

На правах рукописи

БОБОВА БАРФИ ТОИРОВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА (II) С ПАРААМИНОБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТОЙ И АЦЕТАЗОЛАМИДОМ**

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 – 2012

**Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Таджикского национального университета**

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Азизкулова Она Азизкуловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, академик АН
Республики Таджикистан, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

кандидат химических наук, доцент
Рачабов Умарали Рачабович

Ведущая организация: Таджикский технический университет
им. М. Осими кафедра общей и
неорганической химии

Защита состоится 16 мая 2012 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Ники-
тина 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 “16 ” апреля 2012 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Цинк и его соединения, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, нашли широкое применение в различных областях промышленности и народного хозяйства. Однако координационные соединения этого металла с лигандами, содержащими в своем составе несколько донорных атомов, на сегодняшний день остаются практически малоизученными. Имеющиеся в литературе сведения о составе и строении координационных соединений цинка (II) с полидентатными лигандами немногочисленны, что не позволяет установить определенную закономерность в изменении их физико-химических свойств в зависимости от природы лигандов. Среди полидентатных органических лигандов для химии координационных соединений цинка (II) особый интерес представляют парааминобензойная, фталевая кислоты и ацетазоламид. Это связано с наличием в их составе нескольких донорных атомов и широким их применением в медицинской практике, в качестве лекарственных препаратов и промышленности.

В литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом. Отсутствуют сведения о термической устойчивости координационных соединений цинка (II) с азот-, серу-, галоген- и кислородсодержащими лигандами.

В этой связи, разработка оптимальных условий синтеза координационных соединений цинка (II) с использованием органических лигандов и исследование их состава и свойств является актуальной задачей, позволяющей развивать представление о природе химической связи в результате координации лигандов к центральному иону и процессов взаимного замещения лигандов, а также термической устойчивости синтезированных соединений.

Цель диссертационной работы синтез координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой, ацетазоламидом и исследование их физико-химических свойств. В связи с этим в диссертационной работе решены следующие задачи: разработаны методики синтеза координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом; определен их химический состав; исследовано влияние донорных органических растворителей (ДМФА) на состав синтезированных соединений; изучен процесс замещения координированных лигандов в комплексах цинка (II); проведены термогравиметрические и рентгенофазовые анализы; проведен поиск практических аспектов применения синтезированных координационных соединений.

Основные положения выносимые на защиту:

- разработаны методики синтеза новых координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами, ацетазоламидом, содержащие различные ацидолиганды и предложенных механизмы их образования;
- результаты химического анализа, ИК-спектроскопических, кондуктометрических, термогравиметрических и рентгенофазовых исследований;
- исследованы процессы взаимного замещения лигандов в синтезированных координационных соединениях;
- результаты термогравиметрических исследований координационных соединений цинка с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом;

- данные по влиянию координационных соединений цинка (II) на всхожесть и энергию прорастания семян некоторых сельскохозяйственных культур.

Научная новизна работы: разработаны оптимальные условия синтеза 32 новых координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом, содержащие наряду с координированными органическими лигандами, хлорид-, бромид-, роданид-, оксалат -, фталат -, сульфатные ионы и молекулы воды. Состав и строение синтезированных соединений установлены на основании данных различных независимых методов физико-химического анализа. Исследованием процесса взаимодействия координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом в среде донорных органических растворителей (ДМФА, ДМСО, Р_у) показано, что молекулы растворителей из внутренней сферы комплексов вытесняют лишь координированные молекулы воды или галогенид - ионы.

Исследована биологическая активность некоторых синтезированных соединений

Практическая значимость работы:

- полученные в работе результаты могут быть использованы для целенаправленного синтеза новых координационных соединений других d-переходных металлов, с органическими азот- и серосодержащими гетероциклическими и другими лигандами.

- синтезированные координационные соединения могут найти применение в качестве стимуляторов энергии прорастания, роста и развития семян некоторых сельскохозяйственных культур, в медицине- в качестве лекарственных препаратов против микробов (стафилококков, гонококков, менингококков и микробов, вызывающих дизентерию) и бактерицидов.

- 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 литературы по теме диссертации, определении путей и методов решения поставленных задач, выполнении и обработке большинства 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 г.); Международной конференции “Современная химическая наука и её прикладные аспекты” (25-27 октября, Душанбе, 2006 г); Международной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения” (Душанбе, 2007 г); Международной конференции “Наука и современное образование, проблемы и перспективы”, посвященной 60-летию ТНУ (24-25 октября, Душанбе, 2009г); Республиканской научно-практической конференции “Современные проблемы химии и химической технологии и металлургии”, (Душанбе, 2009г); Международной научной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения, посвященной 50-летию химического факуль-

тета” (30-31 октября, Душанбе, 2009 г); Республиканской научной конференции: “Проблемы современной координационной химии”, посвященной 60-летию члена - корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А. А. (13-14 января, Душанбе, 2011 г); Республиканской научно - практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70 - летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой О.А. (24 декабря, Душанбе, 2011 г); Республиканской конференции “Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства”, посвященной памяти доктора химических наук, профессора Юсупова З.Н. (26 -27 декабря, Душанбе, 2011 г);

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 6 статьях и 13 тезисах докладов, в том числе в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 151 странице компьютерного набора и состоит из введения, 4 глав и выводов; включает 29 таблиц, иллюстрирована 23 рисунками, список литературы состоит из 128 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 цинка (II) с азотсодержащими и серосодержащими органическими лигандами, оксалатных координационных соединениях цинка (II) и некоторых d-переходных металлов. Проанализированы исследования, посвященные изучению свойств координационных соединений цинка (II), содержащие различные ацидолиганды. Рассмотрены некоторые практические аспекты использования координационных соединений цинка(II) и др. d-переходных металлов, свойства и область применения использованных лигандов. На основе литературного обзора сделано соответствующее заключение и обоснован выбор и задачи исследования.

Во второй главе приводятся методики синтеза и исследования новых разнолигандных координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом в нейтральной среде.

Третья глава посвящена физико-химическому исследованию синтезированных разнолигандных координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной и фталевой кислотами, а также с ацетазоламидом методами химического элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазовым анализом, кондуктометрии и термогравиметрии. На основании обобщения данных химического элементного анализа и различных физико-химических методов исследования предложены возможные механизмы реакции образования координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом. На основе данных ИК-спектров синтезированных соединений установлены возможные способы координации к цинку (II) парааминобензойной кислоты, ацетазоламида, сульфат-, галогенид, роданид-, оксалат- и фталатных ионов. Изучением процесса термоллиза синтезированных соединений цинка (II) по-

казан характер термических превращений. Установлено, что на первой стадии термопревращения происходит удаление молекул воды, находящихся во внутренней и внешней сфере комплексов. Дальнейшее нагревание комплексов в изотермических условиях приводит к последовательному вскрытию комплексов, разложению органических лигандов с образованием различных газообразных веществ.

В четвертой главе представлены результаты физико-химических исследований реакционной способности синтезированных координационных соединений цинка (II). Показано, что роданидные ионы частично или полностью замещают галогенидные ионы, оксалатные-, как галогенидные, так и роданидные, а органический лиганд- п-АБК, Ats, Ftk молекулы воды и галогенидные ионы во внутренней сфере комплексов.

Также представлены результаты опытов по исследованию влияния координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста и развития семян пшеницы, маша и гороха.

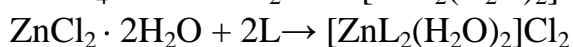
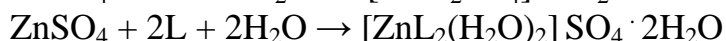
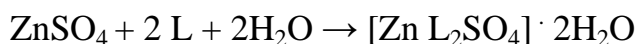
2.1. Методика эксперимента и используемое оборудование

Идентификацию всех синтезированных координационных соединений цинка (II) проводили на основании данных химического элементного анализа и различных инструментальных физико-химических методов. ИК-спектры координационных соединений в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе "Spectrum IR - 75" в вазелине и в виде таблеток с KBr. Молярную и эквивалентную электрическую проводимость растворов координационных соединений измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р – 5021 при частоте $1 \cdot 10^4$ Гц. Плотность синтезированных комплексов определяли пикнометрическим методом. Навески анализируемых комплексов во всех опытах составляли 98-100 мг и были предварительно просеяны таким образом, что размер отдельных частиц используемой фракции составлял 60-90 мкм. Порошковые рентгенограммы снимали на дифрактометрах "ДРОН – 2" с использованием отфильтрованного (фильтр –Ni) CuK_α . Для изучения устойчивости синтезированных координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой и ацетазоламидов, содержащих различные ацидолиганды, были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе марки Q-1500 Д системы "Паулик- Паулик – Эрдей", производства ВНР при скорости подъема температуры 280 К/мин. При этом навески комплексов во всех опытах составляли 0,095-0,105 г. Физиологическая активность комплексов цинка (II) испытывалась на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста семян пшеницы сорта «Киргизская-100», хлопчатника и маша. Все расчеты, выполненные в работе, проведены с использованием компьютера «Pentium-4».

