

DOI: 10.32743/UniTech.2021.88.7.12075

**СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ  
3D-МЕТАЛЛОВ С 1-МЕТИЛ-3-БЕНЗИЛХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОНОМ****Каримова Гавхар Шовкатжановна**

кандидат химических наук, ст. науч. сотр.,  
Институт Материаловедения АН РУз  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [gavharshavkatjanovna@mail.ru](mailto:gavharshavkatjanovna@mail.ru)

**Тухтаев Хаким Рахманович**

д-р фарм. наук, профессор кафедры неорганической,  
физической и коллоидной химии Ташкентского фармацевтического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [hakimrahmanovich@gmail.com](mailto:hakimrahmanovich@gmail.com)

**SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDY OF A COMPLEXES OF SOME 3D-METALS  
WITH DERIVATIVES OF 1-METHYL-3-BENZYLQUINAZOLINE-2,4-DIONE****Gavxar Karimova**

Candidate of Science, Institute of materials Science of the of  
Academy of Science of the Republic of Uzbekistan,  
Tashkent, Uzbekistan

**Khakim Tukhtaev**

Doctor of Pharmaceutical Science, Professor,  
Department of inorganic, physical and Colloidal Chemistry,  
Tashkent Pharmaceutical Institute  
Tashkent, Uzbekistan

**АННОТАЦИЯ**

Синтезированы лиганд 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-дион и его комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, УФ-, ИК и ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии

**ABSTRACT**

Synthesis of new ligand 1-methyl-3-benzilquinazolun-2,4-diones was carried out. On it's base some complex compounds of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) chlorides, nitrates and acetates were synthesized. The structure and composition of obtained compounds were determined by methods of elemental analysis, UF-spectrum, IR- and NMR<sup>1</sup>H-spectroscopy.

**Ключевые слова:** лиганд, синтез, анализ, препарат, гербицид, фунгицид, бактерицид, рострегулирующий  
**Keywords:** ligand, synthesis, analysis, drug, herbicide, fungicide, bactericide, growth-regulating

**Введение**

Одним из важных направлений современной координационной химии является синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с биологически активными лигандами.

В химии комплексных соединений существует большое число разнообразных лигандов, сильно отличающихся по свойствам и строению. Одним из важных классов таких соединений являются хиनाзолин-2,4-дион и их производные, которые достаточно широко распространены в растительных и биологических объектах. Среди них выявлены препараты,

обладающие гербицидным, фунгицидным, бактерицидным, рострегулирующим, фармакологическими и др. свойствами [1-3].

Молекула хиназолин-2,4-диона содержит донорные атомы азота и кислорода. Поэтому они, в зависимости от природы металла-комплексобразователя и от условий проведения реакций могут образовывать комплексные соединения различной стереохимии. Следовательно, изучая процесс комплексобразования с различными металлами можно проследить за конкурентной координацией донорных атомов в молекуле хиназолин-2,4-диона.

Известно, что введение в состав биологически активных препаратов жизненно важных металлов не только уменьшает их вредность, но и в большинстве случаев увеличивает биологическую активность препарата и нередко обнаруживаются новые биологические свойства.

Молекула хиназолин-2,4-диона содержат карбонильную группу, атомы азота и кислорода. Поэтому они, в зависимости от природы металла-комплексобразователя и от условий проведения реакций могут образовать комплексные соединения различного состава и строения.

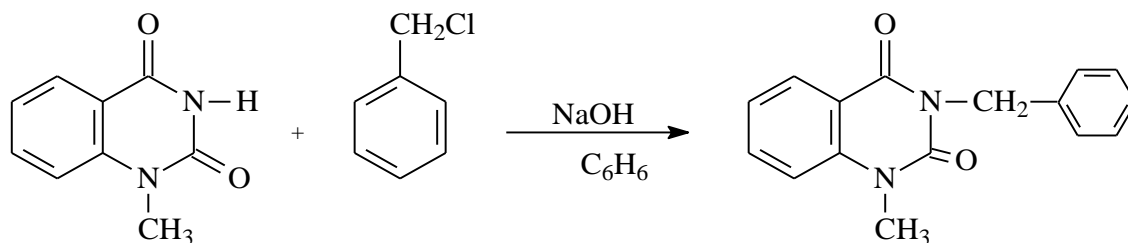
Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию строения и свойств хиназолин-2,4-дион и их производных, их комплексные соединения практически мало изучены [4-5].

