

**АБДУЛХАЕВА МАЪРИФАТ ИСМОНКУЛОВНА**

**БИЯДЕРНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ МОЛИБДЕНА (V) С 1-МЕТИЛ-2-  
МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ**

**02.00.01 – неорганическая химия**

***А В Т О Р Е Ф Е Р А Т***

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



**ДУШАНБЕ – 2011**  
**Работа выполнена на кафедре неорганической химии**  
**Таджикского национального университета**

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Азизкулова Она Азизкуловна
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Солиев Лутфулло Солиевич
- кандидат химических наук, доцент  
Кудратова Латофат Хусейновна
- Ведущая организация:** Таджикский технический университет  
им. М. Осими, кафедра общей и  
неорганической химии.

Защита состоится “28” сентября 2011 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан “ 28 ” июля 2011 г.

**Учёный секретарь**  
**диссертационного совета,**  
**кандидат химических наук**



**Касимова Г.Ф.**

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Молибден является биологически активным элементом и играет важную роль в растительном и животном мире, входит в состав многих ферментов, витаминов и гормонов. Будучи поливалентным элементом и легко образующим координационные соединения в различных степенях окисления, молибден является энергичным катализатором, что находит широкое применение в химической, нефтеперерабатывающей, металлургической, текстильной промышленности и катализе. Некоторые координационные соединения молибдена с биоактивными лигандами применяются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов. Координационное соединение- $\beta$ -фениль- $\alpha$ -аланинато молибдена (VI) и [ди- ( $\mu$ -оксо)-бис-(акво-тетрагидрооксоомолибдат (V))] гидразиния, применяются в качестве лекарственных препаратов для лечения различных заболеваний печени.

Широкое применение имидазола и его производных связано с тем, что большинство из них проявляют бактерицидные, противоопухолевые, противоишемические, антиаллергические и гербицидные свойства. Имидазолы принимают участие в реакциях комплексообразования с ионами различных переходных металлов. Координация к ионам металлов может существенно повлиять на биологическую и каталитическую активность производных имидазола. Среди производных имидазола особый интерес представляет 1-метил-2-меркаптоимидазол, который благодаря наличию в его составе трех донорных атомов: двух атомов азота и атома серы тионной группы проявляет высокую реакционную способность в процессах комплексообразования с различными ионами d-переходных металлов.

Известно, что 1-метил-2-меркаптоимидазол обратимо окисляется до дисульфида, что позволяет использовать этот процесс для создания окислительно-восстановительной электродной системы, с помощью которой можно изучить реакции комплексообразования молибдена (V) в растворах.

Анализ литературы показывает, что координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом изучены достаточно подробно.

Однако в литературе нет сведений о синтезе биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в нейтральной среде и в среде галогеноводородных кислот разной концентрации, содержащих различные ацидолиганды, и исследовании свойств полученных соединений.

Для химии молибдена (V) остаются малоизученными процессы взаимного замещения лигандов в биядерных координационных

соединениях, содержащих оксалат, роданид и карбоксилатные ионы, координированные с фрагментом  $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ .

Не изучены процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде хлороводородной кислоты разной концентрации, при различных температурах.

В этой связи целенаправленный синтез и исследование свойств биядерных разнолигандных координационных соединений молибдена (V), исследование процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, выявление особенностей процесса взаимного замещения координированных лигандов в моноядерных и биядерных координационных соединениях молибдена (V) и поиск практических аспектов их использования, является актуальной задачей.

**Целью диссертационной работы** является синтез разнолигандных моно- и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и исследование их физико-химических свойств.

В диссертационной работе решены следующие задачи: разработаны методики синтеза моно- и биядерных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом; определен их химический состав. Исследовано влияние состава ионной среды на способ координации гетероциклического органического лиганда к молибдену (V); изучен процесс замещения координированных лигандов в моноядерных и биядерных комплексах молибдена (V); изучен процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5-6 моль/л HCl в интервале температур 298–338K; проведен поиск практических аспектов применения синтезированных соединений.

**Основные положения выносимые на защиту:**

- разработанные методики синтеза новых моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащие различные ацидолиганды и предложенные механизмы их образования;
- результаты химического элементного анализа, ИК-спектроскопических, кондуктометрических и потенциометрических исследований;
- данные по исследованию процессов взаимного замещения лигандов в синтезированных координационных соединениях;
- полученные результаты по определению констант образований 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в зависимости от температуры и концентрации НГ;
- полученные зависимости в изменении термодинамических функций процесса комплексообразования от концентрации НГ и температуры;

- данные по влиянию 1-метил-2-меркаптоимидазола и биядерных координационных соединений молибдена (V) на всхожесть и энергию прорастания семян некоторых сельскохозяйственных культур.

**Научная новизна работы:** разработаны оптимальные условия синтеза 38 новых разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом содержащие хлорид-, бромид-, оксалат-, формиат-, ацетат-, пропионат и роданид ионы, состав и строение которых установлены на основании данных различных независимых методов физико-химического анализа. Выявлен механизм образования синтезированных соединений. Предложены реакции образования координационных соединений молибдена (V) в нейтральной среде и в растворах галогеноводородных кислот разной концентрации.

Показано, что молекула 1-метил-2-меркаптоимидазола в нейтральных и кислых средах к молибдену (V) координируется монодентатно посредством атома серы тионной группы.

Обнаружено, что оксалатные и роданидные ионы частично или полностью замещают галогенидные, гидроксильные ионы и молекулы воды из внутренней сферы как моноядерных, так и биядерных комплексов.

Исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах 5-6 моль/л НГ при различных температурах. Определены значения ступенчатых констант образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) при различных температурах и концентрации НГ. Выявлена соответствующая закономерность в изменении ступенчатых констант образований комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в зависимости от состава среды и температуры.

Выявлено, что 1-метил-2-меркаптоимидазол и некоторые синтезированные координационные соединения молибдена (V) с ним проявляют физиологическую активность. Установлено, что эффект действия биядерных 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V), содержащих карбоксилатные лиганды на всхожесть и энергию прорастания семян пшеницы, маша и гороха существенно больше, по сравнению с действием 1-метил-2-меркаптоимидазола и моноядерных комплексов.

**Практическая значимость работы:** полученные в работе результаты могут быть использованы для целенаправленного синтеза новых координационных соединений других d-переходных металлов, с органическими азот-, серусодержащими гетероциклическими и карбоксилатными лигандами, а также для исследования процесса комплексообразования ионов различных металлов с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах;

- синтезированные биядерные координационные соединения могут найти применение в качестве стимуляторов энергии прорастания и

развития семян некоторых сельскохозяйственных культур, в медицине в качестве лекарственных препаратов, катализе и металлургии;

- данные по координационным соединениям молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащие хлорид-, бромид-, оксалат-, формиат-, ацетат-, пропионат- и роданид ионы, а также найденные величины ступенчатых констант образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) являются справочным материалом и могут быть полезны лицам, занимающимся вопросами координационных соединений;

- материалы диссертационной работы можно использовать в учебном процессе Таджикского национального университета и Таджикского технического университета при чтении лекций по неорганической химии и спецкурсам, а также при выполнении научных работ.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, в определении путей и методов решения поставленных задач, а также в обработке большинства полученных экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета, (Душанбе, 2005-2011 гг); Международной научно-практической конференции “Валихановские чтения -10”. (Республика Казахстан, г. Кокшетау, 2005 г); Международной конференции “Современная химическая наука и её прикладные аспекты” (Душанбе, 2006г); Международной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения” (Душанбе, 2007 г); Международной конференции “Наука и современное образование, проблемы и перспективы” посвященной 60-летию ТНУ (Душанбе, 2009 г); Республиканской научно-практической конференции “Современные проблемы химии и химической технологии и металлургии”, (Душанбе, 2009 г); Международной научной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения, посвященной 50-летию химического факультета” (Душанбе, 2009 г); Республиканской научной конференции: “Проблемы современной координационной химии”, посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджонова А.А. (Душанбе, 2011 г);

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Изложена на 168 страницах компьютерного

набора, иллюстрирована 20 рисунками и содержит 35 таблиц. Список литературы включает 112 наименований.

