

*На правах рукописи*



**Эгамбердиев Азизкул Шарифович**

**Координационные соединения молибдена (V) с  
1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и  
8-оксихинолином**

**02.00.01-неорганическая химия**

***АВТОРЕФЕРАТ***

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Душанбе – 2019**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Таджикского национального университета

Научный руководитель: **Азизкулова Она Азизкуловна**  
доктор химических наук, профессор кафедры  
неорганической химии Таджикского  
национального Университета

Официальные оппоненты: **Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович**  
доктор химических наук, профессор, академик  
НАН Кыргызской Республики, заведующий  
лабораторией переработки минерального и  
органического сырья Института химии и  
фитотехнологии НАН Кыргызской Республики.

**Раджабов Умарали**, доктор химических наук,  
доцент, заведующий кафедрой фармацевтической  
и токсикологической химии Таджикского  
государственного медицинского университета им.  
Абуали ибни Сино.

Ведущая организация: Таджикский технический университет имени  
академика М.С. Осими, кафедра общей и  
неорганической химии.

Защита состоится **“25” октября 2019 года в 10.00 часов** на заседании  
диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина  
АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан г.  
Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [dissovet@ikai.tj](mailto:dissovet@ikai.tj)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте  
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан  
[www/chemistry.tj](http://www/chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Усманова С.Р.**

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Молибден является малораспространённым биоактивным металлом. Несмотря на малую распространённость в Земной коре, он играет важную роль в жизни растений, животных и человека, содержится во многих живых тканях и необходим для осуществления специфических каталитических, окислительно-восстановительных превращений и поддержания активности таких важных ферментов как ксантиндегидрогеназа, ксантинооксидаза, сульфитооксидаза и альдегидоксидаза, которые участвуют в катаболизме пуринов и серосодержащих аминокислот. Активной биологической формой этого элемента является координационное соединение небелковой природы-молибденовый кофермент (molybdenum cofactor-Moco), который является коферментом вышеназванных ферментов. Известны координационные соединения молибдена с различными классами органических лигандов, проявляющих биоактивные и каталитические свойства. Например, координационные соединения  $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланинато молибдена (VI) и диоксо-бис-ди( $\mu$ -диаквотетрагидрокси-оксомолибдат) гидразиния применяются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов для лечения болезни печени в животноводстве.

В этой связи, ежегодно возрастает интерес к синтезу и исследованию закономерностей и особенностей образования его разнолигандных координационных соединений с гетероциклическими органическими лигандами, содержащими донорные атомы таких жизненно важных элементов, как азот, сера, кислород, фосфор и др., проявляющими биологическую активность. Среди гетероциклических органических лигандов особый интерес представляют пиразол и его производные, поскольку они активно участвуют в реакциях комплексообразования как с ионами металлов, так и с органическими соединениями. Многие из них применяются в аналитической химии для разделения и определения редких и рассеянных металлов, используются в качестве добавок к лекарственным препаратам, являются эффективными катализаторами и т.д. Особый интерес для химии координационных соединений d-переходных металлов представляет 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Анализ научной литературы показывает, что число научных работ, посвящённых исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, в растворах HCl разной концентрации в широком интервале температур ограничено. Нет данных о синтезе, изучении состава и свойств координационных соединений молибдена (V) с этим лигандом и 8-оксихинолином. Систематические исследования, посвящённые процессам комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, синтез и изучение физико-химических и термодинамических свойств полученных новых координационных соединений с указанными лигандами является актуальной задачей. Эти исследования имеют большое теоретическое и практическое значение.

**Цель работы** заключалась в исследовании процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338 К, разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, изучении состава и строения полученных комплексов различными физико-химическими методами исследования.

**Для достижения поставленной цели необходимо было решать следующие задачи:**

- исследовать процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, установить характер процесса этих реакций в зависимости от состава среды и температуры;
- на основе данных эксперимента определить количество комплексных частиц образующихся в системе молибден (V)-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион- HCl в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl при 273-338 К методом потенциометрического титрования;
- провести количественную оценку констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений молибдена (V) графическим методом Бьеррума;
- рассчитать величины термодинамических функций процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;
- установить изменение в величинах констант устойчивости комплексов молибдена (V) от температуры;
- разработать оптимальные способы синтеза новых разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах соляной и уксусной кислот, а также их смеси с некоторыми органическими растворителями;
- определить состав и строение синтезированных комплексов различными независимыми физико-химическими методами.

**Основные положения выносимые на защиту:**

- результаты исследования процессов комплексообразования молибдена (V) в системе -  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион- его окисленная форма в средах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 298-338 К.
- установленные закономерности влияния концентрации HCl и температуры на состав и значения общих и ступенчатых констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V);
- значения термодинамических функций процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V), вклады  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в самопроизвольное протекание реакции комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

- разработанные методики синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, содержащими различные ацидолиганды с максимальным выходом;
- данные элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопических, кондуктометрических, потенциометрических, и термогравиметрических исследований о составе, строении и реакции их образования;

**Научная новизна.** Методом потенциометрического титрования с применением окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы исследованы процессы комплексообразования молибдена (V) в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К. Установлено, что молибден (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl реагирует ступенчато и образует комплексные частицы составов:  $[\text{MoOLCl}_4]^-$ ,  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$ ,  $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{MoOL}_5]^{3+}$ , для которых определены общие и ступенчатые константы устойчивости. Установлено, что устойчивость оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Mo (V) в 1,3-1,6 раза превышает устойчивость известных в литературе соединений рения(V) с этим лигандом. Изучением влияния концентрации HCl на величины ступенчатых констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в широком интервале температур показано, что концентрация растворителя не оказывает особого влияния на их величины. Однако, с возрастанием температуры значения ступенчатых констант устойчивости образующихся 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) уменьшаются, что объясняется экзотермичностью процесса комплексообразования. Разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах хлороводородной и уксусной кислот, а также их смеси с некоторыми органическими растворителями. Состав и строение оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) установлены современными физико-химическими методами исследования.

