

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА С ХИНАЗОЛОНОМ-4

Якубов Эркин Шомуратович

канд. хим. наук, старший преподаватель, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: erkin.yakubov.2015@mail.ru

Гулбоева Дилафруз Рузибоевна

учитель химии, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: dgulboeva@mail.ru

Сафарова Матлуба Алимкуловна

учитель химии, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: matluba.safarova@bk.ru

Чориев Азимжон Уралович

канд. хим. наук, старший преподаватель, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: azimjon-organik@mail.ru

COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT(II), COPPER(II) AND ZINC WITH QUINAZOLINE-4-ONES

Erkin Yakubov

senior lecturer of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Dilafruz Gulboeva

teacher of chemistry, Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Matluba Safarova

teacher of chemistry, Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Azimjon Choriyev

senior lecturer of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

Синтезированы 10 новых комплексных соединений кобальта(II), меди(II) и цинка с хиразолоном-4. Проведена их идентификация. На основании химического анализа, ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии установлено их строение в твердом состоянии и в растворе.

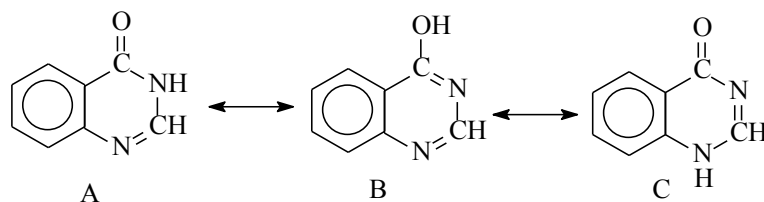
ABSTRACT

10 new complexes of cobalt(II), copper(II) and zinc with quinazoline-4-ones have been synthesized. Complexes formation of cobalt's and copper's salts with quinazoline-4-ones has been investigated by the photometric method in the solution. The structure of synthesized complexes has been identified by IR-, ESR- and electronic spectroscopy.

Ключевые слова: кобальт, медь, цинк, ПМР-, ИК-, ЭПР-спектры, комплексных соединений, лиганд, ДМСО.
Keywords: cobalt, copper, zinc, PMR-, IR- and ESR-spectra, complexes compounds, ligand, DMSO.

Хиназолон-4, содержащий в своем составе два атома азота в цикле и карбонильный кислород, явля-

ется потенциальным комплексообразующим лигандом. Для него возможны три таутомерные формы [1; 2].



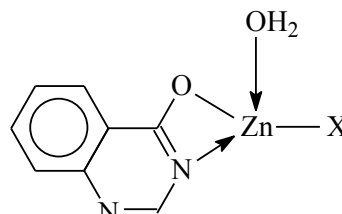
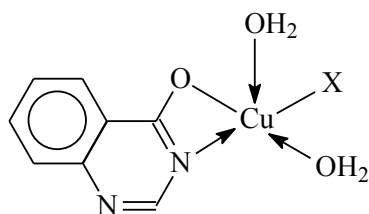
Он в зависимости от природы металла K, Na, Li, Ag может образовывать соли с одним или двумя из трех реакционных центров. В последнем случае образуется амбидентная система с образованием соответствующего аниона с участием O⁻-C⁻-N фрагмента.

При добавлении растворов солей меди(II) и цинка к раствору KHz в метаноле выделяются труднорастворимые комплексы CuXHz2CH3OH (X=NO₃, CH₃COO) ZnXHzCH3OH (X=NO₃, Cl). Комплексы умеренно растворимы в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), при нагревании с водой переходят в аквакомплексы. В полученных комплексах хиназолон-4 вступает как моноосновной анион и по аналогии с калиевой солью [2], можно предположить образование ионной связи с азотом 3.