## **2. Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая значимость результатов исследования.

**В первой главе** представлены литературные данные о координационных соединениях молибдена и ряда переходных металлов с имидазолом и его производными. Проанализированы исследования, посвященные изучению свойств координационных соединений молибдена (V), содержащие различные ацидолиганды. Представлены данные по состоянию исследований, посвященные процессам комплексообразования молибдена (V) с гетероциклическими органическими лигандами. Рассмотрены практические аспекты использования координационных соединений. На основе литературного обзора сделано соответствующее заключение и обоснован выбор и задачи исследования.

**Во второй главе** приводятся методики синтеза исходных и новых координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в нейтральной среде и в растворах галогеноводородных кислот, содержащие различные ацидолиганды.

**Третья глава** посвящена физико-химическому исследованию синтезированных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом методами кристаллооптики, химического анализа, ИК-спектроскопии, потенциометрии и кондуктометрии. На основании обобщения данных химического элементного анализа и различных физико-химических методов предложены реакции образования моноядерных и биядерных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. На основе данных ИК-спектров синтезированных соединений установлен способ координации к молибдену (V) органического лиганда, роданид-, оксалат- и карбоксилатных ионов.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования реакционной способности синтезированных моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V). Показано, что роданидные ионы частично или полностью замещают галогенидные ионы, оксалатные-, как галогенидные, так и роданидные, а органический лиганд- молекулы воды и галогенидные ионы во внутренней сфере комплексов.

**Пятая глава** посвящена изучению процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах 5-6 моль/л HCl, при различных температурах. Выявлены закономерности влияния концентрации кислоты на значения константы образования и термодинамические функции процесса комплексообразования. Также представлены результаты опытов по исследованию влияния неко-

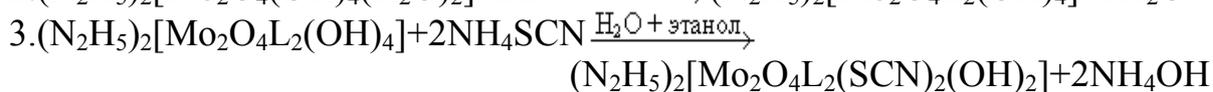
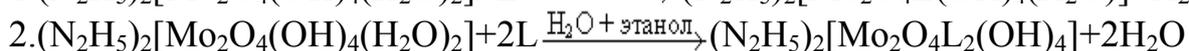
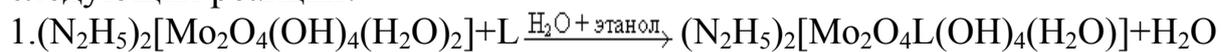
торых моноядерных и биядерных 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V) на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста и развития семян некоторых сельскохозяйственных культур.

### **2.1. Методика эксперимента и используемое оборудование**

Идентификацию всех синтезированных координационных соединений молибдена (V) проводили на основании данных химического анализа и различных инструментальных физико-химических методов. ИК-спектры координационных соединений в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  регистрировали на приборе "Specord IR-75" в вазелине, и в виде таблеток с KBr. Молярную электрическую проводимость растворов координационных соединений измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте  $1 \cdot 10^4$  Гц. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Физиологическая активность комплексов молибдена (V) испытывались на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста семян пшеницы сорта «Киргизская-100», гороха и маша. Все расчеты, выполненные в работе, проведены с использованием компьютера «Pentium-4».

### **2.2. Образование биядерных координационных соединений молибдена (V) в нейтральной среде**

Проведенными исследованиями установлено, что при непосредственном взаимодействии свежесажженного  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-органической среде при соотношении исходных реагентов от 1:1 до 1:4 образуются красно-коричневые разнолигандные координационные соединения молибдена (V), а в растворе  $\text{NH}_4\text{SCN}$  соединения содержащие роданид ионы. Образование биядерных комплексов по данным химического анализа и физико-химических методов исследований можно представить в виде следующих реакций:



Видно, что, как при эквимольном соотношении исходных реагентов, так и при их соотношении равном 1:4 образуются соединения электролитного типа 2:1. При этом, в результате взаимодействия органического лиганда с исходным соединением  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  образование новых координационных соединений происходит в результате последовательного замещения внутрисферных молекул воды,

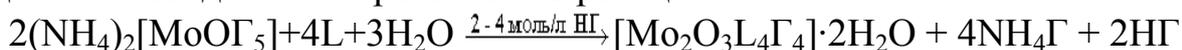
находящихся в трансположении к кислороду двух молибденильных групп, молекулами 1-метил-2-меркаптоимидазола.

### **2.3. Образование биядерных координационных соединений молибдена (V) в среде разбавленных растворов НГ**

Установлено, что образование биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах 3- 4 моль/л НГ (Г - Cl, Br), содержащих мостиковые группы  $[\text{Mo}_2\text{O}_3]^{4+}$  происходит вследствие гидролиза исходных соединений  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5]$ , согласно следующей общей реакции:

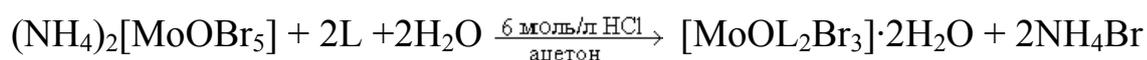
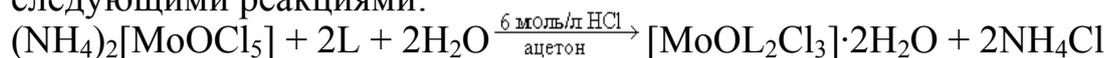


При взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5]$  с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в соотношениях Мо:L=1:4 и выше, из разбавленных растворов галогеноводородных кислот выпадают осадки, которым, на основании данных химического анализа, соответствуют формулы:  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образование координационных соединений протекает по реакции:

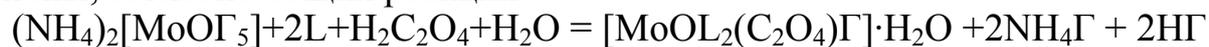


### **2.4. Образование моноядерных координационных соединений молибдена (V) в растворах 6 – 7 моль/л НГ**

По результатам проведенных исследований подтверждено, что в среде 6 моль/л HCl при соотношении Мо:L=1:2 образуются соединения темно – фиолетового цвета:  $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а в среде 7 моль/л HBr соединение красно-фиолетового цвета:  $[\text{MoOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  где, Г- Cl, Br, L-1-метил-2-меркаптоимидазол. На основании данных химического элементного анализа, образование этих соединений можно представить следующими реакциями:



А в среде щавелевой кислоты при мольном соотношении реагирующих компонентов от 1:1 до 1:3 могут образовываться моноядерные соединения, электролитного и неэлектролитного состава, содержащие наряду с оксогруппой, молекулы воды, оксалатные и галогенидные ионы, согласно общих реакций:

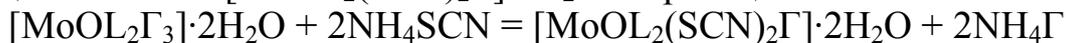


### **2.5. Исследование реакционной способности синтезированных координационных соединений молибдена (V)**

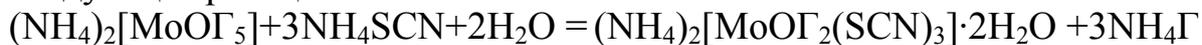
Изучения процесса замещения координированных лигандов были проведены с использованием моноядерных и биядерных координационных соединений составов:

