

**ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ****НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА  
С 2-ТИОКСО- И 2-АЛКИЛТИОХИНАЗОЛОМ-4****Якубов Эркин Шомуратович**

преподаватель, Каршинский государственный университет,  
180103, Узбекистан, г. Карши, улица Кучабог, д. 17  
E-mail: [erkin.yakubov.2015@mail.ru](mailto:erkin.yakubov.2015@mail.ru)

**Нуриддинова Дилфуза Зарип қизи**

учитель химии, Каршинский государственный университет,  
180103, Узбекистан, г. Карши, улица Кучабог, д. 17  
E-mail: [dnuriddinova@list.ru](mailto:dnuriddinova@list.ru)

**Чориев Азимжон Уралович**

преподаватель, Каршинский государственный университет,  
180103, Узбекистан, г. Карши, улица Кучабог, д. 17  
E-mail: [azimjon-organik@mail.ru](mailto:azimjon-organik@mail.ru)

**COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (II), COPPER (II) AND ZINC  
WITH 2-THIOXO- AND 2-ALKYLTYOCHINAZOLONE-4****Erkin Yakubov**

senior lecturer of Karshi State University,  
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog str., 17

**Dilfuza Nuriddinova**

teacher of chemistry, Karshi State University,  
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog str., 17

**Azimjon Choriev**

senior lecturer of Karshi State University,  
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog str., 17

**АННОТАЦИЯ**

Синтезированы 12 новых комплексных соединений кобальта (II), меди (II) и цинка с 2-тиоксо- и 2-алкилтиохиназолом-4. Проведена их идентификация. На основании химического анализа, ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии установлено их строение в твёрдом состоянии и в растворе.

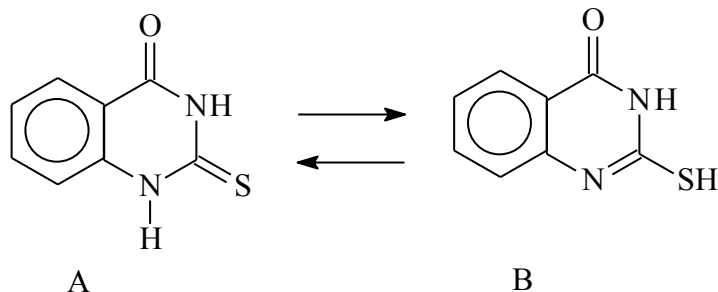
**ABSTRACT**

12 new complexes of cobalt (II), copper (II) and zinc with 2-thioxo- and 2-alkylthioquinazolin-4-one have been synthesized. Complexes formation of cobalt's and copper's salts with 2-thioxo- and 2-alkylthioquinazolin-4-one 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, 2-тиоксо- и 2-алкилтиохиназол-4-он, ИК- и ЭПР- спектры.

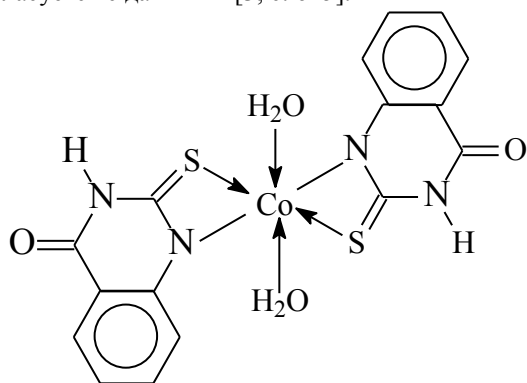
**Keywords:** cobalt, copper, zinc, 2-thioxo- and 2-alkylthioquinazolin-4-one, IR- and ESR- spectra.