В ИК-спектрах комплексов исчезает полоса поглощения ν(NH) хиназолон-4 при 3130 см⁻¹ в области валентных колебаний двойных связей вместо полос поглощения ν(C=O) при 1700 и ν(C=N) при 1660 см⁻¹ хиназолон-4, в спектрах комплексов меди наблюдается одна полоса при 1618 см⁻¹, а в спектрах комплексов цинка – широкая полоса в области 1635-1610 см⁻¹. Можно предположить, что низкочастотное смещение полос ν(C=O) и ν(C=N) аниона хиназолон-4 является результатом координации через

карбонильный кислород и атом азота 3 (связывание с азотом 1 стерически затруднено). Однако такое большое смещение (65-82 см⁻¹) полосы ν(C=O) трудно объяснить, когда в координации участвует карбонильный кислород. Эту полосу следует отнести преимущественно к ν(C=N). Такой вариант возможен в случае миграции двойной связи карбонильной группы с образованием второй связи C=N, т. е. енола. При этом связь C=O становится одинарной и в ИК-спектрах должна появляться полоса ν(C-O). Действительно, в спектрах всех комплексов в области 1350-1360 см⁻¹ появляется интенсивная полоса, характерная для ν(C-O), отсутствующая в спектрах хиназолон-4 и его калиевой соли. Таким образом, анион хиназолон-4 в комплексах координирован через енольный кислород депротонированной формы В.

Различие в положении полос ν(C=N) в комплексах меди и цинка обусловлено разным геометрическим строением комплексов. Комплексы меди имеют квадратно-пирамидальное, а комплексы цинка – тетраэдрическое строение, характерное для комплексов этих металлов.



Комплекс CuNO₃Hz·2H₂O в поликристаллическом состоянии имеет плохо разрешенный анизотропный спектр с параметрами g_I=2,14, g_{II}=2,21. Сверхтонкая структура (СТС) не разрешается. В замороженном растворе ДМСО СТС в параллельной ориентации разрешается. Определенные параметры g_{II}=2,221, A=138 Э и g_I=2,067 удовлетворительно соответствуют предложенному строению на основании ИК-данных, поскольку эти параметры соответствуют параметрам ЭПР-комплекса в поликристаллическом состоянии.

Комплекс CuCH₃COOH₂·2H₂O в замороженном растворе ДМСО имеет параметры ЭПР g_{II}=2,234, A=160 Э, g_I=2,068. Некоторое отличие параметров нитратного и ацетатного комплексов обусловлено

различием состава комплексов и подтверждает координацию ацидолиганда (NO₃⁻ и CH₃COO⁻) с металлом [3].

Ацидолиганды (NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻), судя по значениям электропроводности (18-25 ом⁻¹·см²·моль⁻¹), нерастворимости комплексов и по ИК-данным, входят в координационную сферу комплексов и координированы с металлом. Так, в спектре нитратного комплекса цинка полосы при 1290 и 830 см⁻¹, а в спектре комплекса меди полосы при 1390 и 835 см⁻¹ отвечают одной из двух расщепленных полос валентного колебания ν₃ и внеплоскостному деформационному колебанию ν₂ координированного нитратного иона соответственно [4].

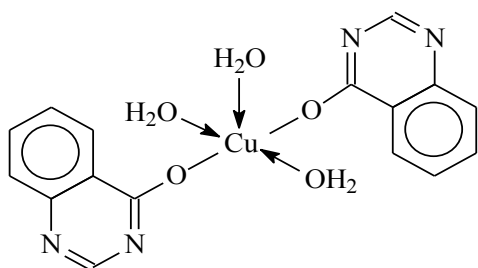
Ацетатный ион в спектре CuCH₃COOH₂·2H₂O четко не проявляет своих характеристичных полос,

по-видимому, в результате перекрывания интенсивными полосами лиганда.

Молекулы воды в спектре нитратного комплекса меди показывают полосу при 3430 см^{-1} , а в спектре ацетатного комплекса меди – полосу при 3435 см^{-1} , отвечающие $\nu(\text{OH})$ воды. В спектрах комплексов цинка широкая полоса с центром при 3480 см^{-1} отвечает $\nu(\text{OH})$, координированной и участвующей в образовании водородных связей молекул воды [5].

В электронном спектре поглощения комплексов $\text{CuXHz} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ в ДМСО в области d-d-переходов обнаруживается одна полоса при 15500 см^{-1} , отвечающая ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ переходу квадратно-пирамидального строения [6]. Полоса поглощения лиганда смещается в высокочастотную область и обнаруживается при 29000 см^{-1} . В спектрах комплексов $\text{ZnXHz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается одна полоса координированного аниона хиразолона-4 при 29000 см^{-1} .