$[\text{MoOL}_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Г}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$  и  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  где, L-1-метил-2-меркаптоимидазол, Г–Cl, Br. Исследования показали, что если к насыщенному водному раствору роданида аммония при интенсивном

перемешивании постепенно прибавлять рассчитанные количества  $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении  $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{SCN} = 1:2$ , то образуются роданидсодержащие комплексы молибдена (V) общего состава  $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по реакции:

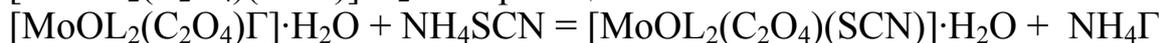


а при мольном соотношении  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5] : \text{NH}_4\text{SCN} = 1:3$  протекает следующая реакция:



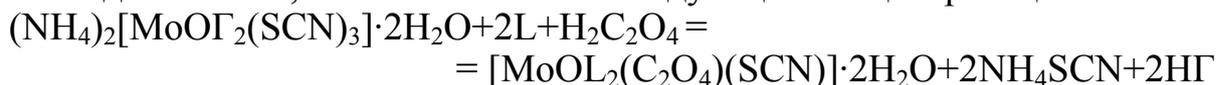
Показано, что при таком последовательном прибавлении исходных реагентов, предположительно, процессы замещения координированных лигандов, превалируют над возможными гидролитическими процессами и образуются моноядерные роданид содержащие соединения молибдена (V) высокой степени чистоты.

Исследование реакционной способности оксалат содержащих соединений общего состава  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\Gamma]\cdot \text{H}_2\text{O}$  было показано на примере их взаимодействия с водными растворами роданида аммония, при мольном соотношении  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\Gamma]\cdot \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{SCN}$  от 1:1 до 1:4. Показано, что при этом образуется соединение состава:  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SCN})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  по реакции:



Обнаружено, что даже избыточное количество роданида аммония не приводит к замещению оксалат ионов роданидными. При этом, происходит только замещение галогенидных ионов роданидными.

Показано, что в растворах щавелевой кислоты процесс образования 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V), содержащих роданид-, оксалат- и галогенидные ионы, протекает последовательно, в соответствии со следующим общим реакциям:



Вероятно, на первой стадии реакции 2 молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола замещают два галогенидных иона, а на второй-оксалат ионы замещают два роданидных иона.

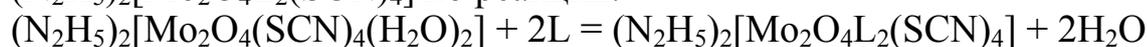
Изучением молярной электрической проводимости растворов синтезированных комплексных соединений состава  $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сделан вывод о том, что роданид содержащие оксокомплексы в среде ДМФА имеют электропроводность, соответствующую электролитам типа 1:1, что вероятно, связано с их диссоциацией и вытеснением из внутренней сферы одного галогенидного, либо роданидного иона, молекулой растворителя. Сравнение электрической проводимости нейтральных роданидных и оксалатных 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) с молярной электрической проводимостью комплексов состава:  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученных при мольном соотношении  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5] : \text{L} : (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2:2$  показывало, что значение  $\mu$  диметилформамидных растворов

этих соединений, лежит в интервале 79,5-91,3 Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup>, что соответствует электрической проводимости электролитов типа 2:1.

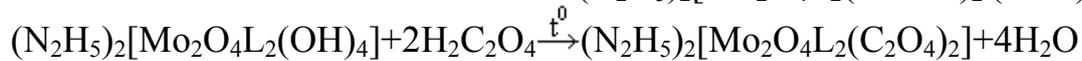
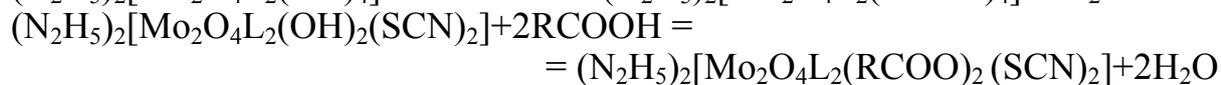
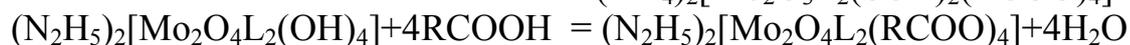
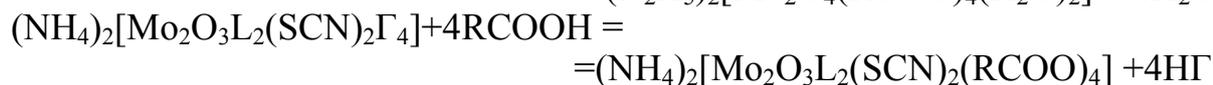
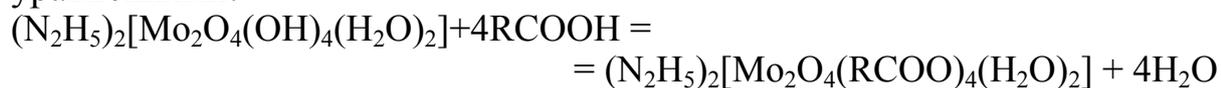
Проведенными исследованиями показано, что при взаимодействии исходного биядерного соединения (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] с роданидом аммония при соотношении Mo:SCN=1:4 в подкисленных растворах образуется координационное соединение состава: (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(SCN)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] по реакции:

$$(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(OH)_4(H_2O)_2] + 4NH_4SCN = (N_2H_5)_2[Mo_2O_4(SCN)_4(H_2O)_2] + 4NH_4OH$$

В отличие от исходного биядерного гидроксокомплекса молибдена (V), его роданидсодержащее соединение имеет хорошую растворимость в воде и высокую реакционную способность. Исследование процесса взаимодействия (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(SCN)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и карбоксилатными лигандами показало, что при соотношении Mo:L=1:2 образуется соединение состава: (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>] по реакции:

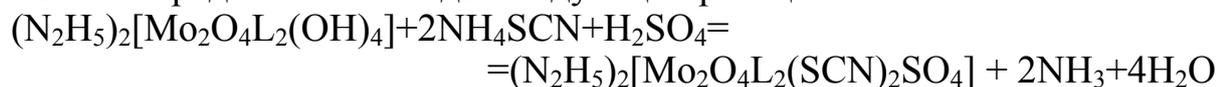


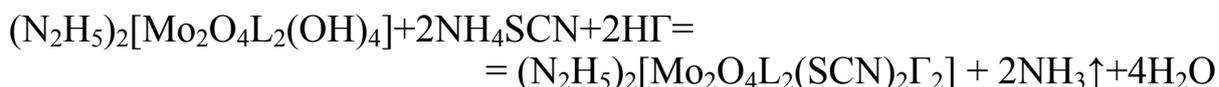
При этом происходит замещение двух внутрисферных молекул воды 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Образование биядерных роданидо-1-метил-2-меркаптоимидазольных и карбоксилатных соединений молибдена (V), путем замещения внутрисферных галогенидных и гидроксильных лигандов, роданидными и карбоксилатными ионами, подтверждено данными химического анализа и различных физико-химических методов исследований. Реакции образования новых координационных соединений, можно представить следующими уравнениями:



где, RCOOH – одноосновные органические кислоты.

