

**АНАЛИЗ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ЦИСТЕИН – ОКСИГЕНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II) С *o*-ДИСАЛИЦИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНОМ И ЦИТОЗИНОМ МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**С.С. Етмишева, У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева**

София Сейпуллаевна Етмишева \*, Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков, Умукусум Гусейновна Гасангаджиева  
Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43А,  
Махачкала, Российская Федерация, 367002  
E-mail: sophi05@yandex.ru \*, ukhgmag@mail.ru, ugga74@mail.ru

*В настоящем сообщении представлены результаты по анализу химических осцилляций, возникающих в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином на основе принципов нелинейной неравновесной термодинамики. Отмечено, что данный подход позволяет прогнозировать эволюцию процессов, далеких от равновесия, устанавливать критерии и движущие силы возникновения в них критических явлений. Термодинамическое описание сильно неравновесных процессов проводится на основе вычисления и анализа характера изменения производной второй вариации энтропии  $\delta^2 S$ , которая представляется как производная от термодинамической функции Ляпунова. При решении поставленной в работе задачи обоснован механизм и составлена кинетическая схема протекающих процессов при жидкофазном окислении цистеина в присутствии комплексных соединений кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом. На основе выражений вариации от химического сродства реакционной смеси, отнесенного к температуре, и вариации от термодинамического потока выведено выражение для производной от термодинамической функции Ляпунова. Проведенный термодинамический анализ процесса жидкофазного окисления исследуемого биосубстрата в присутствии смешаннолигандных комплексов кобальта (II) с указанными лигандами в колебательном режиме на основе характера изменения производной функции Ляпунова позволил установить причины возникновения осцилляционных процессов в рассматриваемой гомогенной каталитической системе. Получено, что потеря устойчивости при протекании окислительно-восстановительных процессов в исследуемой системе и переход их в флуктуационный режим происходит в результате сильной удаленности рассматриваемых процессов от химического равновесия и, связанной с этим, нелинейностью системы, наличия автокаталитических стадий, а также положительных обратных связей.*

**Ключевые слова:** цистеин, оксигенированные комплексы кобальта (II), термодинамическая функция Ляпунова, вторая вариация энтропии, автокатализ, обратная связь

**ANALYSIS OF FLUCTUATION PROCESSES IN SYSTEM OF CYSTEINE-OXYGENATED COBALT (II) COMPLEXES WITH *o*-DISALICYLIDENEPHENYLENEDIAMINE AND CYTOSINE USING NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC METHOD**

**S.S. Etmisheva, U.G. Magomedbekov, U.G. Gasangadzhieva**

Sofia S. Etmisheva \*, Ukhumaali G. Magomedbekov, Umukusum G. Gasangadzhieva  
Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, M. Gadzhieva st., 43A, Makhachkala, 367002,  
Russia  
E-mail: sophi05@yandex.ru \*, ukhgmag@mail.ru, ugga74@mail.ru

*The results of the analysis of chemical oscillations in a homogeneous system of cysteine - oxygenated cobalt (II) complexes with *o*-disalicylidene phenylene diamine and cytosine based on*

*the principles of nonlinear nonequilibrium thermodynamics are presented. The approach allows predicting the evolution of processes far from equilibrium, establishing criteria and driving forces for the developing of critical phenomena in the system. The thermodynamic description of highly nonequilibrium processes was performed on the basis of evaluation and analysis of the nature of the change in the second variation of entropy derivative  $\delta^2 S$ , which is presented as the derivative of the Lyapunov thermodynamic function. In order to solve the problem, the mechanism was justified and a kinetic diagram of the processes occurring during the liquid-phase oxidation of cysteine in the presence of complex compounds of cobalt (II) with *o*-disalicylidenephenylenediamine, cytosine, and molecular oxygen was used. Based on the expressions of the variation in chemical affinity of the reaction mixture, referred to temperature, and the variation in thermodynamic flow, an expression for the derivative of the thermodynamic Lyapunov function was derived. The thermodynamic analysis of the liquid-phase oxidation of the biosubstrate under study in the presence of mixed ligand cobalt (II) complexes by the indicated ligands in the vibrational mode based on the nature of the change in the derivative of the Lyapunov function allows to establish the reasons of oscillation processes in the considered homogeneous catalytic system. The loss of stability during redox processes in the system under study and their transition to a fluctuation mode occurs as a result of the strong remoteness of the processes under consideration from chemical equilibrium and, associated with this, the nonlinearity of the system, the presence of autocatalytic stages, as well as positive feedbacks was found.*