**Теоретическая значимость работы.** Теоретические аспекты диссертационной работы состоят в интерпретации данных по исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, расчёте констант устойчивости и термодинамических функций процессов комплексообразования, синтезе и исследовании состава и свойств новых координационных соединений, которые можно использовать при изучении комплексообразования других d-переходных металлов с различными гетероциклическими органическими лигандами.

**Практическая ценность диссертационной работы** заключается в исследовании процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Разработанные оптимальные условия синтеза его новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином могут быть использованы исследователями, работающими в области координационной химии d-переходных металлов. Полученные в работе экспериментальные данные о количественных характеристиках координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином расширяют знания по химии координационных соединений молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами и могут быть использованы в аналитической химии, технологии редких и рассеянных элементов, препаративной практике, а также в лекционных курсах по химии координационных соединений. Новые данные, полученные в диссертации, могут быть использованы в качестве справочного материала и могут пополнить термодинамическую базу данных. Синтезированные координационные соединения молибдена (V) являются новыми и устойчивыми веществами, могут быть применены в качестве биоактивных соединений и нанодобавок к композиционным материалам.

**Личный вклад автора.** Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, проведён анализ литературных данных по проблеме тематики. Все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального Университета (Душанбе, 2011-2019 г.); XII-XIII Нумановских чтениях (Душанбе: 2016-2017 г.); Международных конференциях (Душанбе: 2011-2018 г.) и республиканских конференциях (Душанбе: 2011-2019 г.).

**Публикации.** По результатам проведённых исследований опубликовано 25 научных работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 19 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, физико-химических исследований состава и строения синтезированных координационных соединений молибдена (V), заключения, завершается выводами и списком литературы из 129 наименований. Текст диссертации изложен на 168 страницах компьютерного набора, содержит 38 рисунка и 32 таблицы.

### **Методика эксперимента и использованное оборудование:**

-исследование процессов комплексообразования проводили потенциометрическим титрованием с применением компаратора напряжения Р-3003М1, электродом сравнения был хлорсеребряный, а измерительным- служила платиновая проволока;

-с использованием компьютера на языке программирования Excel Borland Delphi - операционная система Windows 7, проводили все расчёты по определению функции образования, равновесной концентрации лиганда, оценку и уточнение констант устойчивости, мольных долей образующихся комплексных частиц, расчёт термодинамических характеристик процессов комплексообразования;

-синтез координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином осуществляли в растворах 4,0 - 7,0 моль/л НГ, 5 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , их смеси с некоторыми органическими растворителями при мольном соотношении  $\text{Mo} : \text{L} (\text{L}^1)$  от 1:0.5 до 1:6;

-состав и строение синтезированных соединений устанавливали данными элементного и рентгенофазового анализов (на дифрактометре PHILIPS-PW 1700,  $\text{Cu K}_\alpha$  - излучение, Ni-фильтр). Расшифровка дифрактограмм проводилась по Липсону;

-ИК-спектры исходных лигандов и синтезированных координационных соединений в области  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  регистрировали на приборах "Specord IR-75" и спектрометре "SHIMADZU" в виде суспензии в вазелиновом масле и в составе таблеток с KBr;

-кондуктометрическое исследование проводили в закрытой стеклянной ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте  $1 \cdot 10^4$  Гц и на приборе HANNA "HI 8733 Conductivity meter. Интерпретацию ИК-спектров исходных и синтезированных координационных соединений проводили в соответствии с данными литературы.;

-термогравиметрическое исследование проводилось в интервале температур 298-1000 К на приборе Паулик-Паулик, Эрдей марки Q -1500. Скорость нагрева образцов комплексов составила 5-10 град/мин. Масса образцов комплексов составила 100 мг.

### **Достоверность полученных в диссертационной работе результатов базируется на:**

-получении точных воспроизводимых и достоверных экспериментальных данных, проведении их критического анализа на основе современных методов математической обработки и статистики;

-сопоставлении экспериментально полученных результатов с известными литературными источниками и выявлении их соответствия;

-согласованности установленных теоретических закономерностей с экспериментальными и общих выводов работы с фундаментальными основами координационной химии.

## Основное содержание работы

**Во введении** приводится обоснование актуальности диссертационной работы, поставлена цель, сформулированы задачи и проблемы исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** приводится обзор литературы по теме диссертации, рассмотрены физико-химические свойства 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, 8-оксихинолина и области их применения, описаны координационные соединения ионов ряда переходных металлов с этими и другими гетероциклическими лигандами.

**Во второй главе** (экспериментальная часть) описываются данные потенциометрического исследования процессов комплексообразования молибдена (V) с применением создаваемого лигандного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К. На основе данных эксперимента с использованием графического метода Бьеррума определены функции образования, ступенчатые константы устойчивости образующихся комплексов, а также данные термодинамических характеристик процесса комплексообразования; построенные кривые образования; выявленные области доминирования, существования и мольные доли, а также максимальный выход комплексных частиц молибдена (V) в растворах HCl; установленные закономерности протекания процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в зависимости от концентрации HCl и температуры; разработанные оптимальные условия образования новых координационных соединений молибдена с вышеназванными гетероциклическими лигандами.