2.2. Образование координационных соединений цинка (II) в нейтральной среде

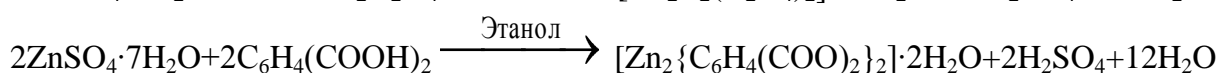
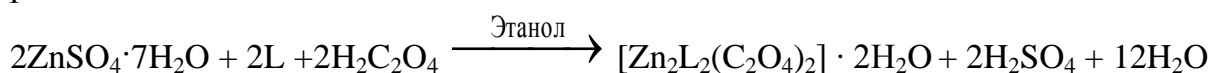
Проведенными исследованиями установлено, что при непосредственном взаимодействии перекристаллизованных исходных соединений: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnBr_2 с парааминобензойной (L), фталевой (L^1) кислотами и ацетазоламидом (L^{11}) в водно-этанольной среде при соотношении исходных реагентов от 1:1 до 1:4 образуются координационные соединения цинка (II)-белого

цвета. Образование комплексов по данным химического элементного анализа и физико-химических методов исследований можно представить в виде следующих реакций:

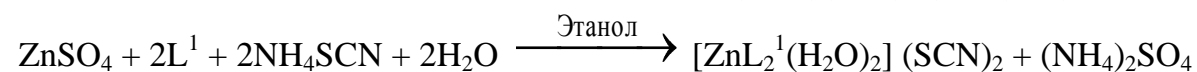
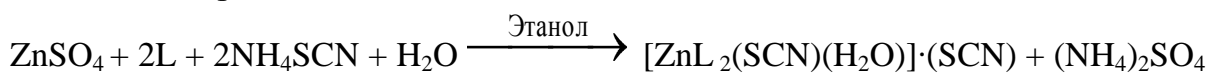


Видно, что как при эквимольном соотношении исходных реагентов, так и при их соотношении равном 1:4, образуются соединения электролитного типа 1:2. При этом, в результате взаимодействия органического лиганда с исходным соединением образование новых координационных соединений происходит в результате последовательного замещения внутрисферных молекул воды, находящихся в внутренней сфере комплексов молекулы, лигандами.

В водно-этанольной среде могут образовываться соединения электролитного и неэлектролитного состава, содержащие наряду с оксогруппой, молекулы воды, фталатные, оксалатные, сульфатные и галогенидные ионы, согласно общих реакций:



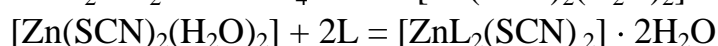
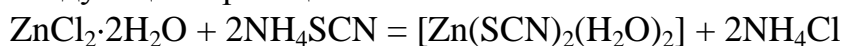
Установлено, что при взаимодействии исходных соединений с роданидом аммония преимущественно образуются роданидсодержащие координационные соединения, по реакциям:



2.3. Исследование реакционной способности синтезированных координационных соединений цинка (II)

Изучение процесса взаимного замещения координированных лигандов было проведено с использованием моноядерных координационных соединений составов: $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ где, L - парааминобензойная кислота.

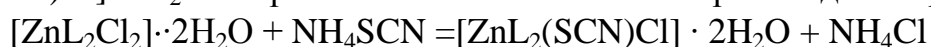
Проведенные исследования показали, что индивидуальные комплексы в среде этанола образуются при условии, если в начале к раствору $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnBr_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ прибавлять рассчитанные количества роданида аммония, а затем соответствующий органический лиганд. При таком последовательном добавлении исходных реагентов в начале образуются галогенидно-роданидные или сульфато-роданидные соединения, которые затем легко вступают в реакцию с органическими лигандами. Так, например, процесс образования смешанного роданидного комплекса цинка (II) с парааминобензойной и фталевой кислотами можно описать следующими реакциями:



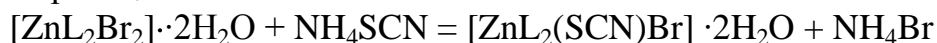
Для дальнейших исследований нами был воспроизведен синтез этих со-

единений, при непосредственном взаимодействии реагирующих компонентов и были получены достоверные результаты. Изучение ИК спектров, полученных по указанным реакциям комплексов цинка (II), показало, что в спектрах полученных соединений наряду с сохранением основных полос поглощений бензольного кольца и аминогруппы, дополнительно проявляются $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ роданогруппы при 2056 - 2045 см^{-1} в спектрах координационных соединений. При этом полоса $\nu(\text{Zn} - \text{O})$ связи со средней интенсивностью проявляется при 540-610 см^{-1} . Выявление изменения в характере спектров свидетельствует о наличии координационной связи между ионами цинка (II) и молекулами воды в полученных координационных соединениях.

Полученные экспериментальные данные показали, что если к насыщенному раствору роданида аммония постепенно прибавлять рассчитанное количество $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то образуется роданидсодержащий комплекс состава $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образование этого комплекса происходит по реакции:



По аналогичной методике в среде этанола при соотношении $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{SCN}$ 1:2:2 было синтезировано соединение состава $[\text{ZnL}_2(\text{SCNBr})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с реакцией:

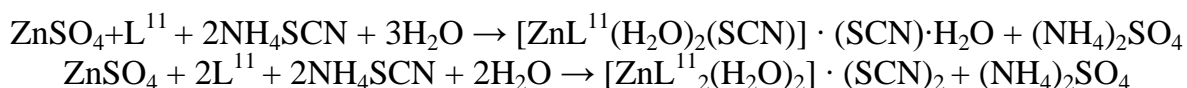


Данные химического элементного анализа показывают, что в этом случае происходит мгновенное замещение одного внутрисферного бромидного иона роданидными, что объясняется лабильностью бромидных лигандов по сравнению с хлоридными. ИК- спектроскопические исследования показывают, что в составе образующихся новых соединений отсутствуют гидроксильные ионы. Следовательно при таком последовательном прибавлении исходных реагентов предположительно процессы замещения координированных лигандов преобладают над возможными гидролитическими процессами.

Для ацетазоламидно - роданидных комплексов цинка (II) наблюдается несколько иная картина. Проведенные опыты показали, что для сульфатных, хлоридных и бромидных комплексов цинка (II) наиболее оптимальным оказалось проведение синтезов при соотношении $\text{Zn}:\text{SCN}^-\text{:L}^1=1:1:2$ и $1:2:2$.

Изучением ИК спектров исходных соединений и полученных в твердом виде координационных соединений установлен характер координационной связи между роданид ионами, молекулами ацетазоламида и ионом цинка(II). По низкочастотному смещению полос поглощений аминной $\gamma(3235\text{см}^{-1})$ и роданидной $\gamma(2068\text{см}^{-1})$ групп лигандов выявлено, что молекула ацетазоламида в роданидсодержащих соединениях координируется к центральному иону посредством донорного атома азота амидной группы, а роданид ионы через атом серы. Кроме того, установлено, что проведение синтеза в водно-этанольной среде в зависимости от порядка последовательного прибавления реагирующих компонентов, способствует образованию смещанных координационных соединений составов: $[\text{ZnL}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})](\text{SCN})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{SCN})_2$ и $[\text{ZnL}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})]\Gamma$ где, L^{II} – ацетазоламид, Γ – Cl, Br.