2-тиоксохиназolon-4 (THz) содержит четыре потенциально донорных атома: карбонильный кислород, атом серы и два атома амидного и тиамидного азота. Поэтому THz является интенсивным лигандом, который получали конденсацией в бензольном растворе антралиновой кислоты с роданидом аммония



В ИК-спектре около  $2600\text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса средней интенсивности, по-видимому, соответствующая  $\nu(\text{SH})$ . Четыре тиамидные полосы группировки  $\text{H}-\text{N}'-\text{C}=\text{S}$  обнаружены при  $1575$  (I),  $1310$  (II),  $980$  (III) и  $770\text{ см}^{-1}$  (IV). Они, по сравнению с полосами 2-тиоксохиназolon-4, приведенными в [3, с. 645], несколько отличаются. Судя по всему, в нашем случае THz действительно имеет тиольную таутомерную форму.

Известен комплекс кобальта (III) состава  $\text{Co}(\text{THz})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [2, с. 29], в котором на основании расщепления полосы тиамид I, высокочастотного смещения полосы тиамид II и уменьшения интенсивности полос тиамид III и IV предположена бидентатная координация аниона 2-тиоксохиназolon-4 через азот I и серу. В нашем случае в спектре комплекса кобальта (II) состава  $\text{Co}(\text{THz})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в области  $3450\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса, отсутствующая в спектре лиганда. Появление этой полосы обусловлено наличием в составе комплекса координированных молекул воды. Полоса  $\nu(\text{NH})$  при  $3200\text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1710\text{ см}^{-1}$  не изменяет своего положения. Полоса  $\nu(\text{SH})$  при  $2600\text{ см}^{-1}$  исчезает. Тиамидные полосы проявляются при  $1540$ ,  $1315$ ,  $980$  и  $770\text{ см}^{-1}$ , т. е. первая полоса смещена на  $35\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область. На этом основании авторы предполагают возможное строение комплекса. Эта структура согласуется с данными [3, с. 645].

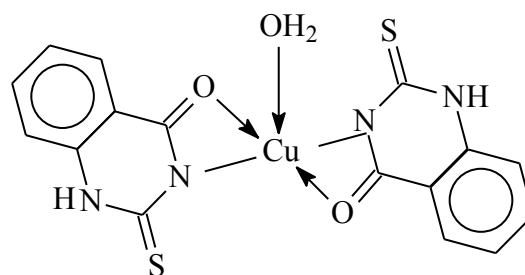


Полосы поглощения  $\nu(\text{Co}-\text{N})$  и  $\nu(\text{Co}-\text{O})$  проявляются при  $595$  и  $425\text{ см}^{-1}$  соответственно. Полоса  $\nu(\text{Co}-\text{S})$  находится ниже  $400\text{ см}^{-1}$ .

по методике, предложенной в [6, с. 536]. В ИК-спектре наблюдается одна полоса  $\nu(\text{NH})$  около  $3200\text{ см}^{-1}$ . Вторая полоса  $\nu(\text{NH})$  в области  $3400\text{ см}^{-1}$  авторами не обнаружена. Поэтому в данном случае для 2-тиоксохиназolon-4, в отличие от [7, с. 29], предполагаем тиольную таутомерную форму (B).

В ЭСП в растворе ДМСО комплекс имеет полосы поглощения при  $21500$  и  $16500$ ,  $14500\text{ см}^{-1}$ , отвечающие  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  и  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$  d-d переходам октаэдрического комплекса кобальта (II).

В ИК-спектре комплекса меди (II) состава  $\text{Cu}(\text{THz})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  смещается в низкочастотную область до  $1680\text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию с металлом карбонильного кислорода. Тиамидная полоса I смещается в низкочастотную область на  $40\text{ см}^{-1}$ . Остальные тиамидные полосы остаются неизменными. В области валентных колебаний OH и NH наблюдаются широкая полоса при  $3100\text{ см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности при  $3450\text{ см}^{-1}$ . Последняя, по-видимому, отвечает  $\nu(\text{OH})$  координированной молекулы воды, а широкая полоса при  $3100\text{ см}^{-1}$  –  $\nu(\text{NH})$  тиамидной группы. Она, по сравнению с полосой  $\nu(\text{NH})$  тионной формы ( $3446\text{ см}^{-1}$ ), смещена в низкочастотную область и уширена в результате образования внутримолекулярной водородной связи с тиоксогруппой. На этом основании строение комплекса  $\text{Cu}(\text{THz})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  можно представить в виде