#### Цель исследования

Целью данной работы является разработка методики синтеза и получение комплексных соединений некоторых 3d-металлов с 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-дионом. Исследование строения и свойств физико-химическими методами анализа.

#### Материал и методы

В данной работе использовались в виде кристаллогидратов следующие соли: хлориды, ацетаты и нитраты; кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) - все соли марки «ч.д.а.». Для синтеза лигандов использовали конц. HCl, бромид тетрабутиламмония, бензол, бензилхлористый, пропионовую и уксусную кислоты марки «ч». Использованные органические растворители также очищали и высушивали известными методами [6].



к смеси 1,76 г (0,01 моль) 1-метилхиназолин-2,4-диона, 2 г (0,05 моль) NaOH в 20 мл воды, 1,28 г (0,004 моль) бромида тетрабутиламмония и 40 мл бензола добавляли 1,89 г (0,015 моль) хлористого бензила. Смесь нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов [7-10]. Органический слой разделяли, промывали до нейтральной реакции, высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, бензол упаривали, остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 2,5 г (95%). Т.пл. = 134-136 °С. R<sub>f</sub>=0,53 (бензол : ацетон=5:1). C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Синтез комплексов проводили по следующей методике: к раствору 0,513 г (0,0015 моль) 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона (L) в 20 мл толуола при перемешивании добавляли раствор 0,135 г (0,001 моль) хлорида меди (II) в 5-10 мл концентрированного аммиака. Смесь нагревали при постоянном перемешивании в течение 30 мин [11-16]. Затем раствор охлаждали, после охлаждения из раствора

Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-432» (США). Элементный анализ на содержание азота и кислорода - на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия).

ИК спектры сняты на Фурье спектрометре Spectrum GX фирмы «Перкин-Элмер» (США), в таблетках, регистрировали в области 400-4000 см<sup>-1</sup> спрессованных с KBr диаметром 13 мм с разрешением-4 см<sup>-1</sup> на приборе фирмы Перкин-Элмер модели 2000 в вазелине.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на спектрометре Varian Inova-400 UNITY 400+ (400 МГц) в DMSO, внутренний стандарт TMC. Значения R<sub>f</sub> определены на пластинках «Sorbfil» (Россия) и «Whatman® UV-254» (Германия), элюент - смесь бензола с этанолом 5:1; проявители: 1 г KMnO<sub>4</sub> + 4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 96 мл H<sub>2</sub>O, УФ - свет. Температура плавления синтезированных веществ определяли на приборе «Voetius» (Германия) и «MEL-TEMP» (США).

#### Результаты и обсуждение

Для достижения поставленной цели были разработаны способы получения и синтезированы новый лиганд 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-дион и его комплексы с хлоридами, нитратами и ацетатами кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II).

Лиганд 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-дион (L) синтезировали по следующей схеме реакции:

выпадал мелкокристаллический осадок зеленого цвета, который отфильтровали промывали метанолом и высушивали на воздухе. Выход 3,54 г (72 %) продукта, т.пл. 156-158 °С.

Аналогично синтезированы комплексные соединения хлоридов, ацетатов и нитратов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) на основе 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона. Состав синтезированных комплексов устанавливали при помощи элементного анализа. Основные характеристики всех синтезированных комплексных соединений приведены в табл. 1. Из анализа данных полученных из определения элементарного состава комплексных соединений можно заключить, что во все синтезированных комплексных соединения состав комплексов соответствует M:L 1:2.

Таблица 1.