На основании проведенных физико – химических исследований образование роданидо-ацетазоламидных координационных соединений цинка (II) можно описать следующими реакциями:



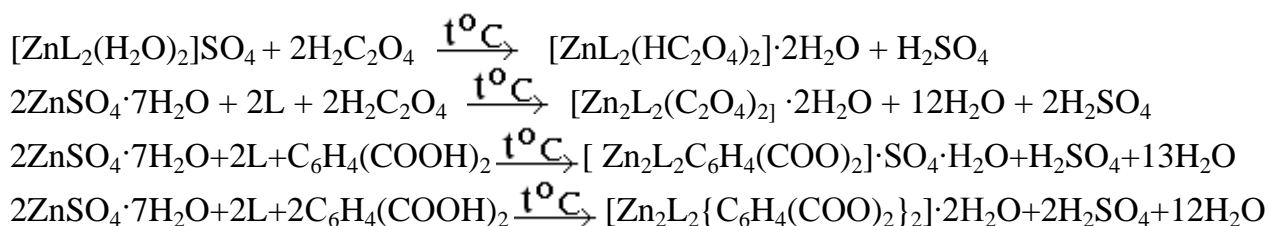
Установлено, что образование роданидных соединений протекает последовательно. На первом этапе при соотношении $\text{Zn}:\text{SCN}:\text{L}^1=1:1:2$ и $1:2:2$ происходит замещение сульфат ионов роданидными во внутренней сфере. Далее, при избыточном количестве роданида аммония сульфат ионы полностью замещаются роданидными. Показано, что на состав образующихся роданидно – ацетазоламидных координационных соединений существенное влияние оказывают соотношения исходных реагентов и порядок прибавления реагирующих компонентов.

В результате проведенных исследований выявлено, что при взаимодействии $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с роданидом аммония в присутствии парааминобензойной или фталевой кислоты образуются следующие координационные соединения: $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ZnL}_2(\text{SCN}) \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{SCN}$, $[\text{ZnL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; где, L, L¹ – парааминобензойная и фталевая кислоты.

Координационные соединения, содержащие оксалат – и фталат ионы были синтезированы следующим образом: для получения оксалат- и фталатсодержащих комплексов в качестве исходного соединения нами были использованы соединения следующих составов: $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ZnL}_2\Gamma_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Новые координационные соединения были получены при мольном соотношении $[\text{ZnL}_2\Gamma_2] \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$ и $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 = 1:1$ и $1:2$.

К раствору щавелевой или фталевой кислоты постепенно прибавляли рассчитанные количества исходного комплекса и при слабом нагревании интенсивно перемешивали в течение 2-2,5 часов. Раствор отстаивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром и сушили до постоянной массы. Состав выделенных соединений устанавливали химическим анализом.

Показано, что образование координационных соединений происходит в соответствии со следующими реакциями:



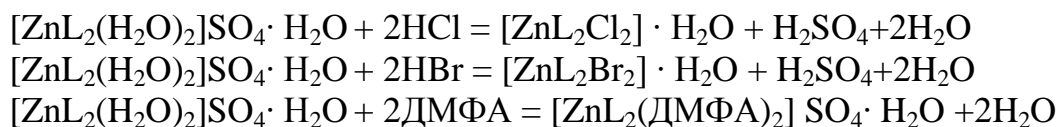
Установлено, что в спектрах, как галогенидных, сульфатных, роданидных оксалатных, так и фталатных соединений цинка (II) наблюдаются определённые изменения в характере полос поглощений функциональных NH_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ и SCN^- групп лигандов. Характеристические полосы поглощения соответствующих функциональных групп лигандов смещены как в низкочастотную, так и в высокочастотную область спектра. При этом полосы поглощения валентных колебаний $\gamma(\text{NH}_2)$ молекулы пара-аминобензойной кислоты проявляются в области $3250 - 3345 \text{ см}^{-1}$, а полосы, относящиеся к деформационным колебаниям аминогруппы при 1610 см^{-1} , которые накладываются на полосы поглощений деформационных колебаний молекул воды и появляются дуплетом в области $1680-1705 \text{ см}^{-1}$. Поло-

сы, относящиеся к $\nu(\text{C-O})$ и $\nu(\text{C=O})$ в спектрах координационных соединений составов: $[\text{ZnL}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со средней интенсивностью проявляются при 1405 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1630 см^{-1} , 1710 см^{-1} соответственно, а в спектрах координационного соединения состава $[\text{ZnL}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, со средней интенсивностью проявляются при 1410 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1550 см^{-1} , 1630 см^{-1} . В спектрах комплекса $[\text{Zn}_2\text{L}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полосы $\nu(\text{C-O})$ и $\nu(\text{C=O})$ проявляются при 460 см^{-1} , 1400 см^{-1} , 1630 см^{-1} соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что п-АБК в координационных соединениях, полученных путем замещения внутрисферных ацидолигандов на фталат – ионы, также к цинку (II) координируются как монодентатно через донорные атомы азота аминогруппы, так и бидентатно - мостиковым способом в биядерных соединениях. При этом оксалат⁻ и фталат ионы бидентатно через донорные атомы кислорода двух карбоксильных групп.

При исследовании процесса взаимодействия минеральных кислот и ДМФА на ряд координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой и ацетазоламидом нами установлено, что как минеральные кислоты, так и диметилформамид легко замещают внутрисферные молекулы воды, но не могут замещать координированные органические лиганды.

В качестве примера приведены процессы замещения внутрисферных молекул воды хлороводородной, бромоводородной кислотами и диметилформамидом.



Изучение процесса замещения координированных лигандов в моноядерных и биядерных координационных соединениях цинка (II) с ацетазоламидом, парааминобензойной и фталевой кислотами позволило получить ряд новых соединений, ранее неизвестных в литературе.

Таким образом, на основании проведенных систематических исследований установлена определенная закономерность в процессах замещения внутрисферных органических и ацидолигандов в координационных соединениях цинка(II). Проведенными исследованиями установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов в координационных соединениях цинка (II): $\text{L} > \text{SCN}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2 > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{H}_2\text{O}$ где, L- парааминобензойная кислота или ацетазоламид.

2.4. ИК спектроскопическое исследование координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом

Изучение ИК - спектров парааминобензойной кислоты и синтезированных координационных соединений цинка (II) показывает, что в спектре исходного лиганда проявляются средние и интенсивные полосы поглощения при 510 см^{-1} , 560 см^{-1} , 620 см^{-1} , 680 см^{-1} , 710 см^{-1} , 775 см^{-1} , 850 см^{-1} , 790 см^{-1} , 845 см^{-1} , 970 см^{-1} , 1120 см^{-1} , 1185 см^{-1} , 1290 см^{-1} , 1315 см^{-1} , 1420 см^{-1} , 1605 см^{-1} , 1680 см^{-1} , 2385 см^{-1} , 2600 см^{-1} , 3920 см^{-1} , 3370 см^{-1} , 3775 см^{-1} . Известно, что карбоксильная группа парааминобензойной кислоты в зависимости от ионного состава среды и условия проведения реакции может существовать в орто-, мета или пара положении. Поскольку

синтезы координационных соединений цинка (II), проводились в среде этанола, то можно предполагать, что существование пара- формы парааминобензойной кислоты в составе комплексов является наиболее вероятной. На рис. 1 приведен ИК-спектр некоординированной парааминобензойной кислоты.

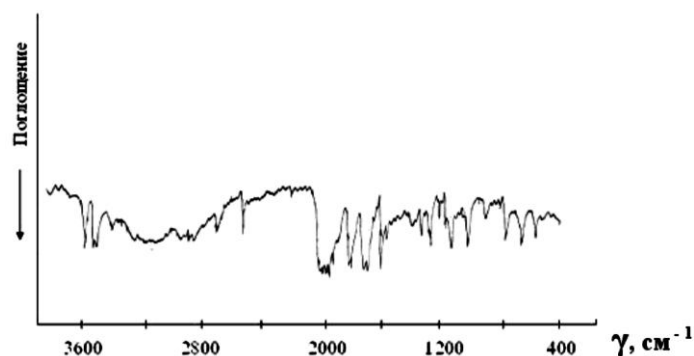


Рис. 1. ИК-спектр парааминобензойной кислоты

Изучение ИК-спектров показало, что в спектрах синтезированных комплексов цинка (II) состава $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полосы поглощения аминогруппы, сульфат- оксалат⁻ и фталат ионов смещены на $30\text{-}45\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область по сравнению со спектрами исходных лигандов. Полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{NH}_2)$ молекулы парааминобензойной кислоты в спектре указанного соединения проявляются с высокой интенсивностью в области $3155, 3250\text{ см}^{-1}$, а сульфат-ионов при $630, 1095$ и 1180 см^{-1} соответственно. Эти изменения в спектрах п-АБК и сульфат - ионов указывают в пользу их координации к цинку (II) посредством донорных атомов азота аминогруппы и двух атомов кислорода сульфат - ионов. Полоса деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектрах как координационных соединений состава $\text{Zn:L}=1:1$, так и для комплексов состава $\text{Zn:L}=1:2$ проявляется при $1610\text{-}1620\text{ см}^{-1}$, что еще раз доказывает координацию п-АБК к цинку (II) посредством атомов азота аминогруппы и наличия молекул воды в составе комплексов.