**Key words:** cysteine, oxygenated cobalt (II) complexes, Lyapunov thermodynamic function, second entropy variation, autocatalysis, feedback

**Для цитирования:**

Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Анализ флуктуационных процессов в системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином методом неравновесной термодинамики. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 92–98

**For citation:**

Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G. Analysis of fluctuation processes in system of cysteine-oxygenated cobalt (II) complexes with *o*-disalicylidenephenylenediamine and cytosine using non-equilibrium thermodynamic method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 92–98

## ВВЕДЕНИЕ

При интерпретации результатов по критическим явлениям в химической кинетике, наряду с методами нелинейной динамики и математического моделирования, существенное место занимает проведение анализа протекающих процессов методами нелинейной неравновесной термодинамики [1-4]. Это важно, прежде всего, с той точки зрения, что анализ различных химических процессов методами нелинейной неравновесной термодинамики позволяет прогнозировать характер эволюции сильнонеравновесных систем, оценивать критерии и движущие силы возникновения критических явлений.

Нами экспериментально установлено [5], что гомогенное окисление цистеина (2-амино-3-меркаптопропионовая кислота, Cyt, R) в присутствии смешаннолигандных комплексных соединений кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином (ДСФДА), цитозином (Cyt) и молекулярным кислородом при определенных условиях протекает в колебательном режиме.

В настоящем сообщении приведены результаты по оценке критериев возникновения хи-

мических неустойчивостей на основе описания методами нелинейной неравновесной термодинамики процессов, протекающих в рассматриваемой системе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кинетических закономерностей гомогенного окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с ДСФДА и Cyt (Co(II)-ДСФДА-Cyt-O<sub>2</sub>) проводили в виде регистрации потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного. Методика проведения эксперимента обсуждена нами в [5-9]. Как было показано в этих работах, данный подход позволяет определять основные характеристики колебательных химических реакций, протекающих в гомогенной среде.

Одна из экспериментально полученных кривых, в качестве примера зависимости изменения потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного от времени для условий  $C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $t = 50$  °C, pH = 7,96, приведена на рис. 1.

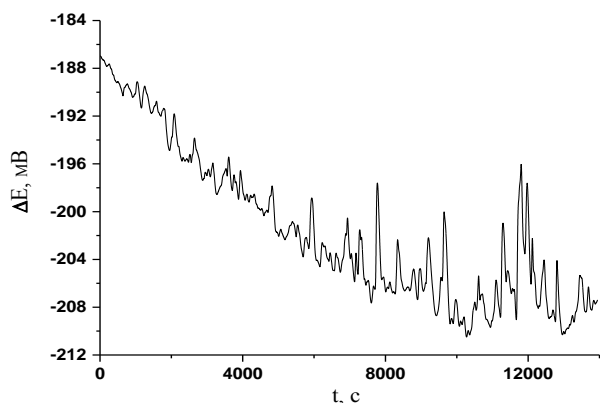


Рис. 1. Зависимость изменения относительного потенциала от времени

Fig. 1. Dependence of the change of relative potential on time

Нами было установлено [9], что химические осцилляции в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта (II) с ДСФДА и Су<sub>т</sub> проявляются при следующих условиях эксперимента:  $C_R = (4,0-12,5) \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{cat} = (2,0-7,0) \cdot 10^{-5}$  моль/л; pH 7,50-8,12 и  $t = (45-55)^\circ\text{C}$  ( $C_R$  и  $C_{cat}$  – концентрация биосубстрата и оксигенированного комплекса соответственно).