Проведенными исследованиями показано, что при взаимодействии координационных соединений составов: (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] с HCl, HBr и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии роданида аммония, образуются ацидолигандные координационные соединения, содержащие роданид ионы. На основании данных физико-химических методов исследований, процесс образования новых координационных соединений молибдена (V) можно представить в виде следующих реакций:





Следует отметить тот факт, что в отсутствие роданидных ионов в средах 2 моль/л НГ, при длительном перемешивании и нагревании  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  с 1-метил-2-меркаптоимидазолом один атом молибдена с трудом присоединяет только одну молекулу 1-метил-2-меркаптоимидазола. Однако, в присутствии роданидных ионов, происходит образование комплексов, в которых на один атом молибдена приходится две молекулы органического лиганда. Это, вероятно связано с большей транс-активностью роданидных ионов по сравнению с галогенидными. При этом, роданидный ион как амбидентантный лиганд, легко лабилизует галогенидные, возможно и гидроксильные ионы, находящиеся в транс-положении к нему в экваториальной плоскости. Вследствие этого молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола легко замещают как галогенидные и гидроксильные ионы, так и координированные молекулы воды.

Следует отметить, что изучение процесса замещения координированных лигандов в моноядерных и биядерных координационных соединениях молибдена (V), позволили получить ряд новых соединений, ранее неизвестных в литературе. При исследовании процесса взаимодействия минеральных и органических кислот на аква- и гидроксилсодержащие биядерные 1-метил-2-меркаптоимидазольные комплексы молибдена (V), нами установлено, что 1-метил-2-меркаптоимидазол, оксалат-, роданид-, сульфат- и карбоксилатные лиганды легко вытесняют галогенидные, гидроксильные ионы и молекулы воды из внутренней сферы, как моноядерных, так и биядерных комплексов молибдена (V). Проведенными исследованиями установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов в координационных соединениях молибдена:

$\text{L} > \text{C}_2\text{O}_4 > \text{SCN} > \text{HCOO} > \text{CH}_3\text{COO} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{H}_2\text{O}$  где, L - 1-Met-2-Mi.

### ***2.6. ИК спектроскопическое исследование координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.***

Сравнение ИК-спектров 1-метил-2-меркаптоимидазола со спектрами координационных соединений составов:  $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_4]$ ,  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$  и др. показывает, что полосы поглощения при,  $1335 \text{ см}^{-1}$ ,  $1440 \text{ см}^{-1}$ ,  $1280 \text{ см}^{-1}$  ответственные за валентно – деформационные колебания азольного кольца,  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  связи гетероциклического лиганда в ИК спектрах указанных комплексов сохраняются, а полосы поглощения при  $1010 \text{ см}^{-1}$ ,  $1035 \text{ см}^{-1}$  и  $890 \text{ см}^{-1}$  исчезают, или снижая свою интенсивность проявляются при  $1120 \text{ см}^{-1}$ ,  $1105 \text{ см}^{-1}$ ,  $1025 \text{ см}^{-1}$  и  $860 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебанию координированной (C=S) группы органического лиганда.

Максимумы полос поглощений в ИК спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола в области 1570–1680  $\text{см}^{-1}$  отнесенные нами к колебанию  $\nu(\text{C}=\text{N})$  связи гетероцикла, в спектрах моноядерных и биядерных соединений составов:  $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\Gamma]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{OH})_2]$  остаются практически, без особых изменений. Выявленный факт свидетельствует о неучастии атомов азота азольного кольца в координации к молибдену (V).

На основании данных ИК-спектроскопических исследований показано, что 1-метил-2-меркаптоимидазол в составе как моноядерных, так и биядерных комплексов молибдена (V), содержащий фрагменты:  $(\text{Mo}=\text{O})^{3+}$ ,  $(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$  и  $(\text{Mo}_2\text{O}_4)^{2+}$ , находится в тионной форме и координируется к нему монодентатно, посредством донорного атома серы. Исчезновение полос поглощений при 1010  $\text{см}^{-1}$  и 1035  $\text{см}^{-1}$  в спектрах моноядерных комплексов и проявление новых полос при 1115  $\text{см}^{-1}$ , 1125  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах биядерных соединений, является подтверждением координации органического лиганда, посредством атома серы. В ИК-спектрах биядерных координационных соединений составов:  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{OH})_2]$  и  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , кроме полосы поглощения  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , проявляются новые полосы средней интенсивности в области 710-730  $\text{см}^{-1}$ , которые нами отнесены к колебанию мостиковых групп  $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$  и  $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_4)^{2+}$  соответственно, а полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  проявляются в области 3430-3450  $\text{см}^{-1}$ . Проявление полос поглощений  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  в роданидсодержащих комплексов в области 2040-2060  $\text{см}^{-1}$  может быть интерпретировано в пользу координации к молибдену (V) роданид ионов посредством атома азота. В ИК-спектрах комплексов состава:  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбоксильной группы оксалат иона, с высокой интенсивностью проявляется при 1660  $\text{см}^{-1}$ , 1665  $\text{см}^{-1}$  и 1680  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $\nu(\text{C}-\text{O})$  смещаются в низкочастотную область и проявляются при 1405  $\text{см}^{-1}$ , 1430  $\text{см}^{-1}$  и 1385  $\text{см}^{-1}$ . Выявленные изменения в характере спектров исследованных комплексов свидетельствуют о бидентантной координации оксалат ионов к молибдену (V), посредством атомов кислорода двух карбоксильных групп, как в моноядерных, так и в биядерных координационных соединениях. В ИК-спектрах карбоксилатных соединений составов:  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{HCOO})_4]$  и  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{C}-\text{O})$  проявляются в области 1430-1440  $\text{см}^{-1}$  и 1655  $\text{см}^{-1}$ , 1660  $\text{см}^{-1}$ , 1665  $\text{см}^{-1}$  и отличаются от их полос поглощений в спектрах некоординированных органических кислот, что является подтверждением их координации к молибдену (V),

посредством атомов кислорода. Полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  в спектрах биядерных соединений со средней интенсивностью проявляется в области  $905\text{-}910\text{ см}^{-1}$ , а в спектрах моноядерных в области  $940\text{-}960\text{ см}^{-1}$ . В дополнение к этому в ИК спектрах всех биядерных координационных соединений в области  $700\text{-}740\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса, характерная для мостиковых  $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$  и  $\nu[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$  фрагментов. Полоса поглощения  $\nu(\text{C}=\text{S})$  тионной группы координированной молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола, в ИК-спектрах исследованных комплексов, со слабой интенсивностью проявляется в области  $808\text{-}1020\text{ см}^{-1}$ , что можно интерпретировать в пользу монодентатной координации к молибдену (V) молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола.

Полосы поглощения деформационных колебаний  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$  в ИК-спектрах комплексов состав:  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Г}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Г}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Г}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проявляются в области  $1620\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах продуктов взаимодействия  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$  сохраняются полосы средней интенсивности при  $905\text{-}910\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  фрагментов  $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O}$  и  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ , что характерно биядерным координационным соединениям с кислородными мостиками. В спектрах продуктов взаимодействия биядерных комплексов с неорганическими кислотами обнаружено наличие характеристических полос поглощений функциональных групп:  $\nu(\text{OH})\text{-}3420\text{-}3455\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CH}_3)\text{-}2840\text{-}2880\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{SCN})\text{-}1650\text{-}1670\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-N})\text{-}1310\text{-}1330\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})\text{-}1040\text{-}1070\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{C}=\text{S})\text{-}780\text{-}820\text{ см}^{-1}$  органического лиганда и  $\nu(\text{SO}_4)$  при  $1265\text{ см}^{-1}$ ;  $1280\text{ см}^{-1}$  и  $1730\text{ см}^{-1}$ .