Анализ ИК - спектров этих комплексов показывает, что характер их спектров в области $480\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ резко отличается друг от друга. При этом в спектрах координационного соединения состава $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных при нагревании реагирующих компонентов полосы соответствующие колебанию $\nu(\text{NH}_2)$, молекулы парааминобензойной кислоты, $\nu(\text{SO}_4)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ проявляются более четко по сравнению со спектрами комплекса состава: $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Полученные экспериментальные данные можно интерпретировать так: вероятно, в спектре соединения состава: $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит наложение полос поглощений валентных и деформационных колебаний координированных молекул воды с полосами поглощений аминогруппы молекулы парааминобензойной кислоты.

На основании данных элементного химического анализа и изучения ИК - спектров установлено, что молекула п-АБК координируется к цинку (II) монодентатно через донорные атомы азота аминогруппы, а сульфат - ионы в комплексах состава $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ через два донорных атома кислорода сульфат ионов.

Так, в спектрах комплексов составов $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ZnL}_2(\text{SCN}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{SCN}$ полосы поглощения аминогруппы п-АБК проявляются в области $3255 - 3250\text{ см}^{-1}$, а полоса поглощения роданид - ионов при $2065\text{-}2070\text{ см}^{-1}$,

что указывает на их координацию к иону цинка (II). На основании данных ИК – спектров показано, что как и в предыдущем соединении парааминобензойная кислота координируется к цинку (II) монодентатно, посредством донорных атомов азота аминной группы, а роданид - ионы также через атом азота.

Изучением ИК - спектров ацетазоламидных координационных соединений общего состава: $[ZnL^{11}(H_2O)SO_4] \cdot 2H_2O$, $[ZnL_2^{11}(H_2O)_2]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[ZnL_2^{11}(H_2O)_2] \cdot (SCN)_2$ и $[ZnL^{11}(H_2O)_2(SCN)](SCN) \cdot H_2O$ где L^{11} – ацетазоламид, установлен характер координации ацетазоламида (L^{11}), роданид- и сульфат ионов к центральному иону. Показано, что молекула ацетазоламида (Ats), роданид, сульфат ионов к цинку (II) координированы монодентатно. По низкочастотному смещению характеристических полос поглощений аминной группы свободного ацетазоламида и их проявлению в области 1570 см^{-1} и 1645 см^{-1} в спектрах синтезированных координационных соединений показано, что ацетазоламид координируется к цинку (II) монодентатно, посредством атома азота функциональной амидной группы. При этом установлено, что роданид-ион координируется через атом серы так, как в области $2050\text{--}2065\text{ см}^{-1}$ проявляются новые интенсивные полосы, которые отсутствуют в спектрах исходного сульфата цинка (II) и ацетазоламида.

Анализ ИК-спектра также показывает, что в координационных соединениях состава $[ZnL_2(H_2O)_2]G_2$, и $[ZnL_2(H_2O)_2G]G$ где, $G - Cl^-, Br^-$ в области валентных и деформационных колебаний карбоксильной группы молекулы п-АБК особых изменений не наблюдается. При этом полосы $\nu(\text{COOH})$, сохраняя свою интенсивность, проявляются в области $584, 962, 1030, 1233\text{ см}^{-1}$. Эти данные позволяют предположить, что парааминобензойная кислота в галогенидных координационных соединениях также к цинку (II) координирована монодентатно.

Изучение ИК- спектров оксалатсодержащих координационных соединений составов: $[ZnL_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ и $[Zn_2L_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ где, L – парааминобензойная кислота показывает, что в области $1620, 3200\text{--}3450, 3274\text{--}3087\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям $\nu(NH_2)$ и $\nu(COOH)$ группы парааминобензойной кислоты и оксалат- иона, которых смещены в низкочастотную область по сравнению с исходными лигандами. По проявлению в области $1430\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ полос поглощений $\nu(C-O)$, $\nu(C=O)$ карбоксильных групп и на основании данных элементного химического анализа установлено, что в однозамещенном комплексе состава $[ZnL_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ две молекулы щавелевой кислоты координированы монодентатно. В двухзамещенном биядерном комплексе состава: $[Zn_2L_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ два оксалат-иона к цинку (II) координируются бидентатно, посредством двух атомов кислорода карбоксильной группы.

Показано, что парааминобензойная кислота к цинку (II) координируется монодентатно посредством донорных атомов азота аминной группы, а оксалат-ионы координируются бидентатно посредством донорных атомов кислорода двух карбоксильных групп.

На рис.2 приведены ИК- спектры координационного соединения цинка с п-АБК, содержащие фталат- ионы.

В спектрах биядерного парааминобензойного координационного соединения состава $Zn_2L_2\{C_6H_4(COO)_2\}_2 \cdot 2H_2O$ содержащего координированные фталат-ионы, со средней интенсивностью проявляются полосы при 1410 см^{-1} , 1450 см^{-1} ,

1555 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молекулы парааминобензойной кислоты к цинку (II) координируются в биядерном координационном соединении бидентатно-мостиковым способом, посредством донорных атомов азота аминогруппы и одного из атомов кислорода карбоксильной группы, а фталат⁻ - ион бидентатно, через атомы кислорода двух симметрично расположенных карбоксильных групп.

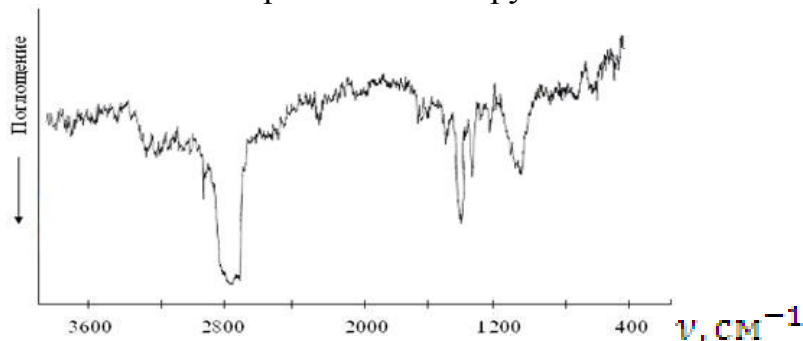


Рис. 2. ИК-спектр $[\text{Zn}_2\text{L}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Полосы, относящиеся к $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$, карбоксильной группы фталевой кислоты в спектрах координационного соединения состава $[\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со средней интенсивностью проявляются при 1405 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} соответственно. Изменения в характере спектров синтезированных комплексов свидетельствуют о том, что фталевая кислота к цинку (II) координируется бидентатно, посредством атомов кислорода, двух карбоксильных групп.

2.5. Изучение концентрационной зависимости молярной электрической проводимости координационных соединений цинка (II)

Была исследована концентрационная и температурная зависимость молярной и эквивалентной электрической проводимости водных и диметилформамидных растворов координационных соединений цинка (II).

Показано, что значение молярной электрической проводимости (μ) для изученных координационных соединений возрастает от времени, что можно объяснить их частичной диссоциацией и замещением внутрисферных ионов молекулами растворителя. Показано, что значения молярной электрической проводимости диметилформамидных и водных растворов координационных соединений составов: $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot \text{SCN}$, где L- парааминобензойная кислота, соответствуют электролитам типа 1:1, а комплексы составов: $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ZnL}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относятся к соединениям неэлектролитного состава, так, как значения их молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов лежат в интервале от 18,5 до 23,89 $\text{Om}^{-1} \text{cm}^2 \text{моль}^{-1}$. Значение μ для биядерных комплексов по истечению определенного времени возрастает незначительно, а при разведении растворов как моноядерных, так и биядерных, значения молярной электрической проводимости несколько увеличиваются и становятся близкими к значению μ электролитов 1:1.

