fe(III)-citrate-ion-water; Fe(II)-citrate-ion-water at different ionic strengths of the solution and a constant temperature of 298,15 K, as well as a heterovalent iron citrate complex of the composition $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$; wheat seeds- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CitOH})]\cdot\text{SO}_4$.

Purpose of the study: Using the oxidative potential method, study the formation of complexes in the Fe(II)-Fe(III)-citrate-ion-water system, determine their composition and model parameters, synthesize a heterovalent compound, establish the dependence of the conditions for its formation on the ionic strength of the solution and biological properties .

Research methods: When studying the protolytic properties of citric acid, experimental results were obtained by pH-metric titration (potentiometry). To study the processes of formation of Fe(II) and (III) complex compounds in citric acid solutions, the Clark-Nikolsky oxidation potential method was used. The basic and model parameters of the systems were determined using modern calculation methods and processing of the obtained experimental results using the computer programs "EXCEL" and "SIGMAPLOT-10".

The results obtained and their novelty: - the electrolytic dissociation of citric acid was studied by pH-metric titration. Experimental conditions: $T=298,15\text{ K}$, $I=0,1\text{ mol/l}$ (NaNO_3), numerical values of dissociation constants pK_1 were calculated; pK_2 , as well as pK_3 ;

- the processes of formation of iron citrate complexes in aqueous solutions of citric acid at a temperature of 298,15 K, in the range I from 0,10 to 1,00 mol/l (Na(H)NO_3) were studied using the oxidation method, the compositions of particles were determined, the basis and model characteristics of the system;

- for the first time, the pH patterns of the beginning of the formation of purely citrate complexes Fe^{II} , Fe^{III} and their heterovalent complexes at different values of the ionic strengths of the solution were revealed, mathematical equations of the established dependencies were derived and their coefficients were determined;

- a heterovalent citrate complex of Fe^{II} , Fe^{III} was synthesized for the first time and its composition was determined. The optimal conditions for isolation in solid form from solution have been studied, and a method for obtaining it with maximum yield has been developed;

- using high-precision programs and the latest techniques, statistical processing of the data obtained was carried out and the reliability of experimental and calculated results was proven;

- laboratory tests of the citrate complex of iron(II) and iron(III) were carried out on ORIEN wheat. The effect of the complex on the germination of wheat seeds has been revealed.

Extent of use: research results are introduced into the educational process in subjects of the Department of Physics and Colloid Chemistry, Faculty of TNU.

Areas of application: medicine, pharmacology, cosmetology, agricultural industry, poultry farming, livestock farming.