### ***2.7. Исследование процесс а комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде HCl разной концентрации***

Потенциометрическим методом с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе  $[\text{R-S-S-R}] / [\text{RS}]^2$ , где, RS-1-метил-2-меркаптоимидазол проводили исследование процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. С использованием метода Бьеррума в средах 5-6 моль/л  $\text{HCl}$ , при различных температурах, было изучено комплексообразование молибдена (V) с органическим гетероциклическим лигандом. Проведенные исследования показали, что в процессе прибавления  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  к окислительно-восстановительной системе, состоящей из 1-метил-2-меркаптоимидазола и ее окисленной формы в среде  $\text{HCl}$  с концентрацией 5 моль/л и 6 моль/л, происходит увеличение потенциала системы, что свидетельствует об участии 1-метил-2-меркаптоимидазола а не ее окисленной формы в реакции комплексообразования с молибденом (V). Равновесную концентрацию вычисляли с использованием величины  $\Delta E$ , определенной в каждой точке титрования. Используя значение равновесной концентрации 1-метил-2-меркаптоимидазола и величину  $\Delta E$ , вычисляли величину функции образования ( $\bar{n}$ ). Построив

при каждой температуре зависимость  $\bar{n}=f(-\lg[L])$ , определяли значения  $pK_i$  оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V), образующихся в растворах 5-6 моль/л хлороводородной кислоты. Определенные методом Бьерума величины значений констант образования ( $pK_i$ ) оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 5 моль/л HCl представлены в табл. 1.

**Таблица 1.**  
**Значения  $pK_i$  оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) при 298-338K в среде 6 моль/л HCl**

T, K	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$
298	5,95	4,87	3,61	1,55
308	5,83	3,18	2,13	1,43
318	4,75	3,42	2,4	1,52
328	4,81	3,72	2,75	1,73
338	3,71	3,9	2,86	1,81

Из данных табл. 1 видно, что при увеличении концентрации HCl от 5 моль/л до 6 моль/л в интервале температур 298-338 K, значения ступенчатых констант образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) уменьшаются. Уменьшение значений констант образований оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Значения термодинамических характеристик процесса комплексообразования определяли методом температурного коэффициента с использованием оцененных величин  $pK_i$ . При этом по тангенсу угла наклона прямых зависимостей  $pK_i=f(1/T)$  определяли величину  $\Delta H$ . Изменение энтропии процесса комплексообразования молибдена (V) по отрезку, отсекаемому на оси ординат этими прямыми, энергию Гиббса рассчитывали с использованием уравнения  $\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$ .

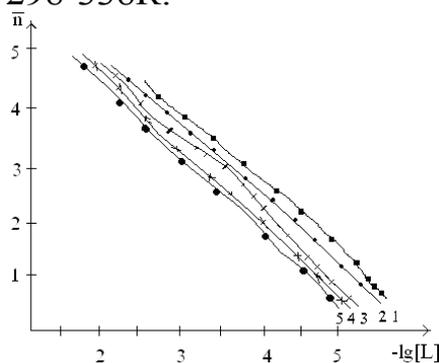
Оцененные на основании проведенных исследований значения термодинамических функций процесса образования комплексных форм молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом представлены в табл.2.

**Таблица 2.**  
**Значения термодинамических функций процесса образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl при 298 K.**

Состав соединения	- $\Delta H$ , кДж/моль	- $\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
[MoOLCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	33,67	32,29	47,63
[MoOL <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	43,97	27,48	55,33
[MoOL <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	36,92	23,29	45,76
[MoOL <sub>4</sub> Cl] <sup>2+</sup>	16,69	13,49	10,74

Из данных табл.2 видно, что с увеличением числа координированных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола величина энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) становится менее отрицательной, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул органического лиганда во внутреннюю сферу комплекса молибдена (V). Обнаружено, что при переходе от двухзамещенного комплекса, к трехзамещенному, величина  $\Delta S$  также уменьшается, а значение  $\Delta H$  при переходе от однозамещенного, к двухзамещенному комплексу, независимо от концентрации хлороводородной кислоты, возрастает и при переходе к трехзамещенному комплексу, также наблюдается снижение величины  $\Delta H$ .

На рисунке 1 представлены кривые образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 298-338 К по данным потенциометрического титрования. Из рисунка 1 следует, что кривые образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V), при повышении температуры, не изменяя свою форму, смещаются в сторону меньших значений  $-\lg[L]$ , что свидетельствует об идентичности протекания процесса комплексообразования в интервале температур 298-338К.



**Рис 1. Кривые образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl при температурах: 1- 298; 2- 308; 3- 318; 4- 328; 5- 338**

Для расчета кривых распределения всех оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексных форм, образующихся в системе молибден (V), 1-метил-2-меркаптоимидазол - 6 моль/л HCl в интервале температур 298-338К, нами были использованы найденные значения их ступенчатых констант устойчивости. Значения  $pK_i$  комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, определенные методом Бьеррума, из кривых образований, при полуцелых значениях функции образования приведены в табл. 3.

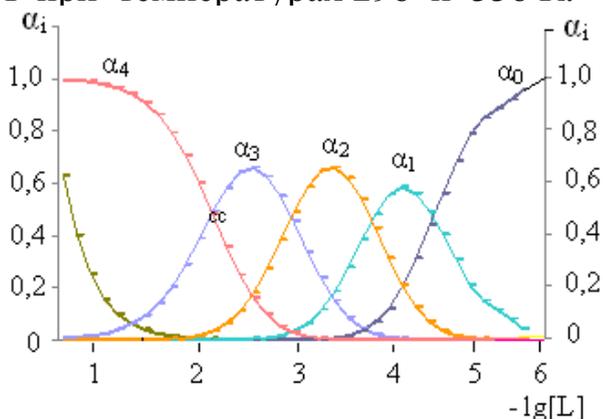
**Таблица 3**

**Значения  $pK_i$  оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) при 298-338К в среде 6 моль/л HCl**

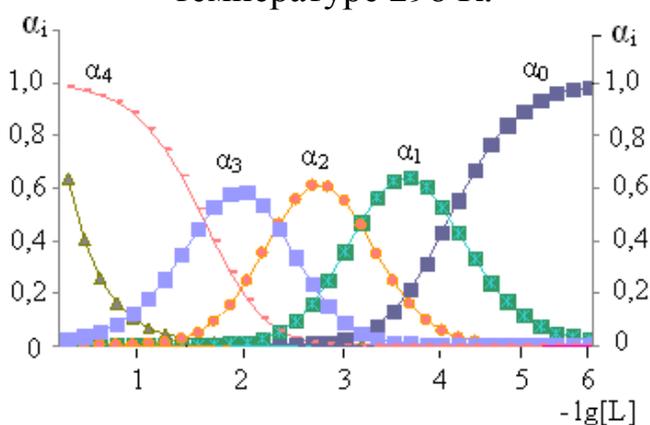
T, K	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$
298	5,41	4,68	3,75	2,53

308	5,75	4,85	3,72	2,59
318	4,68	3,77	2,42	1,74
328	4,72	3,47	2,74	1,75
338	4,77	3,92	2,75	0,78

Расчет кривых распределения позволило определить области доминирования той или иной комплексной формы (рис.2 и 3). В качестве примера на рис.2 и 3 представлены кривые распределения оксохло-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl при температурах 298 и 338 К.



**Рис.2.** Кривые распределения оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К.



**Рис.3.** Кривые распределения оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) в среде 6 моль/л HCl при температуре 338 К.

Анализ кривых образований оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) показывает, что в растворах 5-6 моль/л HCl в интервале температур 298-338 К образуются в основном четыре комплексные формы.