Показано, что значения молярной электрической проводимости свежеприготовленных растворов биядерных координационных соединений составов: $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде являются

близкими к соединениям неэлектролитного состава. При этом значения молярной электрической проводимости биядерных соединений в диметилформамиде лежат в интервале 17,1- 27,3 Ом⁻¹см²моль⁻¹. А для комплексов составов: [ZnL₂Cl₂] \cdot 2H₂O , [ZnL₂Br₂] \cdot 2H₂O, где L- парааминобензойная кислота, значения молярной электрической проводимости находятся в интервале 35,51- 42,9 Ом⁻¹см²моль⁻¹, что соответствует соединениям неэлектролитного состава.

Сравнением электропроводности диметилформаимидных и водных растворов координационных соединений цинка (II) составов: [ZnL₂Cl₂] \cdot 2H₂O , [ZnL₂Br₂] \cdot 2H₂O установлено, что в водных растворах вытеснение галогенидных, роданидных оксалатных и фталатных ионов из внутренней сферы комплекса протекает быстрее, чем в диметилформаимидных растворах. Этот факт является вполне объяснимым, поскольку молекулы воды способны более эффективно образовывать координационные связи с центральным атомом, чем молекулы органического растворителя.

Исследованием концентрационной зависимости молярной электрической проводимости комплексов цинка (II) установлено, что при разбавлении как диметилформаимидных, так и водных растворов наблюдается незначительное изменение значения μ , моноядерных и биядерных координационных соединений, что указывает на их устойчивость в соответствующих растворителях. Исследование электрической проводимости координационных соединений цинка (II) составов: [ZnL₂SO₄] \cdot 2H₂O, [ZnL₂(SCN)₂] \cdot 2H₂O, [ZnL₂(C₂O₄)] \cdot 2H₂O, [Zn₂L₂(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O и [ZnL₂C₆H₄(COO)₂] \cdot 2H₂O в ДМФА показало, что эти соединения имеют электрическую проводимость от 14,16 до 28,70 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что большинство из синтезированных моноядерных соединений относятся к неэлектролитам.

В табл. 1 в качестве примера приведены данные кондуктометрических исследований для комплекса состава [Zn₂L₂(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O.

Таблица 1

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой. [Zn₂L₂(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O (μ , Ом⁻¹ см² моль⁻¹)

R, Ом	κ	μ	C	\sqrt{C}	α
21010	$1,8 \cdot 10^{-6}$	18,50	$10 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
22120	$1,7 \cdot 10^{-6}$	21,20	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
24050	$1,6 \cdot 10^{-6}$	22,81	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
25780	$1,5 \cdot 10^{-6}$	24,35	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
27300	$1,4 \cdot 10^{-6}$	25,81	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
28700	$1,3 \cdot 10^{-6}$	27,00	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

Также показано, что значения μ , координационных соединений составов: [ZnL₂SO₄] \cdot 2H₂O, [ZnL₂(SCN)₂] \cdot 2H₂O, [ZnL₂(HC₂O₄)₂] \cdot 2H₂O, [Zn₂L₂(C₂O₄)₂] \cdot 2H₂O и

$[\text{ZnL}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА лежат в интервале от 18,50 до 27,00 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2$ моль⁻¹, что соответствует неэлектролитам.

Изучение молярной электрической проводимости роданидсодержащих координационных соединений общего состава: $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]\text{SCN}$, $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SCN})_2$, $[\text{ZnL}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2]\Gamma$, где L- п-АБК, Ats, Ftk показывает, что среди изученных соединений имеются комплексы электролитного и неэлектролитного состава. При этом значения молярной электропроводности диметилформаидных растворов роданидных координационных соединений составов: $[\text{ZnL}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]\text{SCN}$, $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SCN})_2$, $[\text{ZnL}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2]\Gamma$ лежат в интервале 97-130 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2$ моль⁻¹, а для соединения $[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значения молярной электрической проводимости составляют от 47 до 59,3 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2$ моль⁻¹.

Исследованием концентрационной зависимости молярной электрической проводимости водных и диметилформаидных растворов изученных соединений цинка (II) показано, что их молярная электрическая проводимость находится в обратной зависимости от концентрации всех координационных соединений. Предполагается, что при разбавлении растворов комплексов, молекулы воды или ДМФА, обладающие донорными способностями, входят во внутреннюю сферу комплексов путем вытеснения ацидолигандов, что приводит к увеличению значения молярной электрической проводимости этих соединений.

Кроме того, нами была изучена эквивалентная электрическая проводимость синтезированных соединений по методу Фуосса и Брэя. Согласно этому методу расчет константы диссоциации проводится с использованием формулы

$$K_{\text{дис.}} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

а значения $\text{tg}\alpha$ и α в уравнение $\alpha \cdot 10^{-3} = \text{tg}\alpha \frac{1}{\lambda} + a$ находят графически.

По отрезку на оси ординат находят величину α , по оси абсцисс определяют, $\frac{1}{\lambda_{\infty}}$ а по углу наклона зависимости - $\text{tg}\alpha$. Так как $K_{\text{дис.}}(\lambda_{\infty})^2 = \text{tg}\alpha$, то $K_{\text{дис.}} = \frac{\text{tg}\alpha}{(\lambda_{\infty})^2}$;

Таблица 2

Концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости координационного соединения цинка (II) с парааминобензойной кислотой $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

R Ом	α	λ	C	\sqrt{C}	α	$K_{\text{дис.}} \text{ средний}$
1280	$4,72 \cdot 10^{-3}$	23,50	$10 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$
1099	$4,27 \cdot 10^{-3}$	38,82	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	
9670	$4,03 \cdot 10^{-3}$	58,70	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$14,8 \cdot 10^{-2}$	
8861	$3,54 \cdot 10^{-3}$	75,57	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$18,8 \cdot 10^{-2}$	
9114	$3,02 \cdot 10^{-3}$	103,89	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$25,9 \cdot 10^{-2}$	

Такой способ определения λ_{∞} и $K_{\text{дис.}}$ позволяет изучить эквивалентную электрическую проводимость слабых электролитов в неводных растворах. В качестве примера на рис. 5 приведена зависимость α от $\frac{1}{\lambda}$.

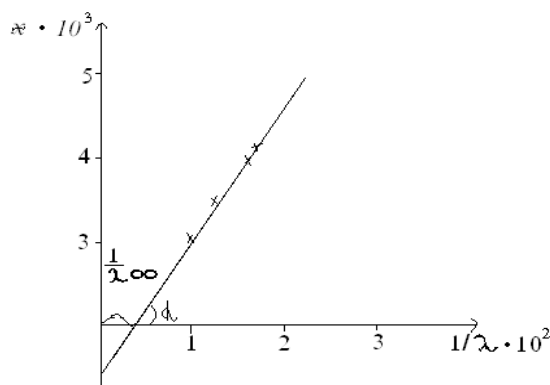


Рис.3. Зависимость $\kappa = f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ комплекса $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от концентрации в среде ДМФА при 25°C
L – парааминобензойная кислота

2.6. Изучение температурной зависимости молярной электрической проводимости координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой. (μ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$)

Исследована температурная зависимость молярной электрической проводимости координационных соединений цинка (II) в интервале температур от 25°C до 65°C .

Показано, что значение μ водного раствора $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 25°C равно $42,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$, который является характерным для соединений неэлектролитного типа. При этом для $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})](\text{SCN})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SCN})_2$, значения μ их водных растворов лежат в интервале от $67,5$ до $149,9 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Показано, что при увеличении температуры от 25°C до 65°C значения μ диметилформамидных растворов этих комплексов увеличивается от $67,6$ до $155 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$, энергия активации меняется скачкообразно, что вероятно, можно объяснить образованием соединений нового состава, содержащих координированные молекулы растворителя.

Координационные соединения общего состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{X}_2$ и $[\text{ZnL}_2\text{X}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где X-Cl⁻, Br⁻, в воде являются электролитами типа 1:1, а в ДМФА и в ацетоне неэлектролитами, поскольку значения их молярной электропроводности лежат в интервале $30,7\text{-}73,4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. При повышении температуры от 25°C до 65°C значения их μ возрастают до $148,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ и становятся близкими к μ электролитам типа 1:2.

В табл. 3 приведены данные температурной зависимости молярной электрической проводимости некоторых синтезированных соединений.

Таблица 3

Температурная зависимость молярной электропроводности координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой (п-АБК)

Для расчета энергии активации молярной электропроводности нами был построен график зависимости $\lg\mu$ от обратной температуры. В качестве примера, на рис.6 представлена зависимость логарифма молярной электрической проводимости координационных соединений $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ от $1/T$, по значению тангенса угла наклона которого была определена энергия активации комплексов цинка (II).