### **Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с тиаמידным 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах HCl**

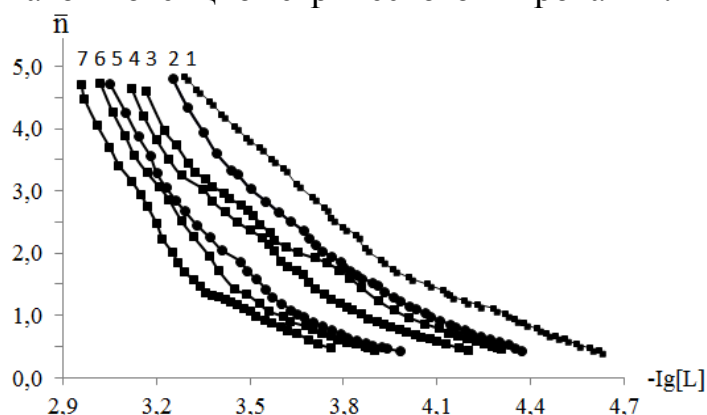
Исследование процесса комплексообразования молибдена (V) проводилось в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl при 273-338 К, с использованием окислительно-восстановительного лигандного электрода, создаваемого на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы. Согласно литературным данным обратимость процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона до его дисульфида в растворах HCl была доказана изучением зависимости равновесного потенциала системы от логарифма отношений концентрации окисленной и восстановленной формы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в средах 4,0-7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К. Данными эксперимента показано, что зависимость  $E_i = f\left(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}\right)$  в среде 6,5 моль/л HCl во всем интервале температур имеет линейный характер, тангенс угла наклона которого изменяется от 26,48 до 33,27 мВ. С использованием уравнения Нернста были найдены точные значения реального потенциала  $E^0$  и коэффициента (f), а



также величины их доверительных интервалов, путём обработки полученных экспериментальных данных регрессионным методом.

Экспериментально устанавливая обратимость окислительно-восстановительной системы R-S-S-R / RS в средах 4,0-7,0 моль/л HCl, методом потенциометрического титрования, нами исследован процесс комплексообразования молибдена (V) в средах 4,0-7,0 моль/л HCl, при 273-338 К, содержащих 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленную форму. Показано, что процесс комплексообразования протекает с образованием пяти комплексных форм, что также доказано графическим методом Бьеррума.

На рисунке 1 в качестве примера приведены кривые образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при температурах 273-338К, построенные на основании результатов потенциометрического титрования.



**Рис. 1.** Кривые образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при 273-338 К.

С использованием зависимости значений функции образования (из кривых образования) от обратного логарифма равновесной концентрации лиганда  $-lg(L)$  были оценены приближённые численные значения пяти ступенчатых констант устойчивости комплексов молибдена (V) в растворе 6,5 моль/л HCl при 273-338 К (табл. 1).

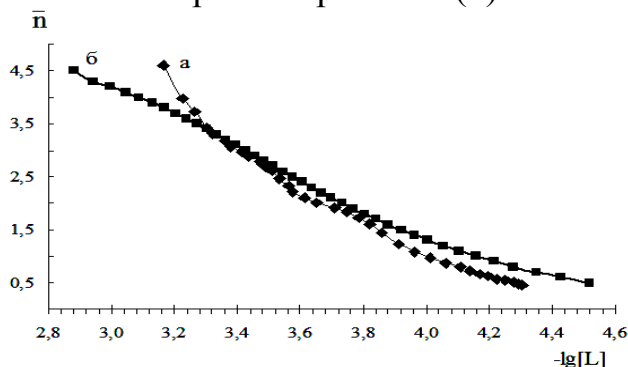
**Таблица 1.** Определённые графическим методом Бьеррума значения ступенчатых констант устойчивости ( $pK_i$ ) оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при 273 - 338 К

T, К	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$
273 К	4,57±0,27	4,07±0,14	3,78±0,06	3,58±0,10	3,35±0,15
288 К	4,34±0,34	3,90±0,14	3,64±0,43	3,41±0,06	3,28±0,52
298 К	4,28±0,34	3,84±0,10	3,52±0,07	3,29±0,02	3,18±0,89
308 К	4,15±0,33	3,70±0,15	3,46±0,04	3,25±0,90	3,13±0,53
318 К	3,92±0,38	3,53±0,17	3,30±0,09	3,19±0,11	3,06±0,53
328 К	3,87±0,36	3,43±0,23	3,29±0,04	3,15±0,10	3,03±0,57
338 К	3,74±0,38	3,33±0,23	3,19±0,06	3,07±0,11	2,96±0,53

Из данных табл. 1 видно, что в среде 6,5 моль/л HCl с повышением температуры значения ступенчатых констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) уменьшаются. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об экзотермичности процесса комплексообразования молибдена (V) с указанным тиаомидным лигандом. Поскольку константы устойчивости комплексов были определены графическим способом Бьеррума, для их уточнения мы проводили обработку полученных данных путём решения уравнения 1 относительно уточнённой равновесной концентрации лиганда [L] по методу половинного деления.

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5} \quad (1)$$

Для определения общих констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) был использован графический метод Бьеррума. Расчёты проводили с применением разработанной компьютерной программы на языке Excel Borland Delphi. Для всех значений  $\bar{n}$  от 0,5 до 4,5 с шагом 0,1 находили равновесные концентрации лиганда с использованием общих констант устойчивости ( $\beta$ ), рассчитанные по уравнению 1. На рисунке 2 приведены кривые образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при 298K, определённые графическим методом Бьеррума (а) и после компьютерной обработки (б):



**Рис. 2.** Кривые образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V): а - по данным эксперимента; б - после компьютерной обработки в среде 6,5 моль/л HCl при 298 К.

В таблице 2 приведены уточнённые значения ступенчатых констант устойчивости комплексов молибдена(V), образующихся в среде 6,5 моль/л HCl при 273-338 К.

**Таблица 2.** Уточнённые константы устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К

T, K	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
Состав	$[\text{MoOLCl}_4]^-$	$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]$	$[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$	$[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{MoOL}_5]^{3+}$
273 К	$3,71 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$	$6,02 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^3$	$2,24 \cdot 10^3$
288 К	$2,18 \cdot 10^4$	$7,94 \cdot 10^3$	$4,36 \cdot 10^3$	$2,57 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^3$

Продолжение таблицы 2.