Проведенный анализ зависимости  $pK_i = f(C_{HCl})$  показывает, что в зависимости от количества присоединенных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола, температурный фактор и концентрация HCl по разному влияют на устойчивость комплексных соединений молибдена (V) с этим гетероциклическим лигандом.

Приведенными исследованиями выявлены некоторые закономерности в зависимости значения термодинамических функций, где процесс образования комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом зависит от концентрации HCl и количества координированных молекул лиганда.

### **2.8. Исследование биологической активности координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом**

Известно, что молибден и некоторые его соединения являются эффективными катализаторами и находят широкое применение в различных областях промышленности и катализе. Установлено, что соединения молибдена являются катализаторами биологического связывания азота растениями и под влиянием соединений молибдена происходит лучшее развитие клубеньков бобовых культур. Обнаружено, что рост азотобактера зависит от содержания молибдена в почвах, в его отсутствие рост задерживается, но снова стимулируется добавлением незначительных количеств этого микроэлемента. Интересное взаимоотношение намечается между молибденом и аскорбиновой кислотой в растениях.

Установлено, что введение молибдена в виде его различных соединений способствует увеличению содержания аскорбиновой кислоты и усиливает рост растений.

**С целью поиска практического применения** было изучено влияние более 10 синтезированных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащих различные ацидолиганды на энергию прорастания и развитие семян некоторых сельскохозяйственных культур. Среди них были обнаружены соединения, обладающие биологической активностью.

Изучено влияние моноядерного комплекса состава:  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Г}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  и биядерного  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ , на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста семян пшеницы сорта «Киргизская -10», маша и гороха. Методика проведения испытания биологической активности координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом была аналогична описанной в литературе.

Для испытания биологической активности указанных соединений были использованы водные растворы комплексов в следующих концентрациях: 0,001; 0,01; 0,1%. В качестве контроля использовались вода, гиббереллин (ГБ), гидразид малеиновой кислоты (ГМК). Семена опытных и контрольных вариантов перед посевом выдерживались в растворах ГМК, гиббереллина исследуемого комплекса, а также в дистиллированной воде в течении 20-24 часов и проращивались в чашках Петри на фильтровальной бумаге в термостате при температуре 25<sup>0</sup>С. Опыты проводились в трехкратной повторности. Всхожесть и энергию прорастания семян определяли в соответствии с методикой оценки проросших семян по Веллингтону. Для замачивания семян,

готовили по 100 мл раствора, содержащего 0,1, 0,01 и 0,001г соответствующего комплексного соединения, растворенного в воде. Энергия прорастания подсчитывалась на 2-е, а всхожесть на 4-е сутки после высева. Перед посевом семена пшеницы, маша и гороха, замачивались в растворах комплексных соединений различной концентрации. В контрольных вариантах семена увлажнялись водой. Проводились ежедневные поливы, наблюдения за появлением всходов и учет количества проросших и гнилых семян. На 8-й день проводились измерения длины проростков, корневой системы и междоузлий. Исследование проводилось по ГОСТ-у 21620-070 В – 21820 – 44 “Методы определения всхожести”. Полученные результаты подвергались математической обработке по П.Ф. Рокитскому.

В табл. 4 и 5 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния двухзамещенных комплексных соединений молибдена (V) общего состава  $[MoOL_2(C_2O_4)G] \cdot 2H_2O$ , где G-Cl, Br с 1-метил-2-меркаптоимидазолом на всхожесть, энергию прорастания и развития проростков семян пшеницы, маша и гороха.

Из данных табл. 4 видно, что на третий и четвертый день испытания, процент всхожести семян пшеницы, маша и гороха обработанные растворами, содержащими 0,001 и 0,01 % комплексного соединения молибдена (V), выше, чем всхожесть семян в растворах гиббереллина и гидразида малеиновой кислоты. В последующие седьмые и восьмые сутки испытания активность комплексного соединения остается на уровне действия, как гиббереллина, так и гидразида малеиновой кислоты. Проведенными исследованиями выявлено, что под влиянием 0,1%-ного водного раствора испытуемого  $[MoOL_2(C_2O_4)G] \cdot 2H_2O$  наблюдается существенный положительный эффект на рост стебля как маша, так и гороха, в течении периода проведения опытов. Установлено, что при всех концентрациях по активности комплексные соединения превосходят как гидразид малеиновой кислоты, так и гиббереллина (табл. 4).

Таблица 4

**Всхожесть и энергия прорастания семян пшеницы, гороха и маша под влиянием комплексного соединения  $[MoOL_2(C_2O_4)Cl] \cdot 2H_2O$**

№	Испытуемый препарат	Всхожесть по дням, в % $x - S_x$				
		Конц. %	3 – й $x - S_x$	5 – й $x - S_x$	7 – й $x - S_x$	8 – й $x - S_x$
1	2	3	4	5	6	7
<b>П ш е н и ц а</b>						
1	Вода (контроль)	-	43,7±1,8	55,7±5,9	65,9±6,2	67,2±3,8
2	Гиббереллин (ГБ)	0,001	71,6±1,5	72,8±4,3	96,1±2,5	96,7±4,7
3	Гиббереллин (ГБ)	0,01	68,9±4,5	73,4±2,7	93,6±1,8	93,7±2,5
4	Гиббереллин (ГБ)	0,1	61,3±6,4	55,2±1,8	58,9±4,2	61,7±3,3

5	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	69,8±5,9	72,1±6,2	87,2±4,5	95,3±1,7
6	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	48,2±2,3	52,3±1,6	66,7±1,9	67,0±2,7
7	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	43,8±1,6	47,5±1,4	47,9±1,2	48,0±2,8
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	76,7±2,8	79,5±2,1	85,8±9,3	86,1±2,6
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	88,2±3,9	91,2±3,1	95,1±1,8	98,9±1,4
1	2	3	4	5	6	7
10	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	76,0±3,3	75,9±1,5	78,7±1,6	78,3±2,2
<b>Г о р о х</b>						
1	Вода (контроль)	-	64,1±6,4	87,9±2,7	93,0±1,7	94,3±2,2
2	Гиббереллин (ГБ)	0,001	70,8±1,6	72,6±3,5	95,6±2,8	97,1±4,4
3	Гиббереллин (ГБ)	0,01	68,7±4,4	70,8±2,7	92,9±2,1	93,0±2,8
4	Гиббереллин (ГБ)	0,1	57,3±6,2	59,1±1,3	62,8±4,4	63,1±4,2
5	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	86,8±4,2	88,0±4,8	91,3±2,4	91,5±2,4
6	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	91,7±2,5	93,0±2,4	96,1±1,6	96,5±1,5
7	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	96,0±2,5	96,3±2,4	95,0±2,7	95,3±5,6
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	86,8±2,8	89,3±4,2	98,9±1,8	99,1±1,8
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	89,9±1,5	94,3±3,7	96,8±1,4	96,8±1,6
10	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	90,7±6,3	91,1±4,3	91,4±1,6	92,0±4,7
<b>М а ш</b>						
1	Вода (контроль)	-	64,7±6,5	73,4±1,8	78,4±2,5	88,9±3,7
2	Гиббереллин (ГБ)	0,001	82,3±4,2	75,8±2,4	97,9±5,6	98,3±4,5
3	Гиббереллин (ГБ)	0,01	75,9±6,2	78,3±4,7	84,0±1,7	88,3±1,6
4	Гиббереллин (ГБ)	0,1	72,0±4,8	75,1±1,3	75,6±2,8	76,3±1,4
5	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	87,0±4,3	88,0±4,2	90,5±2,5	90,5±1,3
6	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	95,7±2,3	95,7±2,6	96,4±1,6	96,6±1,1
7	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	87,9±2,9	91,3±1,7	96,9±1,4	97,0±9,5
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	86,3±1,4	89,1±2,6	92,9±2,3	93,5±6,7
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	95,6±2,4	96,0±2,2	96,2±1,5	96,7±1,2
10	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	86,2±2,5	94,5±4,5	92,3±2,6	92,8±2,4