№	Соединение	Растворитель	25 ⁰ С	35 ⁰ С	45 ⁰ С	55 ⁰ С	65 ⁰ С	$E_{\text{акт}}$ Кдж/мол
1	$[\text{ZnL}_2\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	18,6	21,4	27,3	42,8	53,2	19,11
2	$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	52,2	83,3	102,5	128,7	150,3	21,98
3	$[\text{ZnL}_2(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	34,1	37,6	41,3	58,2	66,8	13,85
4	$[\text{ZnL}_2(\text{SCN})\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot \text{SCN}$	ДМФА	26,8	27,5	29,2	38,7	49,7	12,90
5	$[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	133,4	138,2	148,7	152,4	168,6	14,33
6	$[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$	ДМФА	131,5	136,3	142,2	145,4	167,6	14,33
7	$[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	35,51	41,9	61,34	72,11	82,9	17,20
8	$[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	40,5	47,3	56,9	68,2	75,3	12,90
9	$[\text{ZnL}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	ДМФА	65,4	84,3	99,6	118,2	139,5	15,29

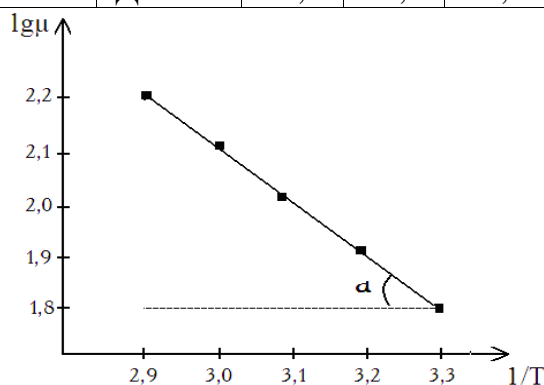


Рис. 4 Молярная электропроводность $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ в зависимости от температуры, L – парааминобензойная кислота

2.7. Твердофазные превращения координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой

Твердофазные превращения координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой были проведены в атмосфере воздуха.

Изучение термических превращений координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой показало, что их характер термического пре-

вращения является довольно сложным и существенно отличается от процесса термического разложения некоординированной парааминобензойной кислоты.

Дериватограмма п-АБК в интервале температур 398-623 К характеризуется эндоэффектами на кривой ДТА при 462 К и 523 К. Первый эндотермический эффект, вероятно, соответствует плавлению органического лиганда. В соответствии с литературными данными молекула п-АБК начинает разлагаться примерно при 403 К и поэтому в интервале 462-523 К происходит его полное разложение. При этом на кривой ДТА максимум экзоэффекта проявляется при 553 К. Кривая TG характеризуется непрерывной убылью массы и самая высокая скорость терморазложения п-АБК наблюдается с максимумом на кривой ДТА при 633К.

Экзоэффект при 553 К вероятно соответствует фазовому переходу в молекуле парааминобензойной кислоты. С другой стороны сильные экзоэффекты на кривой ДТА при 553 и 633К сопровождающиеся непрерывной убылью массы, можно интерпретировать в пользу предполагаемого процесса термического разложения парааминобензойной кислоты.

Анализ дериватограммы (рис. 4) координационного соединения состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ показывает, что на кривой ДТА в интервале температуры, 373-395 К присутствует эндоэффект, который соответствует одновременному удалению двух координированных молекул воды из состава комплекса.

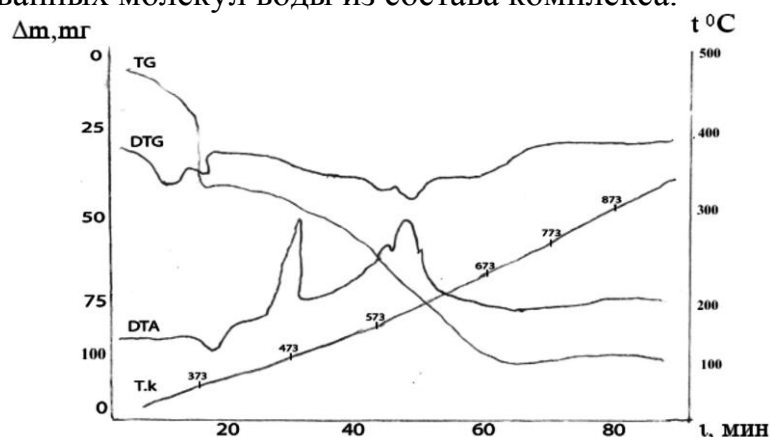
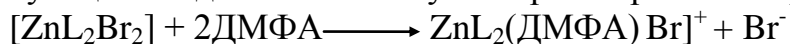


Рис.5. Дериватограмма $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}_2$

При температурах 473 К и 578 К на кривой ДТА дериватограммы исследуемого комплекса проявляются высокие экзоэффекты, которые соответствуют термическому разложению координационного соединения с образованием газообразных продуктов терморазложения п-АБК и оксида цинка (II). На основании данных химического элементного анализа продукта первой стадии термолита $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}_2$ установлено, что из состава исследуемого соединения удаляются две молекулы воды. Хлоридный комплекс $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный в результате терморазложения соединения состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, характеризуется и его значениями молярной электропроводности в ДМФА. Показано, что значение μ полученного соединения является близким к электропроводности соединений неэлектролитного типа. Что касается бромидного комплекса состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{Br}_2$, в процессе термолита это соединение превращается в $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$. Этот комплекс в ДМФА имеет электропроводность, близкую к значению μ электролитов типа 1:1 ($87\text{-}105 \text{ Ом}^{-1}$,

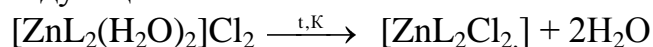
см², моль⁻¹) что возможно, связано с вытеснением бромидных ионов из внутренней сферы соответствующих соединений молекулами растворителя по реакции:



На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что молекула парааминобензойной кислоты в результате координации с цинком (II) становится термически более устойчивой. При увеличении температуры на кривой ДТА комплекса состава $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ не наблюдаются четкие ступени, а кривая хлоридного соединения характеризуется эндоэффектом при 508К и сильным экзоэффектом при 618К. Эти эффекты практически не проявляются на кривой ДТА бромидного соединения. Выявлено, что температура начала интенсивного разложения этих соединений составляет приблизительно ~533К. Процент потери массы для хлоридного соединения при 423К равен 10,3%, а при 473К, 573К и 723К соответственно составляет 12,2%, 17,5% и 20,1%.

При указанных температурах потеря массы для аналогичного бромидного соединения составляет соответственно 9,6%, 11,3%, 12,5% и 14,6%. Из этих данных следует, что в интервале температур 273÷573К хлоридный комплекс с большей скоростью теряет свою массу по сравнению с бромидным комплексом. Дальнейшее увеличение температуры приводит к полному разложению $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, сопровождающегося образованием газообразных C_2H_2 , N_2 , HCl и т.д.

Реакцию термолитической первой стадии комплекса состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, синтезированного в среде этанола при мольном соотношении $\text{Zn:L}=1:2$, можно представить в виде следующей схемы:



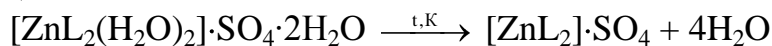
Обнаружено, что в ИК-спектрах продуктов термолитической как хлоридных, так и бромидных комплексов отсутствуют полосы при 3450-3380 см⁻¹ соответствующие $\nu(\text{OH})$ молекул воды, что является подтверждением процесса деаквации этого комплекса.

Если сравнить дериватограммы исходной парааминобензойной кислоты и комплексов состава $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\Gamma_2$ где, Γ - Cl, Br то становится очевидным, что молекула п-АБК в результате термопревращения комплексов становится термически более стабильной и проявляет бидентатно мостиковые свойства.

Термогравиметрическая кривая комплекса состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием эндотермических эффектов с максимумом на кривой ДТА при 368К с потерей массы 20,8%, что соответствует приблизительно удалению кристаллизационных молекул воды из состава комплекса. При дальнейшем нагревании этого комплекса при 391 К наблюдается второй экзоэффект, который соответствует удалению еще двух внутрисферных молекул воды. Экспериментальные расчеты полностью соответствуют теоретически рассчитанным данным убыли массы на кривой ТГ.