Основные характеристики динамики колебательной химической реакции, реализующейся в гомогенной системе цистеин – комплексы кобальта (II) с ДСФДА, Су<sub>т</sub> и O<sub>2</sub>, представлены нами в работе [9].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Выявление химических осцилляций на основе анализа термодинамической функции Ляпунова*

Для описания поведения сильно неравновесных систем используется производная от второй вариации энтропии  $\delta^2 S$ , которая является производной термодинамической функции Ляпунова. Было отмечено [1-4, 10-12], что при помощи этих термодинамических функций можно достаточно общим образом описать поведение сильнонеравновесных систем.

При этом, если  $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S \geq 0$ , то стационарное состояние вдали от равновесия устойчиво, т.е. критерием устойчивости этого состояния является положительность значения производной термодинамической функции Ляпунова. В случае же, когда  $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S < 0$ , это состояние становится неустойчивым, и в системе возможна реализация процессов самоорганизации в виде возникновения диссипативных структур.

В работе [1] предложено выражение для производной от второй вариации энтропии для систем, в которых осуществляются химические превращения, и которая представляется в следующем виде:

$$\int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV = \int_{F_s} \delta(\mu_k/T)\delta x_k v^n dF_s + \int_{F_s} -\delta T^{-1}\delta q_1^n dF_s + \int_V \delta w\delta(A_w/T)dV = \int_{F_s} \delta(\mu_k/T)\delta x_k v^n dF_s + \int_V \delta w\delta(A_w/T)dV + K_T F_s (\delta T)^2/T^2 + \rho C_T v_q (\delta T)^2/T \quad (1)$$

( $A_w$  – сродство химической реакции,  $w$  – скорость реакции,  $V$  – рабочий объем реактора,  $F_s$  – поверхность реактора,  $q_1^n$  – тепловой поток через поверхность,  $\mu_k$  – химический потенциал  $k$ -го компонента,  $v$  – объемный расход раствора,  $T$  – температура,  $C_T$  – теплоемкость,  $K_T$  – коэффициент теплопередачи).

Процессы, рассматриваемые в настоящей работе, протекают в непроточном реакторе, и поэтому, как было показано в [13],  $\delta x_k = 0$ , и следовательно член, характеризующий обмен массой с окружающей средой, будет равен нулю:

$$\int_{F_s} \delta(\mu_k/T)\delta x_k v^n dF = 0 \quad (2)$$

Как уже было отмечено, эксперименты проводились в термостатируемой ячейке при определенной постоянной температуре, поэтому  $\delta T = 0$ ; отсюда следует, что соотношение, отвечающее за теплообмен, также равно нулю, т.е.

$$K_T F_s (\delta T)^2/T^2 + \rho C_T v_q (\delta T)^2/T = 0 \quad (3)$$

Тогда формула для производной от второй вариации энтропии (1) трансформируется к виду:

$$\int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV = \int_V \delta w\delta(A_w/T)dV \quad (4)$$

В соответствии с данным соотношением для оценки значения термодинамической функции  $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV$  необходимо провести вычисление произведения  $\delta w\delta(A_w/T)dV$  для определенных элементарных стадий протекания сложной реакции. Для решения такого типа задач в первую очередь необходимо обосновать механизм и составить кинетическую схему протекающих процессов. Вследствие этого, при подготовке настоящей статьи предпринята попытка обоснования механизма жидкофазного окисления цистеина в присутствии комплексов кобальта (II) с ДСФДА, Су<sub>т</sub> и молекулярным кислородом.