298 К	$1,90 \cdot 10^4$	$6,91 \cdot 10^3$	$3,31 \cdot 10^3$	$1,95 \cdot 10^3$	$1,51 \cdot 10^3$
308 К	$1,41 \cdot 10^4$	$5,01 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^3$	$1,35 \cdot 10^3$
318 К	$8,31 \cdot 10^3$	$3,38 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^3$
328 К	$7,41 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^3$	$1,95 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$
338 К	$5,49 \cdot 10^3$	$2,13 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^3$	$9,12 \cdot 10^2$

С использованием уточнённых значений констант устойчивости построены графики зависимости  $\lg K=f(1/T)$  и рассчитаны величины термодинамических функций процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при 273-338 К (табл. 3).

**Таблица 3.** Значения термодинамических функций процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl (273-338 К)

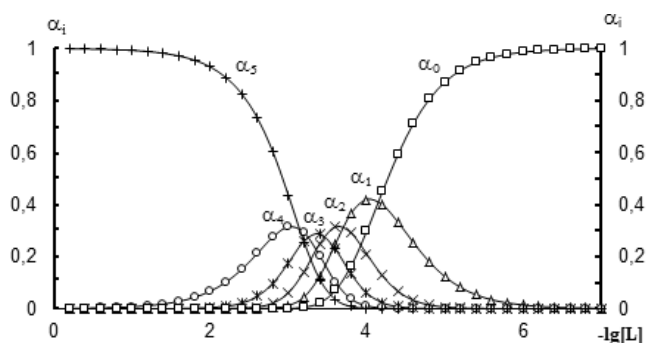
Состав соединения	$-\Delta G,$ кДж/моль	$-\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/К моль <sup>-1</sup>
$[MoO]^{3+} + L = [MoOL]^{3+}$	24,11	22,73	4,65
$[MoOL]^{3+} + L = [MoOL_2]^{3+}$	25,56	20,61	3,18
$[MoOL_2]^{3+} + L = [MoOL_3]^{3+}$	20,12	16,21	13,11
$[MoOL_3]^{3+} + L = [MoOL_4]^{3+}$	19,03	13,24	19,45
$[MoOL_4]^{3+} + L = [MoOL_5]^{3+}$	18,27	93,73	29,85

Данные таблицы 3 можно объяснить тем, что экзотермический процесс образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) сопровождается уменьшением внутренней энергии системы. При этом, величина  $\Delta G$  закономерно возрастает, что связано с увеличением числа координированных молекул лиганда во внутренней сфере комплексов. Видно, что энтальпийный ( $\Delta H$ ) и энтропийный ( $\Delta S$ ) факторы на разных стадиях реакции комплексообразования по-разному влияют на глубину протекания процесса. Вероятно, на первой стадии образования комплексов преобладает процесс сольватации молекул органического лиганда с растворителем, который влияет на значение  $\Delta S$ , и, тем самым, способствует возрастанию беспорядка в системе. Показано, что на всех стадиях самопроизвольного протекания реакции комплексообразования значение энтальпии ( $\Delta H$ ) отрицательно. Следовательно, при самопроизвольном протекании реакции комплексообразования основной вклад вносит энтальпийный ( $\Delta H$ ) фактор.

С целью установления влияния концентрации HCl на состав и устойчивость оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) исследовался процесс комплексообразования в средах 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338К. Определённые методом Бьеррума из кривых образований значения констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) показали, что значения всех ступенчатых

констант устойчивости при повышении температуры закономерно уменьшаются, а повышение концентрации растворов HCl приводит к возрастанию их значений. Увеличение величин констант устойчивости комплексов интерпретируются пересольватацией ионов молибдена ( $\text{MoO}$ )<sup>3+</sup> и молекул-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в более концентрированных растворах HCl.

Расчёт концентраций каждого из компонентов, составляющих сложную систему, является одной из основных задач исследования равновесной системы. С целью определения области доминирования всех образующихся комплексных форм в системе  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – HCl строили диаграммы распределения при температурах 273-338K (рис. 3).



**Рис.3.** Кривые распределения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Mo (V). Зависимость  $\alpha_i$  от  $-\lg[L]$  при 298K:  $\alpha_0$  -  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ ;  $\alpha_1$  -  $[\text{MoOLCl}_4]^-$ ;  $\alpha_2$  -  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$ ;  $\alpha_3$  -  $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$ ;  $\alpha_4$  -  $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$ ;  $\alpha_5$  -  $[\text{MoOL}_5]^{3+}$

Анализ диаграммы распределения показывает, что в системе  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – HCl, в широких пределах концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, в растворе доминирует монозамещённый комплекс  $[\text{MoOLCl}_4]^-$ . С увеличением концентрации лиганда наблюдается переход  $[\text{MoOLCl}_4]^-$  в двухзамещённый, постепенно в трёхзамещённый и т.д. Проведённые на основе данных эксперимента расчёты показали, что в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl в системе  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – HCl образуются пять комплексных частиц.

**В третьей главе** описаны разработанные методики синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в растворах HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и их смеси с ДМФА и в присутствии  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . На основе данных элементного анализа показано, что в зависимости от соотношения Me : L и условий проведения эксперимента образуются разнолигандные осогалогено- и оксо-гидроксо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные и 8-оксихинолиновые координационные соединения молибдена (V) различного состава и строения.

**В четвёртой главе** приводятся результаты физико-химических исследований по установлению состава и строения синтезированных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином. Для определения способа координации

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина к иону молибдена (V) нами были изучены ИК-спектры некоординированных лигандов и синтезированных координационных соединений.