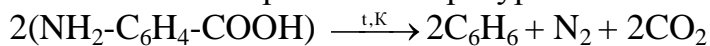
Анализ ИК - спектра продукта термолитической первой и второй стадии показывает, что при 1600-1610 см⁻¹ отсутствует полоса, характерная деформационным колебаниям молекул воды в его составе. Вместе с тем в спектре оставшегося вещества обнаружены полосы средней интенсивности при 880 см⁻¹, 1080 см⁻¹ и 1125 см⁻¹, которые ответственны за валентные и деформационные колебания сульфат-ионов. Установлено, что в процессе дегидратации комплекса, координированные

молекулы парааминобензойной кислоты превращаются в бидентатно- мостиковые лиганды, и замещая два высвободившихся координационных мест во внутренней сфере, образуют соединения нового состава. По данным химического анализа и ИК - спектроскопических исследований реакцию первой стадии процесса термического превращения сульфатного комплекса цинка (II) можно представить в виде следующей схемы:



При дальнейшем нагревании образовавшегося в процессе термолиза соединения состава $[\text{ZnL}_2] \cdot \text{SO}_4$ происходит вскрытие комплекса с последующим разложением парааминобензойной кислоты. На кривой ДТА в интервале температур 428-465К наблюдается резкий экзотермический эффект, а кривая ТГ характеризуется интенсивной убылью массы. Наблюдаемые изменения в характере термограммы соединения $[\text{ZnL}_2] \cdot \text{SO}_4$ объясняются разложением парааминобензойной кислоты и одновременным образованием различных газообразных продуктов.

Известно, что молекула парааминобензойной кислоты [L] начинает интенсивно разлагаться в интервале температур 462-523К по реакции:



Следовательно, основную часть газообразных продуктов, выделявшихся в процессе термолиза комплекса составляют C_6H_6 , N_2 , CO_2 , и SO_2 .

Проведенные опыты показывают, что при увеличении температуры на кривой ДТА и TG исследуемого соединения особых изменений не наблюдается. По данным химического анализа установлено, что конечным продуктом термолиза исходного комплекса состава $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является ZnO .

Таким образом, в результате изучения процесса термического превращения координационных соединений получено 4 новых комплекса цинка (II) с парааминобензойной кислотой составов: $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{Br}_2]$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{ZnL}_2\text{SO}_4]$ ранее не описанные в литературе.

2.7. Исследование биологической активности координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой и ацетазоламидом

С целью поиска практического применения было изучено влияние более 10 синтезированных координационных соединений цинка с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом, содержащих различные ацидолиганды на энергию прорастания и развитие семян некоторых сельскохозяйственных культур. Среди них были обнаружены соединения, обладающие биологической активностью. Задача исследования заключалась в влиянии комплексов цинка на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста пшеницы сорта «Киргизская -10», маша и гороха. Для испытания биологической активности указанных комплексов были использованы водные растворы комплексов в следующих концентрациях: 0,001; 0,01; 0,1%. В качестве контроля использовались вода, гидразид малеиновой кислоты (ГМК). Семена опытных и контрольных вариантов перед посевом выдерживались в растворах ГМК исследуемого комплекса, а также в дистиллированной воде в течение 20-24 часов и проращивались в чашках Петри на фильтровальной бумаге в термостате при температуре 25⁰С.

Опыты проводились в трехкратной повторности. Всхожесть и энергия прорастания семян определены в соответствии с методикой оценки проросших семян по Веллингтону.

Для замачивания семян готовились 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 севом 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 проращивания проводилось измерение длины проростков, корневой системы и междоузлий. Исследование проводилось по ГОСТу 21620-070 В – 21820 – 44 “Методы определения всхожести”. В качестве примера в табл. 4 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния двухзамещенных парааминобензойных комплексных соединений цинка (II) общего состава $[ZnL_2(H_2O)_2] \cdot SO_4$, на всхожесть, энергию прорастания и развитие проростков пшеницы, маша и гороха. Из данных табл. 4 видно, что на третий и четвертый день испытания, процент всхожести семян пшеницы, маша и гороха, обработанных растворами, содержащими 0,001 и 0,01 % комплексного соединения цинка (II), выше чем всхожесть семян в средах гидразида малеиновой кислоты. На последующие седьмые и восьмые сутки испытания активность комплексного соединения остается на уровне действия гидразида малеиновой кислоты. Проведенными исследованиями выявлено, что под влиянием 0,1% - ного водного раствора испытуемого комплексного соединения наблюдается существенный положительный эффект на рост стебля как маша, так и гороха в течение всего периода проведения опытов. Проведенными исследованиями установлено, что при всех концентрациях активность комплексного соединения превосходит как гидразид малеиновой кислоты, так и воды.

Из данных табл. 4 видно, что на восьмые сутки проведения опытов в наибольшей степени на длину стебля, как пшеницы, так и гороха оказывает влияние комплексное соединение $[ZnL_2(H_2O)_2] \cdot SO_4$, с концентрацией 0,001 %. При этом длина стебля семян пшеницы, гороха и маша, обработанные раствором комплекса, оказались в пределах $(9,5 \div 11,9 \pm 0,5)$ см.

Таблица 4

Всхожесть и энергия прорастания семян пшеницы, гороха и маша под влиянием комплексного соединения $[ZnL_2(H_2O)_2] \cdot SO_4$

№	Испытуемый Препарат	Всхожесть по дням, в % $x - Sx$			
		Конц.%	3 – й $x - Sx$	5 – й $x - Sx$	7 – й $x - Sx$
П ш е н и ц а					

1	Вода (контроль)	-	47,9±2,6	55,7±5,4	67,0±4,9	67,0±5,0
2	Гидр.малеин.к-ты(ГМК)	0,001	68,5±2,5	70,5±3,9	71,8±9,6	96,0±2,0
3	Гидр.малеин.к-ты(ГМК)	0,01	41,6±1,0	47,5±1,5	82,8±3,4	95,8±1,2
4	Гидр.малеин.к-ты(ГМК)	0,1	59,7±3,6	68,3±	81,7±1,5	81,7±1,5
5	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,001	50,1±1,7	67,0±1,1	74,3±1,3	74,3±1,3
6	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,01	43,6±1,5	59,9±1,5	68,8±1,7	68,8±1,7
7	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,1	62,3±1,7	69,5±4,7	84,2±1,3	84,2±1,3
Г о р о х						
1	Вода (контроль)	-	77,9±1,5	89,2±2,8	95,1±1,3	95,1±1,3
2	Гидр.малеин.к-ты(ГМК)	0,001	88,0±1,7	96,0±2,6	97,2±2,9	97,2±2,9
3	Гидр. малеин. к-ты (ГМК)	0,01	95,8±2,8	88,6±3,5	-	-
4	Гидр. малеин. к-ты(ГМК)	0,1	80,5±1,2	78,3±1,5	92,3±2,8	92,3±2,8
5	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,001	74,0±1,3	80,0±3,3	80,9±2,5	95,9±1,6
6	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,01	74,2±1,5	71,4±2,8	81,6±1,2	81,6±1,2
7	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,1	76,3±1,2	64,8±1,9	86,6±1,4	86,6±1,4
М а ш						
1	Вода (контроль)	-	76,6±6,5	77,4±1,8	78,5±2,5	79,8±3,7
2	Гидр. малеин. к-ты(ГМК)	0,001	73,3±4,8	88,0±4,2	90,3±2,5	90,5±1,3
3	Гидр. малеин. к-ты(ГМК)	0,01	66,6±4,3	75,7±2,6	86,4±1,6	90,6±1,1
4	Гидр. малеин. к-ты(ГМК)	0,1	56,6±2,3	59,3±1,7	66,9±1,4	77,0±9,5
5	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,001	73,3±2,9	79,1±2,6	82,9±2,3	85,5±6,7
6	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,01	76,6±1,4	66,0±2,2	96,2±1,5	96,7±1,2
7	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]:SO ₄	0,1	96,6±2,4	90,5±4,5	92,3±2,6	92,8±2,4

На основе полученных экспериментальных данных по испытанию влияния координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой на всхожесть и энергию прорастания семян некоторых сельскохозяйственных культур можно сделать вывод о том, что характер действия комплексов зависит от их состава. Обнаружено, что испытанные комплексы при указанных концентрациях проявляют стимулирующее действие на рост и развитие корневой системы и на увеличение количества боковых побегов. При высоких концентрациях характер ингибирующего действия некоторых комплексов аналогичен эффекту, проявляемому известным регулятором роста – гидразидом малеиновой кислоты (ГМК). При этом, эффект действия координационного соединения состава [ZnL₂(H₂O)₂]:SO₄ на интенсивность роста и развития проростков пшеницы, гороха и маша намного выше, по сравнению с действием моноядерных галогенидных координационных соединениях цинка (II).