Комплекс в поликристаллическом состоянии при комнатной температуре имеет почти симметричную линию ЭПР с параметрами  $g=2,08$  и  $\Delta\text{H}=200\text{ Э}$ . В растворе ДМСО при комнатной температуре СТС не наблюдается. В стекле при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  имеется анизотропный спектр ЭПР с хорошо разрешенной в параллельной ориентации линий СТС. Линии в перпендикулярной ориентации не разрешаются. Определенные параметры ЭПР ( $g_{\parallel}=2,415$ ,  $A=115\text{ Э}$ ,  $g_{\perp}=2,077$ ) соответствуют предложенному строению.

Представляет определенный интерес изучение координационной способности 2-тиоксохиназolon-4

4, когда его наиболее реакционноспособный центр – атом серы в положении 2 – закреплен алкильной ( $R=CH_3, C_2H_5$ ) группой. В солях 2-метил- и -этилтиохиназолонов-4 (RTHz) металл замещает атом водорода у азота 3. В анионе электронная плотность делокализована между атомами азота 3 и кислорода. Ион металла координируется в основном с более электроотрицательным атомом кислорода, о чем свидетельствует ИК-спектр калиевой соли: интенсивная полоса поглощения при  $1690\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентному колебанию  $C=O$  связи субстрата, не наблюдается в спектре его соли; исчезает полоса поглощения  $\nu(NH)$  при  $3170\text{ см}^{-1}$  и остается полоса  $\nu(C=N)$  при  $1620\text{ см}^{-1}$ .

При добавлении растворов солей меди (II) и цинка к раствору калиевой соли 2-метил-, -этилтиохиназолонов-4 в метаноле выделяются малорастворимые в обычных органических растворителях комплексы  $CuXRTHz\cdot 2H_2O$  ( $X=NO_3, CH_3COO$ ) и  $ZnXRTHz\cdot H_2O$  ( $X=NO_3, Cl$ ). Комплексы хорошо растворимы в ДМСО и ДМФА.

ИК-спектры комплексов очень похожи на спектр калиевой соли 2-алкилтиохиназолонов. Однако полосы поглощения  $\nu(NH)$  при  $3170\text{ см}^{-1}$  и интенсивная полоса  $\nu(C=O)$  при  $1690\text{ см}^{-1}$  исчезают. В области валентных колебаний двойных связей наблюдаются полосы поглощения при  $1620$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\nu(C=N)$  с участием азота 1 и  $\nu(C=C)$  ароматического кольца.

В комплексах ионы металлов, по аналогии с калиевой солью 2-алкилтиохиназолонов-4, связаны через атом кислорода. По-видимому, в координации участвует также атом азота 3. В результате образуется четырехчленный металлоцикл, в котором происходит перераспределение электронной плотности карбонильной группы. Поэтому в ИК-спектрах ком-

плексов обнаруживается новая полоса  $\nu(C=N)$  с участием азота 3 при  $1540\text{ см}^{-1}$ , смещенная в низкочастотную область в результате координации азота.

Отметим, что в ИК-спектрах комплексов наблюдается интенсивная полоса при  $1355\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в спектрах лигандов, которая отвечает валентному колебанию  $\nu(Cu-O)$ .