Обоснование одного из альтернативных механизмов жидкофазного окисления цистеина в присутствии комплексов кобальта (II) с ДСФДА, Су<sub>т</sub> и молекулярным кислородом проведено нами на основе следующих литературных данных [13, 14] и предположений:

- изучение процесса окисления цистеина (2-амино-3-меркаптопропановой кислоты) в колебательном режиме проводилось при pH ~ 7,5-8,2; в этих условиях реагент находится в ионизированной форме преимущественно в виде  $RSH^-$  за счет диссоциации по кислотной группе [14];

- на возможность образования при окислении цистеина промежуточных форм типа  $RS^{\cdot-}$  и  $RSOH^-$  указано в работах [14-16];

- образование частиц в виде различных форм соединений кислорода типа  $HO_2^{\cdot}$  и  $HO_2^{\cdot-}$  обосновано в работах [16];

- согласно литературным данным [14] и нашим исследованиям [17-20] можно считать установленным, что комплексы переходных металлов в целом и кобальта (II), в частности, при соответствующем координационном окружении взаимодействуют с молекулярным кислородом, причем эта оксигенация происходит обратимо;

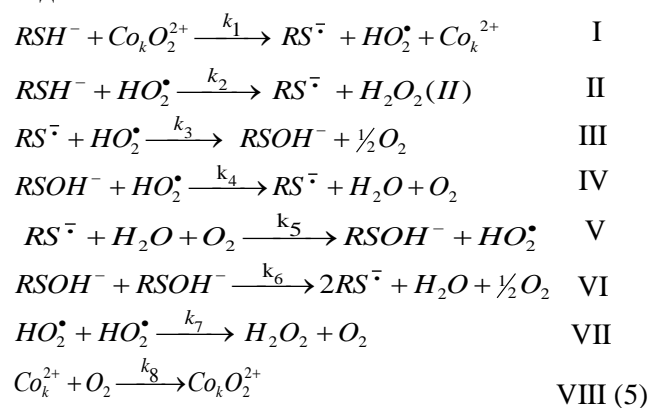
- обратимость взаимодействия кислорода со смешаннолигандным координационным соединением кобальта (II) с ДСФДА и Сут установлено нами экспериментально [5];

- о том, что именно связанный в оксигенированный комплекс кислород выступает в качестве окислителя, отмечено нами в работах [15, 17];

- концентрации оксигенированной и неоксигенированной форм комплексов кобальта принимались постоянными в соответствии с принципом квазистационарности Боденштейна (стадии 1 и 8);

- концентрация молекулярного кислорода также является постоянной и определяется растворимостью в воде, и она равна ~  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [14].

Анализ экспериментальных данных, представленных в этих сообщениях, и указанные выше факты позволяют предложить одну из альтернативных схем гомогенного окисления цистеина в колебательном режиме в присутствии смешаннолигандных комплексов кобальта (II) в следующем виде:



При выводе выражения термодинамической функции Ляпунова для рассматриваемой цепочки реакций были введены следующие обозначения:

$$[RSH^-]_{ucx} = a; [Co_kO_2^{2+}] = b; [RS^{\cdot-}] = x; [HO_2^{\cdot}] = y; [RSOH^-] = z; [RSH^-] = a - x - z = h.$$

Вариации от движущей силы протекающих процессов – химического сродства реакционной смеси, отнесенного к температуре, для каждой стадии (I-VIII) кинетической схемы с учетом введенных обозначений имеют вид (6):

$$\begin{aligned}
 \delta A_{w1}/T &= -(Q_1/T^2)\delta T + R(\delta h/h) - R(\delta x/x) - R(\delta y/y); \\
 \delta A_{w2}/T &= -(Q_2/T^2)\delta T + R(\delta h/h) + R(\delta y/y) - R(\delta x/x); \\
 \delta A_{w3}/T &= -(Q_3/T^2)\delta T + R(\delta x/x) + R(\delta y/y) - R(\delta z/z); \\
 \delta A_{w4}/T &= -(Q_4/T^2)\delta T + R(\delta y/y) + R(\delta z/z) - R(\delta x/x); \\
 \delta A_{w5}/T &= -(Q_5/T^2)\delta T + R(\delta x/x) - R(\delta z/z) - R(\delta y/y); \\
 \delta A_{w6}/T &= -(Q_6/T^2)\delta T + 2R(\delta z/z) - 2R(\delta x/x); \\
 \delta A_{w7}/T &= -(Q_7/T^2)\delta T + 2R(\delta y/y); \\
 \delta A_{w8}/T &= -(Q_8/T^2)\delta T;
 \end{aligned} \quad (6)$$