Таким образом, проведенными исследованиями выявлена определенная взаимосвязь в изменении биологической активности свободной парааминобензойной кислоты, роданидо-галогенидных, сульфатных, соединений с биоактивным цинком.

Выводы

1. Разработаны оптимальные условия синтеза 32 новых моноядерных и би-ядерных координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фтале-

вой кислотами, ацетазоламидом, содержащими различные ацидолиганды. Предложены методики получения координационных соединений цинка (II) с органическими лигандами в водно-этанольной среде. Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных химического анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии.

2. На основании изучения ИК-спектров синтезированных координационных соединений, по низкочастотному смещению характеристических полос поглощений парааминобензойной кислоты, ацетазоламида и ацидолигандов показано, что парааминобензойная кислота, ацетазоламид, роданид⁻, ионы к цинку (II) координируются монодентатно, посредством донорных атомов азота, серы и кислорода соответственно, а оксалат⁻ и фталат⁻ ионы бидентатно, посредством донорных атомов кислорода двух карбоксильных групп.

3. Методом кондуктометрии изучена молярная и эквивалентная электрическая проводимость миллимолярных водных и диметилформаимидных растворов координационных соединений, цинка (II). Установлено, что координационные соединения, полученные в водно-этанольной среде являются как электролиты типа 1:1, так и 1:2, и неэлектролиты.

4. Изучены реакции замещения координированных лигандов в синтезированных координационных соединениях цинка (II). Показано, что роданидные, оксалатные, фталатные ионы и парааминобензойная кислота из состава координационных соединений могут вытеснять галогенидные, сульфатные ионы и молекулы воды. Выявлено, что галогенидные ионы и молекулы воды легко замещаются роданидными, оксалатными и фталатными ионами. На основании проведенных исследований предложен следующий ряд взаимного замещения лигандов:



5. Изучением процесса термолитиза синтезированных соединений цинка (II) показан характер их термических превращений. Установлено, что на первой стадии термопревращения происходит удаление молекул воды, находящихся во внутренней и внешней сфере комплексов. Дальнейшее нагревание комплексов в изотермических условиях приводит к последовательному вскрытию комплексов, разложению органических лигандов с образованием различных газообразных веществ.

6. Проведены биологические испытания ряда координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной, фталевой кислотами и ацетазоламидом на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста и развития семян пшеницы, маша и гороха.

Среди синтезированных координационных соединений цинка (II) обнаружены вещества, обладающие биологической активностью. Показано, что стимулирующий эффект комплексных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой на всхожесть и энергию прорастания семян изученных сельскохозяйственных культур в 1,3 – 2,2 раза превосходят влияние известных регуляторов роста растений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в научных журналах, определенных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации

1. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Координационные соединения цинка (II) с парааминобензойной кислотой. // Доклады Академии наук РТ. Душанбе: – 2010, том 53. №9.С. 696-699.
2. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Реакции замещения лигандов в координационных соединениях цинка (II) с парааминобензойной кислотой. (Ҷойивазкунии лигандҳо дар пайвастиҳои координатсионии руҳ (II) бо кислотаи парааминобензоат). // Вестник Таджикского национального университета. Душанбе: “Сино”. - 2011. № 1(65). С. 84-87.
3. Азизкулова О.А., Бобоева Б.Т. Твердофазные превращения координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой. //Вестник Таджикского национального университета Душанбе: “Сино”. - 2011. № 12(76). С. 76-80.

Статьи, опубликованные в материалах конференций

4. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Комплексные соединения цинка (II) с парааминобензойной кислотой.//Материалы научно - теоретической конференции преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященной 60 – летию Победы в ВОВ “Во имя мира и счастья на земле”. Душанбе: - 2005. ч. 1. С. 67 – 68.
5. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Синтез и ИК – спектроскопическое исследование комплексных соединений цинка (II) с п – аминобензойной кислотой. // Материалы научно - теоретической конференции преподавательского состава и студентов, посвященной 15 – ой годовщине Независимости РТ и 2700 – летию города Куляба и году Арийской цивилизации. Душанбе: - 2006. ч. 1. С. 91 - 92
6. Азизкулова О. А, Бобоева Б.Т. Синтез и исследование свойств комплексных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой. // Материалы Международной конференции “Современная химическая наука и её прикладные аспекты” (25 – 27 октября) Душанбе: - 2006. С. 27-28
7. Б.Т. Бобоева, О. А. Азизкулова. Синтез и исследование роданидных комплексов цинка (II) с парааминобензойной кислотой. // Материалы научно - теоретической конференции профессорско - преподавательского состава и студентов посвященной “800 – летию поэта, великого мыслителя Мавлоно Джалолиддина Балхи и 16 – й годовщине Независимости Республики Таджикистан. Душанбе: - 2007. ч. 1. С. 82-83.
8. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Изучение молярной электрической проводимости комплексных соединений цинка (II) с п – АБК содержащие роданидные ионы. // Материалы научно - теоретической конференции профессорско - преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященной 17-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. 1150 – летию основоположника таджикско - персидской литературы А. Рудаки и году Таджикского языка. Душанбе: - 2008. ч. 1. С. 64-65.
9. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Рентгенофазовые исследования комплексов цинка (II) с п – аминобензойной кислотой. // Материалы Международной конференции “Наука и современное образование: проблемы и перспективы”, посвященной 60-летию ТГНУ (24-25 октябрь) Душанбе: - 2008. С.151-152.

10. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Синтез и исследование роданидных комплексных соединений цинка (II). // Материалы научно - теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященной дню химика. Душанбе: - 2009. С. 25-27.
11. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Комплексные соединения цинка (II) с ацетазоламидом содержащие роданид ионы. // Материалы Республиканской научно - практической конференции “Современные проблемы химии и химической технологии”, посвященной Дню химика Душанбе: - 2009. С. 25- 27.
12. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Роданидно - ацетазоламидные комплексы цинка (II).//Материалы Международной научной конференции “Координационные соединения и аспекты их применения”, посвященной 50- летию химического факультета (30 – 31 октября). Душанбе:– 2009. С. 31 – 32.
13. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Реакции замещения лигандов в комплексных соединениях цинка (II) с п – АК. // Материалы научно - теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященной “Году образования и технических знаний”. Душанбе: - 2010. С. 76-77 .
14. Азизкулова О. А., Бобоева Б.Т. Молярная электрическая проводимость растворов координационных соединений цинка (II) с ацетазоламидом. //Материалы Республиканской научной конференции: „Проблемы современной координационной химии”, посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А. А. (13-14 января) Душанбе: – 2011.С. 107 – 109.
15. Бобоева Б.Т., Азизкулова О.А. Синтез и исследование комплексных соединений цинка (II) со фталевой кислотой.// Сборник тезисов докладов научно - теоретической конференции профессорско - преподавательского состава и студентов, посвященной 20-ой годовщине государственной Независимости Республики Таджикистан Душанбе: -2011. С.45.
16. Бобоева Б.Т., Азизкулова О.А. Синтез и исследование координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой, содержащих фталат – ионы.//Материалы Республиканской научно - практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70 - летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой О. А. (24 декабря). Душанбе: - 2011. С. 39-41.
17. Бобоева Б.Т, Азизкулова О.А. Комплексные соединения цинка (II) с фталевой кислотой, содержащие роданид ионы.// Материалы республиканской научно - практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70 - летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой О. А. (24 декабря). Душанбе: - 2011. С. 41-46.
18. Бобоева Б.Т., Азизкулова О.А. Рентгенофазовые исследования парааминобензойных координационных соединений цинка (II).// Материалы Республиканской научно - практической конференции “Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства”, посвященной памяти, доктора химических наук, профессора Юсупова З.Н. (26 -27 декабря) Душанб: - 2011.С. 52-56.

*Сдано в набор 10.04.2012 г.
Подписано в печать 11.04.2012 г.
Формат 60x84 ¹/₁₆. Заказ №73. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии ТНУ,
ул. Лохути 2.*