## Характеристики синтезированных комплексов на основе 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона

Соединение	Выход %	Т.пл. °С	Найдено, %			Брутто формула	Цвет	Вычислено, %		
			N	O	Me			N	O	Me
L*	95	134-136	10.81	12.3	-	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	белый	10.53	12.0	-
CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44	138-140	7.23	9.04	15.11	CoC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	розовый	7.08	8.10	14.68
CoL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	51	151-153	13.6	28.33	12.43	CoC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	розовый	12.5	28.57	12.95
CoL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	71	124-126	6.48	21.53	12.73	NiC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	розовый	6.33	21.72	13.12
NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	63	174-176	7.38	8.21	14.51	NiC <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ж/зеленый	7.17	8.08	14.90
NiL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	84	142-144	12.83	28.71	13.61	NiC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	ж/зеленый	12.47	28.52	13.14
NiL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	47	155-157	6.51	22.03	13.76	NiC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ж/зеленый	6.32	21.67	13.32
CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69	220-222	7.3	8.61	15.83	CuC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	зеленый	7.0	8.0	15.75
CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	76	188-190	11.83	28.81	13.81	CuC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	зеленый	12.36	28.26	13.91
CuL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	59	146-148	6.04	21.03	14.11	CuC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	зеленый	6.26	21.47	14.09
ZnL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80	177-179	6.34	7.63	15.89	ZnC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	белый	6.96	7.96	16.17
ZnL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48	154-156	12.58	28.41	14.33	ZnC <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	белый	12.31	28.13	14.28
ZnL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	55	166-168	6.42	21.30	14.07	ZnC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	белый	6.24	21.38	14.48

\*1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона

Строение синтезированных соединений установлено с помощью спектроскопических методов анализа [17-18].

В ИК спектрах 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона (L) в области 3034-3058 см<sup>-1</sup> обнаружена группа полос средней интенсивности ответственные за валентные колебания C-H связи ароматического ядра. Деформационные колебания δ C-H связи найдены при 870-885 см<sup>-1</sup> в виде группы интенсивных полос. Группа полос C-C связи бензольного кольца с высокой интенсивностью обнаружена в области при 1423-1273 см<sup>-1</sup>, а

ν(C-N) в области 1471-1428 см<sup>-1</sup>. Симметричные и асимметричные деформационные колебания метильной группы проявляются в области несколько высоких частот с центра и при ν<sub>as</sub>-1401 и ν<sub>s</sub>-1422 см<sup>-1</sup>, валентные колебания N-CH<sub>3</sub> группы со средней интенсивностью проявляются при 2788-2792 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп положений 2 и 4 проявляются при 1679 см<sup>-1</sup> и 1723 см<sup>-1</sup> соответственно.