Вариации от термодинамического потока (скоростей реакции) запишутся в виде (7):

$$\begin{aligned}
 \delta w_1 &= w_1(\delta h/h) + (E_1/RT^2)w_1\delta T; \\
 \delta w_2 &= w_2(\delta h/h) + w_2(\delta y/y) + (E_2/RT^2)w_2\delta T; \\
 \delta w_3 &= w_3(\delta x/x) + w_3(\delta y/y) + (E_3/RT^2)w_3\delta T; \\
 \delta w_4 &= w_4(\delta z/z) + w_4(\delta y/y) + (E_4/RT^2)w_4\delta T; \\
 \delta w_5 &= w_5(\delta x/x) + (E_5/RT^2)w_5\delta T; \\
 \delta w_6 &= 2w_6(\delta z/z) + (E_6/RT^2)w_6\delta T; \\
 \delta w_7 &= 2w_7(\delta y/y) + (E_7/RT^2)w_7\delta T; \\
 \delta w_8 &= (E_8/RT^2)w_8\delta T;
 \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом выражений (6) и (7) производная от термодинамической функции Ляпунова  $\int_V (\partial \hat{\alpha}) \rho \delta^2 S dV = \int_V \delta w \delta A_w/T dV$  для рассматриваемой кинетической схемы будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \int_V (\partial \hat{\alpha}) \rho \delta^2 S dV &= V \{ [(\delta x/x)^2 R(w_3 + w_5) + (\delta y/y)^2 R(w_2 + w_3 + w_4 + 4w_7) + (\delta z/z)^2 R(w_4 + 4w_6) + (\delta h/h)^2 R(w_1 + w_2) + (\delta x/x)(\delta y/y)R(-w_2 + 2w_3 - w_4 - w_5) + (\delta x/x)(\delta z/z)R(-w_3 - w_4 - w_5 - 4w_6) + (\delta x/x)(\delta h/h)R(-w_1 - w_2) + (\delta y/y)(\delta z/z)R(-w_3 + 2w_4) + (\delta y/y)(\delta h/h)R(-w_1 + 2w_2)] + (\delta T/T^2)(\delta x/x)[-w_1E_1 - w_2E_2 - w_3(Q_3 - E_3) - w_4E_4 - w_5(Q_5 - E_5) - 2w_6E_6] + (\delta T/T^2)(\delta y/y)[-w_1E_1 - w_2(Q_2 - E_2) - w_3(Q_3 - E_3) - w_4(Q_4 - E_4) - w_5E_5 - 2w_7(Q_7 - E_7)] + (\delta T/T^2)(\delta z/z)[-w_3E_3 - w_4(Q_4 - E_4) - w_5E_5 - 2w_6(Q_6 - E_6)] + (\delta T/T^2)(\delta h/h)[-w_1(Q_1 - E_1) - w_2(Q_2 - E_2)] + (\delta T/T^2)[(-1/RT^2) \sum_{i=1}^8 w_i E_i Q_i] \} \quad (8)
 \end{aligned}$$

Анализ соотношения (8) позволяет установить, в каких случаях возможна потеря устойчивости системой, вследствие чего могут реализоваться критические явления в виде возникновения химических осцилляций.

Выражение (8) показывает, что слагаемые, отвечающие за протекание прямых реакций (стадии I, II, III, IV, V, VI и VII в кинетической схеме (5)), имеют вид:

$$[(\delta x/x)^2 R(w_3+w_5) + (\delta y/y)^2 R(w_2+w_3+w_4+4w_7) + (\delta z/z)^2 R(w_4+4w_6) + (\delta h/h)^2 R(w_1+w_2)]$$

Эти члены имеют положительный знак, что является свидетельством повышения устойчивости системы.