**Таблица 5**  
**Интенсивность роста и развития проростков семян пшеницы,**  
**гороха и маша под влиянием комплексов молибдена (V) с**  
**[MoOL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cl]·2H<sub>2</sub>O**

№	Соединение	Конц. %	Длина, мм		Кол-во боковых корней x±Sx
			Стебля x±Sx	Корня x±Sx	
1	2	3	4	5	6
<b>П ш е н и ц а</b>					
1	Контроль (вода)		10,3±0,2	6,9±0,1	3,0±0,1
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	11,5±0,3	8,8±0,5	4,0±0,3
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	8,9±0,1	5,3±0,7	2,5±0,3
3	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	6,0±0,3	4,4±0,5	1,7±0,5
4	1-мет-2-МИ	0,001	11,5±0,5	8,0±0,3	4,1±0,3

5	1-met-2-МИ	0,01	8,9±0,1	2,2±0,3	3,8±0,3
6	1-met-2-МИ	0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	2,5±0,1
7	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	11,5±0,3	8,8±0,5	4,0±0,3
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	9,1±0,1	5,7±0,5	2,5±0,3
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	6,1±0,3	4,7±0,4	1,7±0,5
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Г о р о х</b>					
1	Контроль (вода)		10,2±0,4	6,5±0,5	2,9±0,2
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	10,1±0,5	6,2±0,4	4,5±0,2
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	10,1±0,3	5,9±0,4	4,0±0,3
3	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	8,1±0,1	3,2±0,3	3,4±0,1
4	1-met-2-МИ	0,001	10,9±0,2	9,6±0,4	3,5±0,2
5	1-met-2-МИ	0,01	11,2±0,5	9,6±0,1	4,2±0,1
6	1-met-2-МИ	0,1	6,5±0,6	4,5±0,3	3,4±0,2
7	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	5,6±0,1	3,3±0,3	3,9±0,1
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	4,9±0,2	3,3±0,4	2,6±0,4
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	2,2±0,4	2,6±0,1	2,8±0,3
<b>М а ш</b>					
1	Контроль (вода)		9,9±0,1	6,5±0,5	2,8±0,2
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,001	10,1±0,5	6,2±0,4	4,5±0,2
2	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	10,1±0,3	5,9±0,4	4,0±0,3
3	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,1	8,1±0,1	3,2±0,3	3,4±0,1
4	1-met-2-МИ	0,001	10,7±0,3	9,4±0,2	3,6±0,2
5	1-met-2-МИ	0,01	11,2±0,5	9,6±0,1	4,2±0,1
6	1-met-2-МИ	0,1	6,5±0,6	4,5±0,3	3,4±0,2
7	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,001	14,0±0,3	11,4±0,5	4,0±0,1
8	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,01	14,4±0,2	10,6±0,1	3,6±0,3
9	[MoOL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )Cl]·2H <sub>2</sub> O	0,1	6,8±0,3	5,5±0,1	3,4±0,2

Показано, что под влиянием 0,1 %-ного раствора комплексного соединения [MoOL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Г]·2H<sub>2</sub>O наблюдается положительный эффект на рост стебля и длины корня бобовых растений. В интервале концентраций 0,001-0,1 % комплексное соединение способствует увеличению количества боковых корней пшеницы, маша и гороха по сравнению с водой, ГБ и ГМК.

Из данных табл. 5 видно, что на восьмые сутки проведения опытов, в наибольшей степени на длину стебля, как пшеницы, так и гороха оказывает влияние комплексное соединение [MoOL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cl]·H<sub>2</sub>O с концентрацией 0,001%. При этом, длина стебля семян пшеницы, гороха и маша обработанных раствором комплекса, оказались в пределах (9,5÷11,9±0,5)см. Испытание биологической активности бромидного аналога состава [MoOL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Br]·H<sub>2</sub>O с концентрацией: 0,001, 0,01 и 0,1 % показало, что 0,1% раствор исследуемого соединения проявляет слабую ингибирующую активность на всхожесть и энергию прорастания семян пшеницы, гороха и маша по

сравнению с контролем (вода, ГМК). В целом, при высоких концентрациях, эффект действия комплексов общего состава  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Г}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  находится на уровне влияния известного ингибитора – гидразида малеиновой кислоты. Показано, что при концентрации 0,001 % стимулирующая активность бромидного соединения состава  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  на 2-4% выше, по сравнению с хлоридным аналогом.

Испытание биологической активности  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ , где L- 1-метил-2-меркаптоимидазол, также проводили на семенах пшеницы, гороха и маша с использованием тех же концентраций, что и для моноядерных комплексов. В качестве контроля также были использованы вода, ГМК и ГБ в соответствующих концентрациях. Проведенные опыты показали, что координационное соединение состава:  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  в пределах концентраций от 0,01 до 0,1 % проявляет сильную стимулирующую активность на всхожесть и энергию прорастания семян пшеницы, маша и гороха, по сравнению с контролем (вода, ГМК). При указанных концентрациях стимулирующий эффект комплексного соединения молибдена (V), по сравнению с его влиянием при концентрации 0,001 намного сильнее. При этом среднеарифметические значения проросших семян пшеницы, гороха и маша, составляют 87,7-93,3 и 91,1-99,5% соответственно. Обнаружено, что при концентрации 0,1% и выше, координационное соединение  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  оказывают слабый ингибирующий эффект на рост и развитие проростков, стебля и корневой части пшеницы, маша и гороха. Обнаружено, что при концентрации 0,1% и выше, испытуемое координационное соединение оказывает слабый ингибирующий эффект на рост и развитие проростков, стебля пшеницы, маша и гороха.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что карбоксилатные моноядерные и биядерные координационные соединения молибдена (V) проявляют стимулирующее влияние на энергию прорастания и интенсивность развития семян некоторых сельскохозяйственных растений. При этом показано, что стимулирующий эффект координационных соединений составов  $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Г}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  при концентрациях 0,1 и 0,01% существенно больше, по сравнению с их концентрацией равной 0,001%.

### Выводы

1. Разработаны оптимальные условия синтеза 41 моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащих различные ацидолиганды, 38 из которых получены впервые. Предложены методики получения координационных соединений молибдена (V) с органическими лигандами в нейтральной среде и в средах галогеноводородных кислот разной концентрации.