Анализ ИК-спектров 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона показывает, что в интервале частот  $1810-2730\text{ см}^{-1}$  какие-либо полосы поглощения не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии сульфгидрильной группы. Вместе с тем при  $1185\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса средней интенсивности, которая, вероятно, относится к колебаниям связи  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , а интенсивные полосы, проявляющиеся при  $1240\text{ см}^{-1}$ ,  $1325\text{ см}^{-1}$ ,  $1365\text{ см}^{-1}$  и  $1525\text{ см}^{-1}$  относятся к нелокализованным колебаниям групп  $\nu(\text{C}=\text{S})+\nu(\text{C}=\text{N})$ . Выявленные экспериментальные данные позволяют предположить, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в твёрдом состоянии находится в тионной форме, и эта форма сохраняется в нейтральных и кислых средах. В интервале частот  $900-1000\text{ см}^{-1}$  в спектрах некоординированного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона проявляются слабые полосы поглощения при  $915$ ,  $945$ ,  $980\text{ см}^{-1}$ . В спектре комплексов состава  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  эти полосы проявляются в виде плеча при  $908\text{ см}^{-1}$  и  $982\text{ см}^{-1}$ . А полоса  $945\text{ см}^{-1}$  накладывается с полосой молибденильной группы, которая с высокой интенсивностью проявляется при  $970\text{ см}^{-1}$ . В спектрах аналогичных бромидных комплексов частота, относящаяся к  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , с высокой интенсивностью проявляется при  $963\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, замена хлоридного иона на бромидный в двухзамещённых 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединениях молибдена (V) приводит к снижению полос поглощений валентных колебаний молибденильной группы. В спектре этих комплексов проявляются полосы средней интенсивности при  $1088$  и  $1076\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы в спектрах некоординированного лиганда проявляются с высокой интенсивностью.

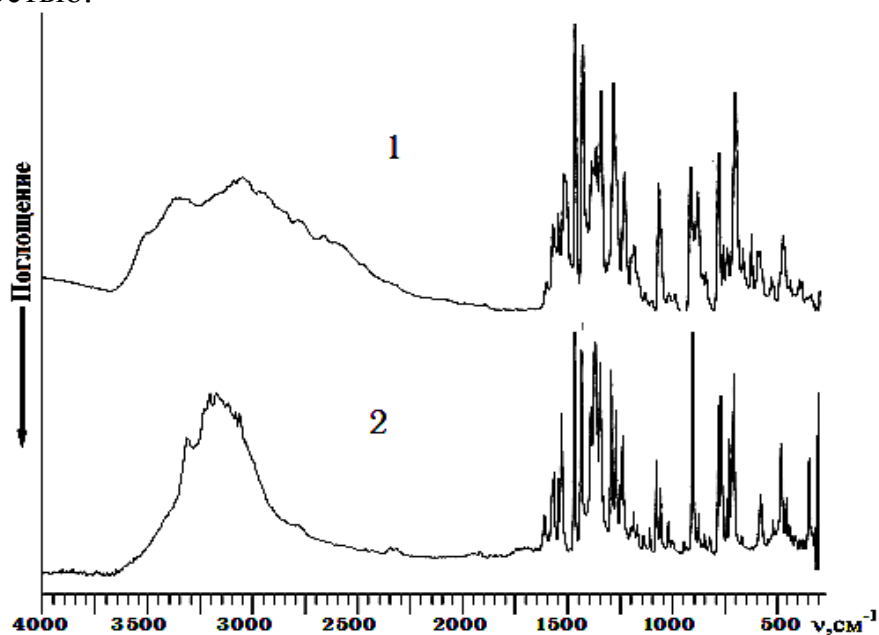


Рис. 4. ИК-спектры 1 - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, 2 - координационного соединения  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На основании данных эксперимента можно предположить, что координация молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к молибдену (V) осуществляется монодентатно, посредством атома серы тионной группы. В отличие от моноядерных одно- и двухзамещенных оксогалогено- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов, в спектрах биядерных координационных соединений общих составов:  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\Gamma_2]$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4]$  ( $\text{H}\Gamma = \text{HCl}, \text{HBr}$ ), полученных в растворах 4-5 моль/л  $\text{H}\Gamma$ , при 710 и  $720\text{cm}^{-1}$  проявляются полосы, соответствующие мостиковой группе  $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O}$ , а полосы валентных колебаний  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  с высокой интенсивностью проявляются при  $940-950\text{cm}^{-1}$ .

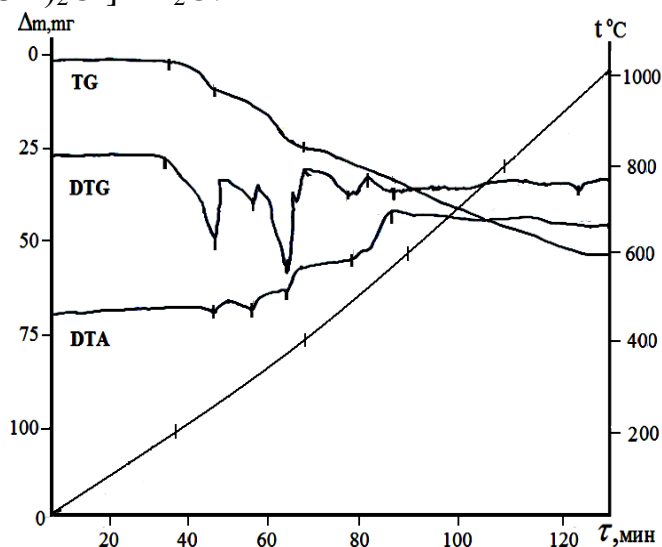
Известно, что тиоцианатный лиганд является амбидентатным и с ионами d-переходных металлов может образовывать как моноядерные тиоцианатные, так и изотиоцианатные, а также биядерные координационные соединения с мостиковой тиоцианатогруппой. Данные литературы показывают, что в ИК-спектрах комплексов, где тиоцианатный ион является мостиком между двумя атомами металла, полоса, соответствующая валентным колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{N})$  связи, проявляется в области  $2150-2180\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектрах синтезированных нами координационных соединений состава:  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}^1$ -8-оксихинолин) полоса  $\nu(\text{C}-\text{N})$  связи проявляется при  $2055-2065\text{cm}^{-1}$ .

Обычно образование комплексов с мостиковыми лигандами осуществляется при недостатке лиганда в реакционной системе. Исходя из данных ИК-спектров, можно исключить образование биядерных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V), в которых тиоцианатные лиганды играли бы роль мостика между двумя атомами молибдена.