Однако, при рассмотрении членов, связанных с автокатализом (автокаталитическое образование радикалов  $\text{HO}_2^*$ ; реакции V и VI в исследуемой кинетической схеме), в выражении (8) появляются слагаемые с отрицательным знаком:

$$-[(\delta x/x)(\delta y/y)R(w_5) + (\delta x/x)(\delta z/z)R(w_5 + 4w_6)].$$

При преобладании вклада этих членов режим может перейти в неустойчивое состояние, и возможно возникновение критических явлений в виде образования диссипативных структур.

Рассмотрение вклада в производную функции Ляпунова членов, связанных с наличием обратных связей, приводит к следующему заключению. В кинетической схеме обратные связи реализуются в результате протекания стадий I и II (радикалы  $\text{HO}_2^*$  образуются в результате реакции I и расходуются во второй стадии при взаимодействии с  $\text{RSH}^-$ ). Аналогичную картину можно наблюдать и для частиц  $\text{RSOH}^-$  (реакции III и IV); частицы  $\text{RSOH}^-$  образуются при протекании стадии III и расходуются в реакции IV. Члены, связанные с наличием обратных связей, в выражении для производной второй вариации энтропии можно представить в виде:

$$-[(\delta x/x)(\delta y/y)R(w_4 - 2w_3) + (\delta x/x)(\delta z/z)R(w_3 + w_4) + (\delta x/x)(\delta h/h)R(w_1 + w_2) + (\delta y/y)(\delta z/z)R(w_3 - 2w_4) + (\delta y/y)(\delta h/h)R(w_1 - 2w_2)].$$

Эти слагаемые имеют отрицательный знак, и поэтому в исследуемой системе возможно возникновение диссипативных самоорганизующихся структур.

Представляется интересным рассмотрение возможности возникновения термокинетических колебаний, т.е. химических колебаний, связанных с кинетикой протекания реакций и сопровождающимися в течение реакции изменениями температуры [1].

Рассмотрим слагаемые в производной термодинамической функции Ляпунова, отвечающие за возникновение термокинетических колебаний, и которые связаны с автокатализом:

$$- \{ (\delta T/T^2)(\delta x/x)[w_5(E_5 - Q_5) + 2w_6E_6] - (\delta T/T^2)(\delta y/y)[w_5E_5] + (\delta T/T^2)(\delta z/z)[w_5E_5 + 2w_6(E_6 - Q_6)] \}$$

Если повышение температуры будет способствовать увеличению скорости стадий (V) и (VI), то в системе возможно накопление анион-радикала  $\text{RS}^-$  ( $\delta T > 0 \rightarrow \delta x > 0$ ), и тогда рассматриваемые члены могут становиться более отрицательными, в результате чего будет усиливаться дестабилизация системы.

Аналогично, существование обратных связей может привести также исследуемую систему к нестабильности. С реализацией обратных связей связаны слагаемые:

$$- \{ (\delta T/T^2)(\delta x/x)[w_1E_1 + w_2E_2 + w_3(Q_3 - E_3) + w_4E_4] + (\delta T/T^2)(\delta y/y)[w_1E_1 + w_2(Q_2 - E_2) + w_3(Q_3 - E_3) + w_4(Q_4 - E_4)] + (\delta T/T^2)(\delta z/z)[w_3E_3 + w_4(Q_4 - E_4)] + (\delta T/T^2)(\delta h/h)[w_1(Q_1 - E_1)w_2(Q_2 - E_2)] \}.$$