В ПМР-спектре хиразолона-4 в ДМСО сигналы ароматического кольца проявляют две группы мультиплетных сигналов ABCD системы в области 7,50-8,05 и 8,18-8,33 м.д. сигнал метинной группы наблюдается в виде синглета при 8,20 м.д. Сигнал NH-группы сливается с сигналом воды, содержащейся в небольшом количестве в растворителе ДМСО. В спектре комплекса $\text{ZnClHz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ароматические сигналы уширены и смещены в область 7,36-8,13 и 8,51 м.д. Сигнал метинного протона находится при 7,80 м.д. Он смещен в высокопольную область на 0,4 м.д. в результате координации хиразолона с цинком и перераспределения электронной плотности связи $\text{C}=\text{N}$ по циклу, что хорошо согласуется с ИК-



ИК-спектре комплекса меди валентное колебание $\nu(\text{OH})$ молекул воды проявляется при 3460 см^{-1} , а в спектре комплекса кобальта – около 3400 см^{-1} . Полоса $\nu(\text{Co}-\text{O})$ обнаружена при 450 см^{-1} .

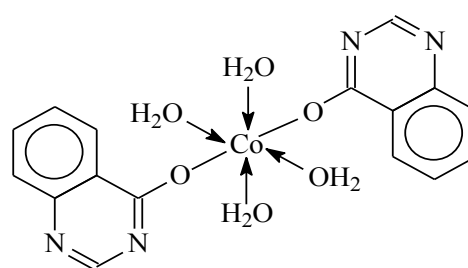
Спектр ЭПР-комплекса $\text{Cu}(\text{Hz})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в поликристаллическом состоянии представляет широкий анизотропный сигнал ($\Delta H=220\text{ Э}$) с плохо разрешенной линией анизотропии g-факторов. В растворе ДМСО разрешаются линии СТС от ионов Cu^{2+} . Определенные параметры изотропного спектра ($a=79\text{ Э}$, $g=2,111$) соответствуют обычным спектрам меди(II) с координационным узлом из шести атомов кислорода октаэдрической конфигурации. При замораживании раствора наблюдаются хорошо разрешенные линии СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях. Причем в области перпендикулярной ориентации разрешаются линии СТС, соответствующие g_x - и g_y -факторам. Определенные параметры ЭПР ($g_x=2,036$; $C=18\text{ Э}$; $g_y=2,076$; $V=15\text{ Э}$; $g_z=2,242$ и

спектром комплекса. Молекула воды в составе комплексов увеличивает сигнал воды растворителя. По данным интегральной интенсивности сигнала, в комплексе содержится одна молекула воды. В целом результаты ПМР-спектров комплекса $\text{ZnClHz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждают координацию аниона хиразолона с металлом. Состав комплекса согласуется с данными, полученными на основе ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Таким образом, хиразолон-4 взаимодействует с солями меди(II) и цинка, замещая один анион (NO_3^- , CH_3COO^- , Cl^-), и координируется бидентатно через кислород и азот 3.

При добавлении метанольного раствора калиевой соли хиразолона-4 к суспензии комплекса меди состава $\text{CuXHz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 5:1 образуется темно-фиолетовый раствор, при выпаривании которого выделяется комплекс состава $\text{Cu}(\text{Hz})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Аналогично получается комплекс кобальта(II) – $\text{Co}(\text{Hz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. С солями цинка комплексы состава 1:2 синтезировать не удалось.

В ИК-спектрах комплексов $\text{Me}(\text{Hz})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Cu}$, $n=3$; Co , $n=4$) отсутствуют полосы $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ хиразолона-4. Появляются взаимоперекрывающиеся полосы поглощения в области $1645\text{--}1615\text{ см}^{-1}$, отвечающие преимущественно $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектры аналогичны спектру комплекса $\text{ZnXHz} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Имеется интенсивная полоса $\nu(\text{C}-\text{O})$ около 1350 см^{-1} , которая отсутствует в спектре хиразолона и его калиевой соли. На этом основании предлагаются следующие строения комплексов:



$A=190\text{ Э}$) хорошо согласуются с параметрами изотропного спектра, что свидетельствует о сохранении строения комплекса при замораживании раствора.