В ИК-спектрах ацетато-8-оксихинолиновых комплексов молибдена (V) составов:  $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$  и  $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$  полоса, относящаяся к фенольной  $\nu(\text{OH})$  группе молекулы лиганда, с высокой интенсивностью проявляется в области  $\sim 3365-3380\text{cm}^{-1}$ . Этот факт можно объяснить тем, что в спектрах этих комплексов полоса  $\nu(\text{OH})$ , по сравнению со спектром некоординированной молекулы 8-оксихинолина ( $3450\text{cm}^{-1}$ ), понижается на  $75\text{cm}^{-1}$  для хлоридного и на  $60\text{cm}^{-1}$  для бромидного аналога. Поскольку полосы поглощения карбоксильной группы ацетат-ионов находятся в этой же области спектра, вероятно, их полосы поглощения накладываются с полосой фенольной  $\nu(\text{OH})$  группы. Исходя из этого, можно констатировать, что координация ацетат-ионов к молибдену (V) осуществляется монодентатно, посредством атома кислорода  $\text{OH}^-$  группы. Высоочастотное смещение полос поглощения, относящихся к колебаниям  $\nu(\text{CN})$  молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина в спектрах координационных соединений, можно интерпретировать тем, что атом азота, находящийся в гетероцикле, не участвует в координации к иону молибдена (V).

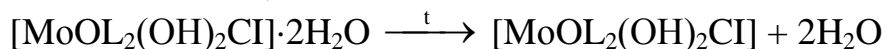
Кондуктометрическим методом, путём изучения молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов комплексов, установлено наличие внутренней и внешней сферы и тип электролитов, к которым отнесены полученные координационные соединения. Установлено, что оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные комплексы состава  $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированные в растворах 5-6 моль/л НГ при соотношении  $\text{Me} : \text{L} (\text{L}^1) = 1:1$  и  $1:2$ , относятся к сильным электролитам типа 1:1, так как значения молярной электрической проводимости ( $\mu$ ) их диметилформамидных растворов в момент растворения составляют  $88,4-97,2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ , а соединения  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$  и  $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$ , полученные в более разбавленных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , при соотношении  $\text{Me} : \text{L} (\text{L}^1)$  от 1:1 до 1:3, к слабым электролитам типа 1:1, поскольку значения электрической проводимости ( $\mu$ ) диметилформамидных растворов этих соединений лежат в интервале  $40,7-56,0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ .

Термогравиметрическими исследованиями установлен характер термического превращения координационных соединений молибдена (V) с указанными гетероциклическими лигандами. В качестве примера на рисунке 5 показан процесс термического превращения координационного соединения состава:  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



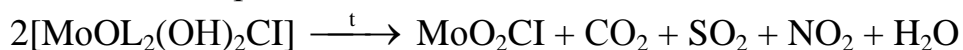
**Рис.5.** Дериватограмма координационного соединения состава  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Показано, что термолит комплекса  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является сложным и многоступенчатым, о чём свидетельствуют формы кривых на ДТА и ДТГ. Установлено, что на первой стадии термопревращения в интервале температур  $\sim 358-398 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит удаление кристаллизационных молекул воды из состава комплекса согласно реакции:

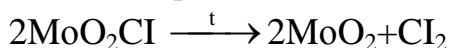


Последующие стадии, протекающие при  $393-550 \text{ }^\circ\text{C}$  и при более высоких температурах, сопровождаются вскрытием комплекса, разложением органического лиганда и выделением газообразных веществ, что

подтверждается эндо- и экзотермическими эффектами на кривой ДТА и изменением массы на кривой ТГ:



Потеря массы комплекса соответствует предложенным реакциям удаления молекул воды и количествам выделенных в газообразном состоянии веществ. Последняя стадия термического превращения комплекса охватывает разложение образовавшего оксохлорида  $\text{MoO}_2\text{Cl}$  согласно реакции:

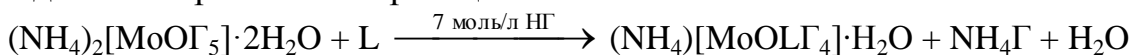


Установлено, что конечными продуктами процесса термического превращения координационного соединения  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются  $\text{MoO}_2$  и газообразный хлор. На основе данных, полученных при термогравиметрическом исследовании координационного соединения состава  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , рассчитаны кинетические параметры процесса термического разложения данного комплекса (таблица 4).

**Таблица 4.** Значения термодинамических функций процесса термолиза комплекса  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

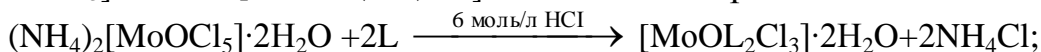
Участок термолиза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , кДж/моль	A, с-1
I	К.Р.	9,22	5,319	5,3473	0,06031	$5,30 \cdot 10^3$
	Х.М.	7,49	3,589	3,6187	0,06326	$2,34 \cdot 10^3$
II	К.Р.	16,63	11,9903	12,0253	0,06261	$3,33 \cdot 10^3$
	Х.М.	19,39	14,7503	14,7847	0,06147	$4,57 \cdot 10^3$
III	К.Р.	27,17	21,6671	21,7098	0,06447	$2,36 \cdot 10^3$
	Х.М.	27,91	22,4071	22,4509	0,06598	$1,55 \cdot 10^3$
IV	К.Р.	58,45	51,9511	52,0042	0,06782	$1,1 \cdot 10^4$
	Х.М.	46,85	40,3511	40,3986	0,06070	$7,94 \cdot 10^3$

Данные элементного анализа и проведённых физико-химических исследований состава и строения выделенных в твёрдом виде 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) позволили нам предложить соответствующие реакции образования новых координационных соединений молибдена (V). Показано, что при взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (L) при соотношении  $\text{Mo} : \text{L} = 1 : 1$  в растворах НГ протекает ступенчатое комплексообразование, в результате которого выпадают в осадок соединения состава  $(\text{NH}_4)[\text{MoOL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Образование этих соединений по данным элементного анализа и физико-химических исследований протекает по реакции:

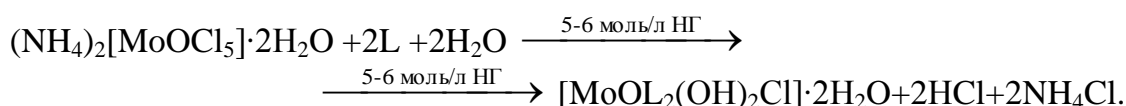


Выявлено, что при увеличении количества 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в реакционной системе в зависимости от концентрации растворителя осуществляется образование двухзамещённых комплексов состава:

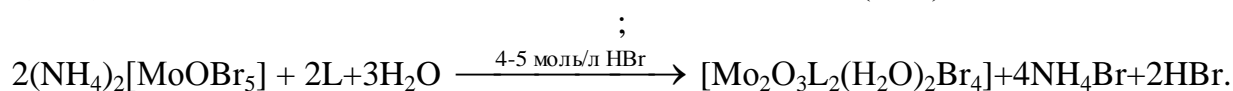
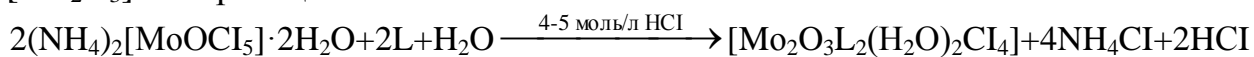
$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  согласно реакциям:



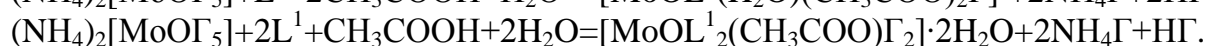




Установлено, что в более разбавленных растворах 4-5 моль/л НГ и их смеси с ДМФА при взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образуются одноподобные трудно растворимые в воде биядерные координационные соединения, содержащие мостиковый фрагмент  $[\text{Mo}_2\text{O}_3]^{2+}$  по реакциям:

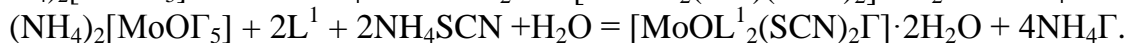
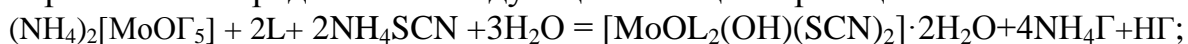


Проведённые исследования показали, что при взаимодействии 8-оксихинолина с исходными  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5]$  в растворах 5 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  также происходит ступенчатое комплексообразование, в результате которого образуются смешаннолигандные ацетатные одно- и двухзамещённые координационные соединения молибдена (V), которые являются трудно растворимыми веществами. Реакции образования оксогалогено - ацетато - 8-оксихинолиновых ( $\text{L}^1$ ) координационных соединений можно описать в виде следующей схемы:



Изучением ИК-спектров синтезированных 8-оксихинолиновых координационных соединений установлено, что координация молекулы 8-оксихинолина и ацетат-ионов к молибдену (V) осуществляется монодентатно, посредством атома кислорода гидроксильной группы.

Исследование координационных соединений, полученных в смеси растворов НГ (HCl, HBr) с тиоцианатом аммония, показало, что как при взаимодействии 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (L), так и 8-оксихинолина ( $\text{L}^1$ ) с исходными  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5]$  образуются растворимые в воде разнолигандные тиоцианатные координационные соединения, образование которых можно представить следующими общими реакциями:



Таким образом, проведённые систематические исследования позволили, варьируя соотношения реагирующих компонентов и состав растворителя, синтезировать новые биоактивные координационные соединения молибдена (V), ранее не описанные в литературе с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

## ВЫВОДЫ

1. Методом потенциометрического титрования, с использованием окислительно-восстановительного лигандного электрода исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl при температурах 273-338 К. Установлено, что взаимодействие 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с ионом молибдена (V) протекает ступенчато

и обратимо. На основе данных эксперимента с применением метода Бьеррума рассчитаны значения ступенчатых констант устойчивости всех комплексных форм, а также величины термодинамических характеристик процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в системах Mo (V) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион - HCl (S).

2. Разработаны оптимальные условия синтеза и предложены методики получения 19 новых моноядерных и биядерных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах галогеноводородных и уксусной кислот и их смеси с некоторыми органическими растворителями.
3. Установлены влияние концентрации растворителя и органического лиганда на состав и строение образующихся 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V). Показано, что в нейтральной и слабокислых средах образуются биядерные координационные соединения, содержащие мостиковый фрагмент  $[\text{Mo}_2\text{O}_3]^{4+}$ . А в средах 6,0-7,0 моль/л НГ преимущественно образуются моноядерные оксо-гидроксикомплексы, в составе которых имеется  $[\text{MoO}]^{3+}$ -группа.
4. Методами элементного и рентгенографического анализов установлены состав и индивидуальность синтезированных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V). Показано, что оксохлоридные и оксобромидные комплексы имеют изоструктурное строение.
5. ИК-спектроскопическим исследованием координационных соединений доказано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона координируется с ионом молибдена (V) монодентатно, посредством атома серы тионной группы, а молекула 8-оксихинолина посредством атома кислорода гидроксильной.
6. Кондуктометрическим методом, изучением молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V), доказано наличие внутренней и внешней сферы и тип электролитов, к которым они относятся, что позволило ещё раз подтвердить предложенные химические формулы синтезированных координационных соединений.
7. Исследованием процесса термического превращения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) в интервале температур 298-970 К показано, что процесс их терморазложения является многостадийным и сложным. Установлено, что на кривой ДТА проявляется ряд эндо- и экзотермических эффектов, каждый из которых соответствует определённым изменениям состава и массы комплексов. Установлено, что

конечным продуктом процесса термического превращения координационных соединений является диоксид  $\text{MoO}_2$ .