Когда вклад этих членов становится преобладающими, не исключено, что система может перейти в неустойчивое состояние, что, в свою очередь, будет способствовать проявлению критических явлений.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный термодинамический анализ процесса окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом при помощи производной функции Ляпунова позволил установить причины возникновения самоорганизации в рассматриваемых гомогенных каталитических системах. Получено, что потеря устойчивости при гомогенном окислении исследуемой аминокислоты и реализация флуктуационных явлений происходит в результате удаленности протекающих процессов от химического равновесия и связанной с этим нелинейностью системы, наличия автокаталитических стадий, а также обратных динамических связей.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия» Дагестанского государственного университета.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия. 2001. 408 с.
2. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. Махачкала: ИПЦ ДГУ. 2002. 132 с.
3. Покровский В.Н. Введение в термодинамику сложных систем. Принципы математического моделирования и некоторые приложения. М.: ЛЕНАНД. 2015. С. 13-51.
4. Быстрой Г.П. Термодинамика открытых систем. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та. 2006. 64 с.
5. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Комплексное соединение кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом – новый катализатор для гомогенных колебательных реакций. *Вестн. Дагестан. гос. ун-та. Сер. I. Естеств. науки*. 2017. Т. 32. Вып. 4. С. 77-83. DOI:10.21779/2542-0321-2017-32-4-77-83.
6. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Абдулхамидов К.А., Муцалова С.Ш. Химические неустойчивости при окислении 1,4-нафтодиола в гомогенной среде. I. Детерминированный характер процесса окисления 1,4-нафтодиола и его количественные параметры. *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия*. 2007. Т. 48. № 3. С. 212-216.
7. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Nonlinear (fluctuational) dynamics and mathematical modeling of homogenous oxidation of biological substrates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 1. P. 247-257.
8. Магомедбеков У.Г. Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах. *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 4. С. 676-681.
9. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Нелинейная динамика флуктуационных процессов при гомогенном окислении цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 40-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5765.
10. Николис Г. Пригожин И. Познание сложного. Введение. М.: Книга по требованию. 2012. 345 с.
11. Петелин А.Л. Нелинейная термодинамика неравновесных систем. М.: МГТУ. 2014. 110 с.
12. Жоу Д. Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2006. 528 с.
13. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Абдулхамидов К.А., Муцалова С.Ш. Химические неустойчивости при окислении 1,4-нафтодиола в гомогенной среде. II. Термодинамический анализ и математическое моделирование. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2007. Т. 48. № 4. С. 281-287.
14. Северин Е.С. Биохимия. М.: ГЭОТАР. 2004. 779 с.
15. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова Думка. 1987. 168 с.
16. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окисления органических субстратов. *Усп. химии*. 1995. Т. 64. № 12. С. 1183-1209.

## REFERENCES

1. Koltsova E.M., Tretyakov Yu.D., Gordeev LS, Vertegel A.A. Nonlinear dynamics and thermodynamics of irreversible processes in chemistry and chemical technology. M.: Khimiya. 2001. 408 p. (in Russian).
2. Magomedbekov U.G. Oxidation of biosubstrates in the oscillatory mode. Makhachkala: IPTS DGU. 2002. 132 p. (in Russian).
3. Pokrovsky V.N. Introduction to the thermodynamics of complex systems. Principles of mathematical modeling and some applications. M.: LENAND. 2015. P. 13-51 (in Russian).
4. Bystray G.P. Thermodynamics of open systems. Ekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo un-ta. 2006. 64 p. (in Russian).
5. Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G. The cobalt (II) complex with *o*-disalicylidenephenylenediamine, cytosine and molecular oxygen – it's new catalyst of homogeneous oscillatory mode. *Vestn. Daгestan. Gos. Un-ta. Yest. Nauki*. 2017. V. 32. N 4.P. 77-83 (in Russian). DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-77-83.
6. Magomedbekov U.G., Gasanova Kh.M., Gasangadzhieva U.G., Abdulkhamidov K.A., Mutsalova S.Sh. Chemical instabilities in oxidation of 1,4-naphthalenediol in homogeneous medium: I. The deterministic character of 1,4-naphthodiol oxidation and its quantitative parameters. *Vestn. Moskov. Un-ta. Ser. 2. Khimiya*. 2007. V. 62. N 3. P. 172-176.
7. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Nonlinear (fluctuational) dynamics and mathematical modeling of homogenous oxidation of biological substrates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 1. P. 247-257.
8. Magomedbekov U.G. Chemical oscillations during hydroquinone oxidation in homogeneous catalytic systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 76. N 4. P. 585-590.
9. Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G. Nonlinear dynamics of fluctuation processes in the homogeneous oxidation of cysteine in the presence of oxygenated cobalt (II) complexes with *o*-disalicylidenephenylenediamine and cytosine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 40-46 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5765.
10. Nicolis G., Prigozhin I. Knowledge of the difficult. Introduction. M.: Kniga po trebovaniyu. 2012. 345 p. (in Russian).
11. Petelin A.L. Nonlinear thermodynamics of nonequilibrium systems. M.: MGTU. 2014. 110 p. (in Russian).
12. Zhou D. Kasas-Basquez H., Lebon J. Expanded irreversible thermodynamics. M.-Izhevsk: NITS «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika». 2006. 528 p. (in Russian).
13. Magomedbekov U.G., Gasanova Kh.M., Gasangadzhieva U.G., Abdulkhamidov K.A., Mutsalova S.Sh. Chemical instabilities in oxidation of 1,4-naphthalenediol in homogeneous medium: I. The deterministic character of 1,4-naphthodiol oxidation and its quantitative parameters II. Thermodynamic analysis and mathematical modeling. *Vestn. Moskov. Un-ta. Ser. 2. Khimiya*. 2007. V. 62. N 4. P. 230-236.
14. Severin E.S. Biochemistry. M.: GEOTAR. 2004. 779 p. (in Russian).
15. Bratushko Yu.I. Coordination compounds of 3d transition metals with molecular oxygen. Kiev: Naukova Dumka. 1987. 168 p. (in Russian).