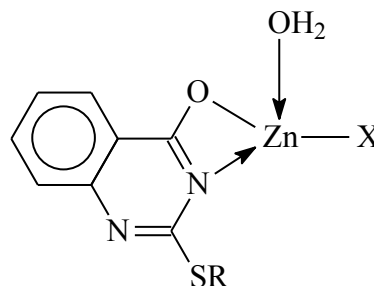
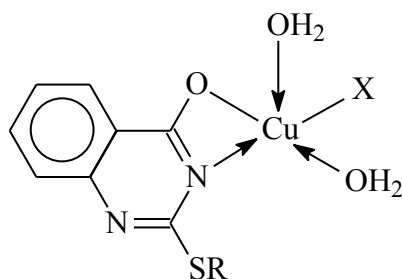
В спектрах комплексов  $CuNO_3RTHz\cdot 2H_2O$  и  $ZnNO_3RTHz\cdot H_2O$  слабые полосы при  $1290$  и  $830\text{ см}^{-1}$ , соответственно, относятся к расщепленному колебанию  $\nu_3$  и  $\nu_2$  координированного нитрат иона [1, с. 18]. Две полосы деформационного колебания  $\nu_4$  координированного нитрат иона наблюдаются при  $810$  и  $770\text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектрах комплексов  $CuCH_3COORTHz\cdot 2H_2O$  обнаруживаются полосы при  $1410$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ , которые отнесены к  $\nu_s(OCO)$  и  $\nu_{as}(OCO)$ , соответственно, что указывает на координацию ацетат иона к центральному атому [4, с. 299; 6, с. 4904].

Вхождение ацедолигандов ( $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ) во внутреннюю координационную сферу комплексов подтверждается также нерастворимостью их в полярных растворителях и значением электропроводности комплексов в растворе ДМСО ( $8-10\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Молекулы воды, входящие в состав комплексов, проявляют в ИК-спектрах комплексов широкую полосу поглощения  $\nu(OH)$  в области  $3400-3500\text{ см}^{-1}$ .

ЭПР-спектр комплекса  $CuNO_3ETHz\cdot 2H_2O$  в поликристаллическом состоянии с параметрами  $g_{||}=1,914$ ,  $A=80\text{ Э}$ ,  $g_{\perp}=2,040$  соответствует тригонально-бипирамидальному строению комплекса с основным состоянием металла  $d^2$ . На этом основании комплексам меди предложено тригонально-бипирамидальное, а комплексам цинка – тетраэдрическое строение:



В электронных спектрах поглощения комплексов  $CuXETHz\cdot 2H_2O$  в ДМСО обнаруживается в области d-d переходов одна полоса при  $14600\text{ см}^{-1}$ , отвечающая  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  переходу квадратно-пирамидального строения [5, с. 140]. В то же время полоса поглощения лиганда в области  $31000-32000\text{ см}^{-1}$  уменьшается в интенсивности. Таким образом, тригонально-бипирамидальное строение комплекса превращается в квадратно-пирамидальное в растворе ДМСО.

В ЭСП комплексов  $ZnXETHz\cdot H_2O$  наблюдается одна полоса координированного 2-этилтиохинолазона-4 при  $30500\text{ см}^{-1}$ . Она, по сравнению со спектром свободного лиганда, смещена в высокочастотную область, что свидетельствует о координации лиганда и сохранении состава комплекса в растворе ДМСО.

**Список литературы:**

1. Изучение комплексообразования хиразолона-4 с солями кобальта (II) фотометрическим методом / З.М. Мусаев, Э.Ш. Якубов, Н.А. Парпиев, Х.М. Шохидоятов // Узб. хим. журн. – 1993. – № 6. – С. 18-22.
2. Comparison of the Infrared Spectra of unidentate and bidentate metallic complexes / K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – P. 4904.
3. Dave L.D., Mathew C., Oommen V. Iron (II) & Oxovanadium (IV) complexes of quinazoline-2-thione // Indian J. Chem. – 1982. – A. 21. – № 6. – P. 645-646.
4. Kokot E., Mockler G.M., Sefton G.L. The magnetic behaviour of some polynuclear methoxide complexes of iron (III) with aromatic acids // Austral. J. Chem. – 1975. – Vol. 28. – № 2. – P. 299-304.
5. Prabhaker B., Reddy K.L., Lingaiah R. Synthesis & characterization 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.
6. Seth M., Khanna N.M. Synthesis of 2-Substituted and 2,3-Disubstituted 4(3H)-Quinazolones // Indian J. Chem. – 1976. – Vol. 14B. – № 7. – P. 536-540.
7. Singh B., Rukhaiyar M.M.P., Sinha R.J. Thioamide bands and nature of bonding-IV // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1977. – Vol. 39. – P. 29-32.