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ АВТОРА:**

- статьи опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации**
1. Азизкулова, О.А. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования молибдена (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал), серия естественных наук, № 1/3 (134). Душанбе “Сино” 2014. - С. 102-106.
  2. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 308 К. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Известия АН Республики Таджикистан, отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. Душанбе - 2016. № 4 (165). - С. 76-83.
  3. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298 К. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев** // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук. Душанбе: “Сино” 2017, №1/2. -С. 143-148.
  4. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 338 К. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. Душанбе: 2017, № 1/3. - С. 185-189.
  5. Азизкулова, О.А. Оксогалогенидные координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (L) / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев** // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. Душанбе 2018, № 1. - С. 146-152.
  6. Азизкулова, О.А. Исследование состава и свойств координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев** // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук. Душанбе - 2018. № 2. - С. 136-141.

**Статьи и тезисы докладов, опубликованные в материалах республиканских и международных научных конференций, симпозиумов и семинаров:**

7. Азизкулова, О.А. Синтез и исследование координационных соединений молибдена (V) с тиопирином / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева, М. Содиков // Материалы республиканской

- конференции «Комплексообразование в растворах». Душанбе - 2012 г. - С. 71-73.
8. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Сборник международной конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе - 2013. -С. 103-106.
  9. Азизкулова, О.А. Разнолигандные координационные соединения молибдена (V) с тиопирином / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Сборник международной конференции: “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе - 2013. -С. 107-110.
  10. **Эгамбердиев, А.Ш.** Координационные соединения молибдена (V) с тиопирином / **А.Ш. Эгамбердиев** // Сборник материалов республиканской научно-теоретической конференции. Душанбе - 2013. - С. 351-355.
  11. **Эгамбердиев, А.Ш.** Синтез и кондуктометрическое исследование растворов координационного соединения молибдена (V) с тиопирином (L) / **А.Ш. Эгамбердиев**, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева // Наука и инновация (научный журнал). Серия естественных и экономических наук. Душанбе “Сино” 2014. - С.105-107.
  12. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с тиопирином в среде 5 моль/л HCl при 273 К / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Материалы республиканской конференции: «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях республики Таджикистан». Душанбе - 2015. - С. 25-28.
  13. **Эгамбердиев, А.Ш.** Синтез и исследование разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином / **А.Ш. Эгамбердиев**, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой “700-летию Мир Саида Али Хамадони”, “Году семьи” и Международному десятилетию действия “Вода для жизни” 2005-2015 годы. Душанбе - 2015. - С. 24-25.
  14. **Эгамбердиев, А.Ш.** Синтез и кондуктометрическое исследование растворов координационного соединения молибдена (V) с 8-оксихинолином (L) / **А.Ш. Эгамбердиев**, О.А. Азизкулова, Ш.Х. Холиков, М.И. Абдулхаева // Материалы республиканской конференции на тему: Перспективы исследований в области химии глицерина: Синтез новых производных биологически активных веществ на основе аминокислот (29-30 декабря). Душанбе - 2015. - С. 97-100.
  15. Азизкулова, О.А. Физико-химические исследования оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) / О.А. Азизкулова, **А.Ш.**

- Эгамбердиев, Ш.Х.** Холиков, М.И. Абдулхаева // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой “25-летию государственной независимости республики Таджикистан”. Душанбе - 2016. - С. 90-91.
16. **Эгамбердиев, А.Ш.** Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl, при температуре 288 К / **А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой “25-летию государственной независимости республики Таджикистан”. Душанбе - 2016. - С. 91 - 92.
17. **Эгамбердиев, А.Ш.** Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl, при температуре 298 К. / **А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева** // Материалы второе республиканской научно-теоретической конференции совета молодых учёных и исследователей ТНУ «Таджикский национальный университет - центр подготовки молодых специалистов», посвящённой 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан. 17-18 мая. Душанбе - 2016. - С. 263-267.
18. **Эгамбердиев, А.Ш.** Исследование состава и свойств 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) / **А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева** // Сборник материалов XIII Нумановские чтения, достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан, посвящённые 70-летию образования Института химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан. 23-ноября. Душанбе - 2016. - С. 69-72.
19. **Эгамбердиев, А.Ш.** Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 328 К / **А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных ТНУ «Миротворческая школа Лидер нации, руководитель молодёжи для сегодняшнего и будущего их процветания», посвящённой 20-летию национального единства и году молодёжи. Душанбе - 2017. С 248-250.
20. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 318 К. / **О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой “20-ой годовщине Дня национального единства” и “Году молодёжи”. Душанбе - 2017. - С. 97-98.
21. Азизкулова, О.А. ИК-спектроскопическое исследование координационные соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-

- тионом / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, // Материалы международной конференции “Актуальные проблемы современной физики”, посвящённой 80-летию памяти Заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора физико-математических наук, профессора Нарзиева Бозора Нарзиевича. Душанбе - 2018. - С. 142 - 144.
22. Азизкулова, О.А. Образование координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой Международному десятилетию действия “Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы”, “Году развития туризма и народных ремесел”, “140 - ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни” и “70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета”. Душанбе - 2018. - С. 75 - 76.
23. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 288 К. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев** // Материалы международной конференции “Комплексные соединения и аспекты их применения” (11-12 октябрь). Душанбе - 2018. - С. 66 - 69.
24. Азизкулова, О.А. Оксихинолиновые координационные соединения молибдена. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева // Материалы международной конференции “Комплексные соединения и аспекты их применения” (11-12 октябрь). Душанбе - 2018. - С. 106 -109.
25. Азизкулова, О.А. Синтез и исследование координационных соединений молибдена (V) с некоторыми тиаамидными лигандами. / О.А. Азизкулова, **А.Ш. Эгамбердиев**, М.И. Абдулхаева, Ф.Р. Хамидова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции посвящённой Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Юсупова Тилло Юсуповича» на тему «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллерена C<sub>60</sub>». Душанбе - 2018. - С. 63 – 67.