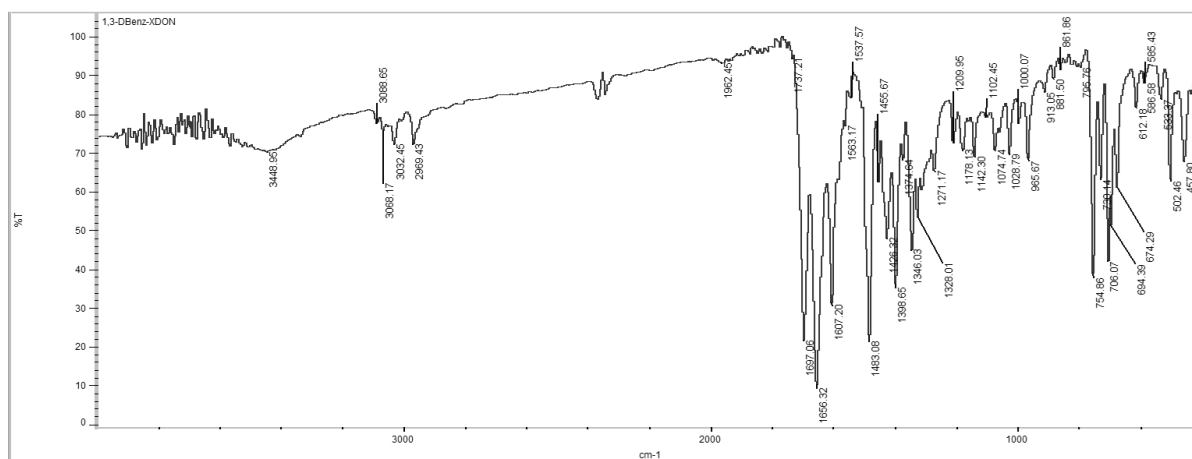


Рисунок 1. ИК спектр 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона

Строение синтезированного лиганда L было дополнительно установлено методом ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии. В ЯМР<sup>1</sup>H спектре 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона протоны хиназолиндионового фрагмента проявляются в области δ 7.78-8.05 м.д., ароматические протоны бензильной группы в области δ 7.11-7.53 м.д. Резонансный сигнал N-CH<sub>3</sub> группы проявляется в виде синглета при δ 3.12 м.д. Метиленовый протон обнаружен в виде дублета при δ 3.62 и 4.20 м.д. [19-20].

Взаимодействием растворов лиганда с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, где: M- Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II); L-1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-дион; X - Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

В ИК спектре комплекса полосы поглощения валентных колебаний валентных колебаний карбонильных групп положений 2 и 4 проявляются при 1679 см<sup>-1</sup> и 1723 см<sup>-1</sup> соответственно. Значительным

изменениям подвергается положение полос валентных колебаний связи C-N, сдвигаясь на  $42 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с их положением в ИК спектре лиганда (табл.2). Появление новых отсутствующих в ИК спектре свободного лиганда полос при  $584 \text{ см}^{-1}$  ответственных за валентные колебания связи M-O,

позволяет сделать вывод, что координация металла происходит по атому кислорода карбонильной группы [21]. Молекулы воды, входящие в состав комплекса проявляются в области  $3500 \text{ см}^{-1}$ , что соответствуют валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп.

Таблица 2.

Основные частоты в ИК спектрах 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона и его комплексов (см-1)

Соединение	$\nu$ (C-O-C)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C-N)	$\nu$ (N-CH <sub>3</sub> )	$\nu$ (O-Me)
L	1142	1723	1471	2797	-
ZnL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1157	1725	1530	2760	581
ZnL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1147	1700	1550	2784	555
ZnL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1111	1730	1478	2802	516
CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1070	1710	1512	2809	584
CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1104	1670	1512	2817	520
CuL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1100	1695	1542	2766	585
NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1020	1750	1577	2741	590
NiL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1070	1680	1448	2879	552
NiL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1140	1714	1560	2818	575
CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1040	1701	1579	2800	560
CoL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1054	1698	1543	2766	563
CoL <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1128	1704	1588	2780	547

Для диамагнитных комплексов были проведены ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопические исследования.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре комплекса ZnL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> при  $\delta$  3.25 м.д. в виде триплета имеется сигнал от протонов, характерный для N-3 метиленовой группы. Дублет-дублетные сигналы протонов бензольного кольца смещаются в область слабого поля и имеют центры при  $\delta$  7.32 и 7.84 м.д. В ЯМР<sup>1</sup>H спектре комплекса ацетата Zn(II) в области сильного поля при  $\delta$  1.90-

1.94 м.д. наблюдается синглетный сигнал, отнесенный к протонам метильной группы ацидолиганда, а синглет 1-метиленовой группы проявляется при 3.48 м.д.

В УФ спектрах комплексов также наблюдается сдвиг полос поглощения [22]. В УФ-спектре лиганда максимумы поглощения наблюдаются в области 220-265 нм, а в комплексах данные полосы поглощения наблюдаются около 225-240 нм.