2. Установлены соответствующие закономерности по влиянию характера ионной среды на состав образующихся координационных соединений молибдена (V) с гетероциклическим органическим лигандом. Показано, что в нейтральной среде молибден(V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом образует биядерные координационные соединения, содержащие мостиковый фрагмент  $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ . В средах 3-4 моль/л НГ преимущественно образуются разнолигандные оксокомплексы, содержащие  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$  группы, а в средах 6-7 моль/л НГ, в молибден (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в основном образует моноядерные оксокомплексы.
3. На основании данных ИК-спектров синтезированных координационных соединений, по низкочастотному смещению характеристических полос поглощений 1-метил-2-меркаптоимидазола и ацидолигандов показано, что органический лиганд, роданид- формиат-, ацетат-, пропионат- и галогенидные ионы к молибдену (V) координируются монодентатно, посредством донорных атомов азота, серы и кислорода соответственно, а оксалат ионы бидентатно, посредством донорных атомов кислорода двух карбоксильных групп.
4. Методом кондуктометрии изучена молярная электрическая проводимость миллимолярных водных и диметилформамидных растворов моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена(V). Установлено, что биядерные соединения, синтезированные в нейтральной среде, относятся к электролитам типа 2:1. Координационные соединения, синтезированные в растворах 6-7 моль/л НГ, проявляют себя как неэлектролиты. Установлено, что среди комплексов, синтезированных в разбавленных растворах галогеноводородных кислот, имеются как соединения неэлектролитного состава, так и электролиты типа 1:1 и 2:1.
5. Изучены реакции замещения координированных лигандов в моноядерных и биядерных координационных соединениях молибдена (V). Показано, что роданидные, оксалатные, формиатные, ацетатные и пропионатные ионы и 1-метил-2-меркаптоимидазол, из состава координационных соединений, могут вытеснять галогенидные, гидроксильные ионы и молекулы воды. Выявлено, что галогенидные ионы и молекулы воды легко замещаются роданидными, оксалатными ионами и карбоксилатными ионами одно- и двухосновных органических кислот. При этом, ни один из указанных лигандов не может замещать координированные молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола как в моноядерных, так и в биядерных координационных соединениях. На основании проведенных исследований, предложен следующий ряд взаимного замещения лигандов:  
 $\text{L} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SCN}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{H}_2\text{O}$ , где, L- Met-2-МИ.
6. Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в

растворах 5-6 моль/л НГ, в зависимости от концентрации лиганда и температуры опыта. Оценены значения реального потенциала этой системы и найдены константы устойчивости образующихся комплексных форм в среде 5-6 моль/л HCl при температурах 298-338K. Определены величины термодинамических функций процесса комплексообразования молибдена (V) и выявлены соответствующие закономерности в их изменении, в зависимости от состава ионной среды и числа присоединенных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола к центральному иону.

7. Проведены биологические испытания более 10 биядерных координационных соединений, на семенах различных сельскохозяйственных растений: пшеницы, маша и гороха. Среди синтезированных координационных соединений молибдена (V) обнаружены вещества, обладающие биологической активностью.

Показано, что стимулирующий эффект действия комплексных соединений молибдена (V) на всхожесть и энергию прорастания семян испытанных сельскохозяйственных растений в 1,3–2,2 раза превосходит влиянию известных регуляторов роста растений, таким как гиббереллин и гидразид малеиновой кислоты. При этом, эффект действия биядерных координационных соединений на всхожесть, интенсивность роста и развития семян пшеницы, гороха и маша в 1,5-2,2 раза больше, по сравнению с действием моноядерных соединений.

***Основное содержание диссертации изложено  
в следующих публикациях:***

1. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Синтез и исследование оксалатных координационных соединений молибдена (V). // Материалы Международной научно-практической конференции. “Валихановские чтения -10”. Республика Казахстан, г. Кокшетау, 2005. т. XI. С. 88 – 89.
2. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Синтез и исследование оксалатных комплексов молибдена (V). // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ, посвященной 60 – летию победы в ВОВ “Во имя мира и счастья на земле”. Душанбе. Сино. 2005. ч. 1. С.68- 69.
3. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Синтез и свойства координационных соединений молибдена (V) с функциональными производными имидазола. // Материалы научно- теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ, посвященной 60 – летию победы в ВОВ “Во имя мира и счастья на земле”. Душанбе. Сино. 2005. ч. 1. С. 69 - 70.
4. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. ИК-спектроскопические исследование оксалато 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V). // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ,

- посвященной 15- й годовщине Независимости РТ “2700- летию города Куляба” и Году арийской цивилизации. Душанбе. Сино. 2006. ч. 1. С. 87-88.
5. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Новые координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом // Материалы Международной конференция “Современная химическая наука и её прикладные аспекты”. Душанбе.: 2006. С. 25-26.
  6. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Реакции замещения лигандов в комплексных соединениях молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы научно –теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ, посвященной “800–летию поэта, великого мыслителя Мавлоно Джалолидини Балхи” и “16-ой годовщине Независимости Республики Таджикистан.” Душанбе.: Сино. 2007. ч. 1. С. 83-84.
  7. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Ацидокомплексы молибдена (V) с 1–метил-2–меркаптоимидазолом. // Доклады АН Республика Таджикистан. 2007. Т.50. № 11–12. С. 852 – 856.
  8. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Оксалато-1-метил-2- меркаптоимидазолные комплексные соединения Mo (V). // Материалы Международной научной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения”. Душанбе.: Сино. 2007. Вып. 5. С. 54–61.
  9. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И., Бобомуродов О.М. Комплексообразование молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 6 моль/л HCl. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ, посвященной “17-ой годовщине Независимости Республики Таджикистан и 1150-летию основоположника Таджикско-персидской литературы А.Рудаки” и ” Году Таджикского языка “Душанбе.: Сино. 2008. ч. 1. С. 63-64.
  10. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Термодинамические характеристики комплексов молибдена (V) с 1-метил–2– меркаптоимидазолом. // Материалы Международной конференции “Наука и современное образование, проблемы и перспективы”, посвященной 60 - летию ТГНУ. Душанбе. 2008. С. 145 – 148.
  11. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И., Худоёров Д.Н. Синтез и свойства роданидо-оксалатных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы республиканской научно- практической конференции “Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии”. Душанбе. 2009. С. 23 – 24.
  12. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И., Худоёров Д.Н. Биядерные 1-метил-2–меркаптоимидазолные комплексы молибдена (V) с одноосновными карбоновыми кислотами. //Материалы Международной научной конференции “Координационные соединения и

- аспекты их применения”, посвященной 50- летию химического факультета. Душанбе.: Сино. 2009. С. 21 – 22.
13. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И., Худоёров Д.Н. Синтез и исследование биядерных 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V), содержащие оксалат- и тартрат ионы. // Материалы Международной научной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения”, посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе.: Сино. 2009. С. 37-38.
  14. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Биядерные разнолигандные координационные соединения молибдена (V) с 1–метил-2–меркаптоимидазольом. // Доклады АН Республика Таджикистан. 2010. Т.53. № 3. С. 196-201.
  15. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И., Худоёров Д.Н. Синтез и исследование оксалато-роданидных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. //Материалы научно- теоретической конференции профессорско–преподавательского состава и студентов, посвященной «18-ой годовщине Независимости Республики Таджикистан» и «Году памяти Имама Аъзама». Душанбе.: Сино. 2010. С. 27-28.
  16. Абдулхаева М.И., Азизкулова О.А., Худоёров Д.Н. Синтез и исследование биядерных 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V) с некоторыми карбоксилатными лигандами. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной “Году образования и технических знаний”. Душанбе.: Сино. 2010. С. 77-78
  17. Абдулхаева М.И., Азизкулова О.А., Худоёров Д.Н. Синтез моноядерных координационных соединений молибдена (V) в среде 6-7 моль/л НГ. //Материалы Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А. А.. Душанбе.: Сино. 2011. С. 86-88.
  18. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. Получение и исследование биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в нейтральной среде.//Материалы Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А. А.. Душанбе.: Сино. 2011 . С. 75-76.
  19. Азизкулова О.А., Бадалов А.Б., Абдулхаева М.И., Хаитов Р.Х. Исследование термических превращений координационных соединений молибдена (V) методом тензиметрии. // Материалы Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию члена кор-

респондента АН РТ, доктора химических наук, профессора  
Аминджанова А. А.. Душанбе.: Сино. 2011. С.77-78.

**Разрешено к печати 15. 06. 2011 г. Подписано в печать  
..... 2011. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.  
Гарнитура литературная. Печать офсетная. Заказ №25.  
Усл. Печ. 1,5. Тираж 100 экз.**

---

**Отпечатано в типографии ТНУ г. Душанбе, ул. Лахути 2.**