17. **Магомедбеков У.Г., Етмишева С.С., Хасанов И.И.** Обратимое присоединение молекулярного кислорода смешаннолигандным комплексом кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином. *Вестн. Чечен. гос. ун-та.* 2013. Вып. 1. С. 116-120.
18. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Гаджибалаева З.М., Магомедова Р.А.** Реализация детерминированного хаоса при окислении цистеина в присутствии окисгенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки.* 2008. № 6 (146). С. 48-52.
19. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.** Термодинамический анализ процесса гомогенного окисления глутатиона в присутствии окисгенированных комплексов железа (II). *Вестн. Дагестан. гос. ун-та. Ест. науки.* 2010. Вып. 6. С. 112-114.
20. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.** Образование диссипативных структур при гомогенном окислении биосубстратов: оценка динамических характеристик и параметризация временных рядов. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2011. Т. 52. № 6. С. 443-448.
16. **Sychev A.Y., Isak V.G.** Iron compounds and mechanisms of homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of organic substrates. *Usp. Khim.* 1995. V. 64. N 12. P. 1183-1209 (in Russian).
17. **Magomedbekov U.G., Etmisheva S.S., Khasanov I.I.** Reversible addition of molecular oxygen by a mixed-ligand complex of cobalt (II) with *o*-disalicylidenephenylenediamine and cytosine. *Vestn. Chechen. Gos. Un-ta.* 2013. V. 1. P. 116-120 (in Russian).
18. **Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova H.M., Gadzhibalayeva Z.M., Magomedova R.A.** Realization of deterministic chaos during the oxidation of cysteine in the presence of oxygenated iron (II) complexes with dimethylglyoxime and cytosine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Reg. Yestestv. Nauki.* 2008. N 6 (146). P. 48-52 (in Russian).
19. **Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Hasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh.** Thermodynamic analysis of the process of homogeneous oxidation of glutathione in the presence of oxygenated iron (II) complexes. *Vestn. Dagestan. gos. Un-ta. Yest. Nauki.* 2010. N 6. P. 112-114 (in Russian).
20. **Magomedbekov N.Kh., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh.** Formation of dissipative structures upon homogenous oxidation of biosubstrata: evaluation of dynamic characteristics and parameterization of time series. *Vestn. Moskov. Un-ta. Ser. 2. Khimiya.* 2011. V. 66. N 6. P. 365-370.

*Поступила в редакцию 01.02.2019  
Принята к опубликованию 15.10.2019*

*Received 01.02.2019  
Accepted 15.10.2019*