В ЭСП метанольного раствора комплекса $\text{Cu}(\text{Hz})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаруживается полоса поглощения около 370 нм , что соответствует данным (360 нм), полученным при изучении комплексообразования в растворе. В ЭСП комплекса $\text{Co}(\text{Hz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области d-d-переходов наблюдаются две полосы поглощения при 19000 и 17500 см^{-1} , отвечающие ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ переходам соответственно октаэдрического комплекса. Этот спектр несколько отличается от спектра аналогичного комплекса, обнаруженного при изучении комплексообразования в метаноле. Некоторое отличие в положении максимума полос поглощения обусловлено различием природы растворителя (метанола и ДМСО).

Медь(II) при избытке калиевой соли хиразолона-4 в растворе образует также комплекс состава

$K[Cu(Hz)_3 \cdot 2H_2O]$). В ИК-спектре комплекса, в отличие от спектра комплекса $Cu(Hz)_2 \cdot 3H_2O$, появляется полоса при 1700 см^{-1} , отвечающая $\nu(C=O)$ хиначолона-4. Она, по сравнению со спектром калиевой соли, смещена в высокочастотную область на 22 см^{-1} . На этом основании предполагаем координацию третьей молекулы хиначолона-4 через депротонированный атом азота 3 монодентатно, и строение комплекса имеет вид

В поликристаллическом состоянии комплекс имеет слабо искаженную, за счет анизотропии g -факторов, линию с параметрами $g=2,05$ и $\Delta H=79 \text{ Э}$. ЭПР-спектр метанольного раствора, как и ожидалось, состоит из суперпозиции линии СТС от нескольких комплексов. Определение параметров индивидуальных комплексов практически невозможно. Однако при замораживании раствора наблюдается хорошо разрешенный в параллельной и перпендикулярной ориентациях анизотропный спектр, соответствующий одному комплексу (рис. 1).

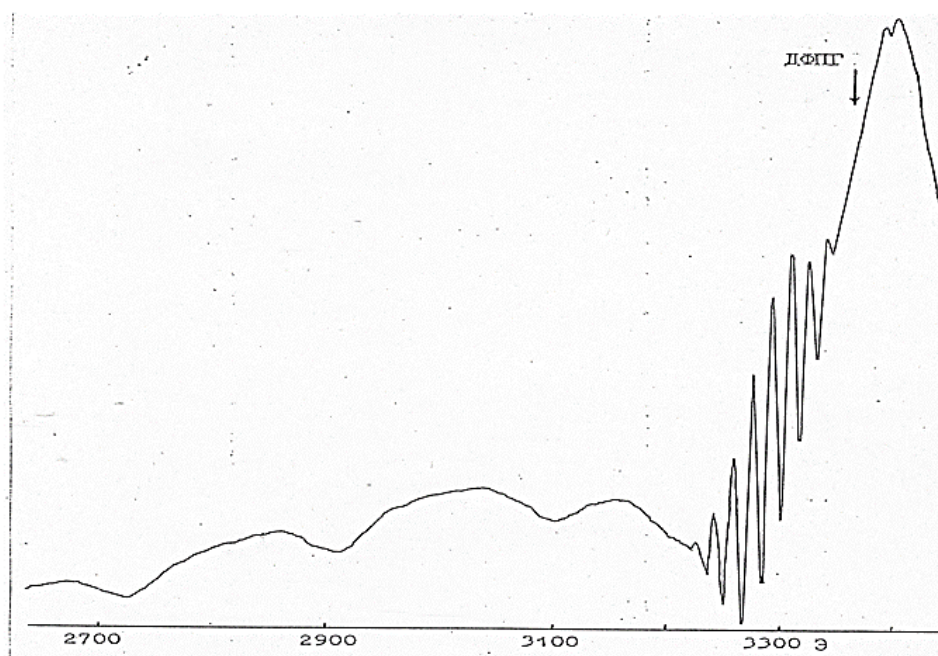
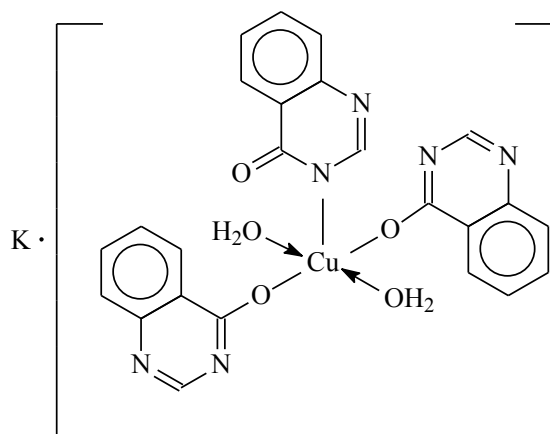


Рисунок 1. ЭПР-спектр $K[Cu(Hz)_3 \cdot 2H_2O]$ в метаноле при 77 К

В высоких полях наблюдается пик дополнительного поглощения, что характерно для соединений меди(II) при определенных соотношениях g_x , g_{II} -факторов. Определенные параметры ($g_z=2,259$; $A=186 \text{ Э}$; $g_y=2,074$; $B=15 \text{ Э}$; $g_x=2,038$ и $C=14 \text{ Э}$) несколько отличаются от параметров комплекса $Cu(Hz)_2 \cdot 3H_2O$, что связано с дополнительной координацией третьей молекулы хиначолона-4 и смены растворителя ДМСО на метанол [7].

В ЭСП комплекса $K[Cu(Hz)_3 \cdot 2H_2O]$ обнаруживаются полосы, соответствующие двум комплексам при 364 и 580 нм, что указывает на неустойчивость комплекса и сдвиг равновесия (3) влево. Небольшие различия в положениях максимума полос поглощения связаны с выходением в состав комплексов в растворе молекул воды или метанола.

Таким образом, калиевая соль хиначолона-4 взаимодействует с кобальтом(II) в метаноле и образует только комплекс состава 1:2 ($Co(Hz)_2 \cdot 4H_2O$), с цинком – 1:1 ($ZnXHz \cdot H_2O$, $X=NO_3, Cl$), а с медью – 1:1 ($CuXHz \cdot 2H_2O$, $X=NO_3, CH_3COO$), 1:2 ($Cu(Hz)_2 \cdot 3H_2O$) и 1:3 ($K[Cu(Hz)_3 \cdot 2H_2O]$). При этом анион хиначолона с кобальтом и цинком связывается через кислород, а с медью – через кислород или азот 3 или одновременно через эти атомы бидентатно в иминоиминольной форме. В ИК-спектрах комплексов исчезают полосы $\nu(NH)$ при 3130 см^{-1} и $\nu(C=O)$ при 1700 см^{-1} хиначолона-4. Появляется полоса $\nu(C-O)$ в области $1350-1360 \text{ см}^{-1}$. В случае монодентатной координации аниона хиначолона-4 через кислород полоса $\nu(C=N)$ смещается в область $1640-1630 \text{ см}^{-1}$, а в случае бидентатной координации – до 1618 см^{-1} . Ком-

плексы меди характеризуются спектрами ЭПР основного состояния металла – $d_{x^2-y^2}$. Определенные параметры ЭПР подтверждают строения, предложенные

на основании ИК-спектроскопических данных и электронных спектров поглощения.

Список литературы:

1. Вильямсон Т. Химия хиназолина // Гетероциклические соединения: Сб. науч. тр. / Под ред. Р.Эльдерфильда. – М.: ИЛ. 1960. Т. 6. – С. 268-311.
2. Шахидоятов Х.М. Хиназолон-4 и их биологическая активность. -Ташкент: ФАН, 1988.–138 с.
3. Якубов Э.Ш., Мусаев З.М., Шохидоятов Х.М. Комплексные соединения биометаллов с хиназолоном-4 и его производными. / Тез. докл. Конференции молодых ученых. – Ташкент. – 1992. – С. 19.
4. Мусаев З.М., Якубов Э.Ш., Парпиев Н.А., Шохидоятов Х.М. Изучение комплексообразования хиназолон-4 с солями кобальта (II) фотометрическим методом. // Узб. хим. журн. – 1993. - № 6. – С. 18-22.
5. Singh B., Pandey R.N., Sharma D.K., Sharma U.S.Pd. & Bhanu U. Physicochemical studies on complexes of Ni (II), Pt (II), Pd (II), Sb (III) & Bi (III) with quinazoline-2-thione-4-one // Indian J. Chem., - 1981. – Vol. 20 A. – P. 1097-1100.
6. Prabhaker B., Reddy K.L., Lingaiah R. Synthesis & characterisation of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(II), Pd(II) & Pt(II) complexes with substituted quinazoline (3H)-4-ones // Indian J. Chem. – 1989. – A 28. - № 2. – P. 140-144.
7. Куска Х. ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир. 1970. – С. 31.