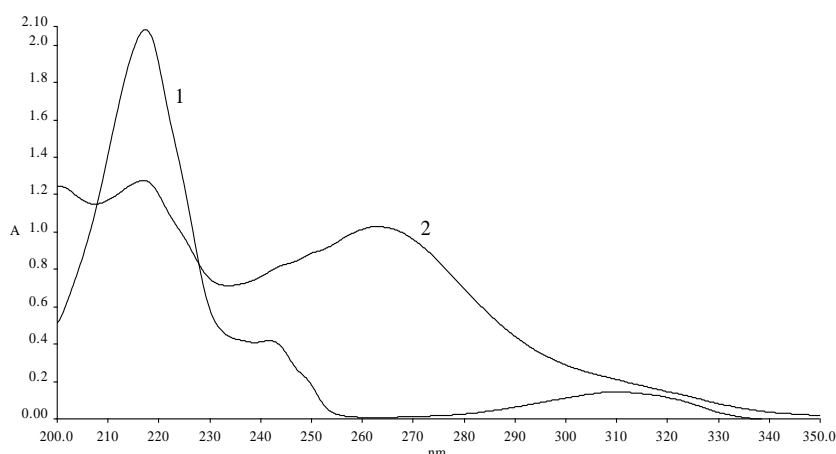
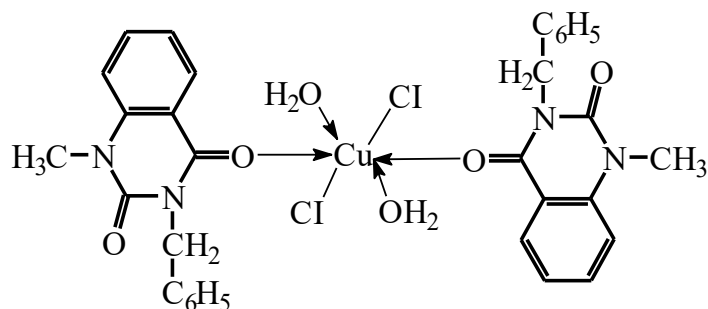


Рисунок 1. УФ-спектр комплекса CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1) и лиганда 1-метил-3-бензилхиназолин-2,4-диона (2)

Существенный сдвиг полос в УФ-спектрах комплексов по сравнению с их положением в УФ спектре лиганда показывает наличие взаимодействия между лигандом и солями металлов и образовании нового соединения.

### Заключение

На основании спектроскопических исследований полученных комплексов можно заключить, что в комплексах координация лиганда осуществляется через кислород карбонильной группы двух молекул лиганда, третье и четвертое места координационного полиэдра занимают молекулы ацидолигандов.



Молекулы воды дополняют окружение металла до октаэдра.

#### Список литературы:

1. Шахидоятов Х.М. «Хиназолон-4 и их биологическая активность», Ташкент, изд. «ФАН», 1988, с. 3-4.
2. Вильямсон Т. Химия хиназолина // Гетероциклические соединения: Сб. науч. тр./Под ред. Р. Эльдерфильда. М.: ИЛ, 1960. Т. 6. С. 268-311.
3. Albert A. Physical Methods in Heterocyclic Chemistry/Ed. By A.R. Katritzky. 1963. P. 1.
4. Armarego M.L. F. Quinazolines//Heterocyclic Compounds Fused Purimidines. Part I/Ed. By D.J. Brown. New York, London, Sydney: inter-science, 1967. Part. 1. 539 p.
5. Абеленцев В.И., Гольшин Н.М., Иванова С.Н., Швецов-Шиловский Б.И. Способ усиления активности фунгицида // А.с. 229093 СССР. 1998. - №32.
6. Патент №57-116053. Япония. Производные хиназолина и способ их получения // Микки Хидаки // РЖХим. 1983. 1201168П. -С.44.
7. Озеров А.А., Новиков М.С. Селективный синтез 1-бензилхиназолин-2,4(1H,3H)-диона. // Волгоградский научно-мед.журнал. -2019. №1. -С. 33-36
8. Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. Синтез и хлорсульфонилирование несимметричных 1-метил-3-алкилхиназолин-2,4-дионов. // Химия и хим.технол.журнал.-2008.-№ 1.-С. 50-53.
9. Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. Синтез и хлорсульфонилирование несимметричных 1-метил-3-алкилхиназолин-2,4-дионов. // Химия и хим.технол.журнал.-2008.-№ 1.-С. 50-53
10. Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. Несимметричные 1,3-диалкил-6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионы нуклеофильного замещения. // ХГС.-2009.-№2.-С.215-226.
11. Л.Н. Гапурова, Ш.А. Кадирова, Д.С. Рахмонова, М.И. Олимова, Г.К. Алиева. Синтез и исследование комплексных соединений нитратов 3d-металлов с 2-аминобензимидазолом // Узбекский химический журнал. -2020. - №4. -С. 19-28.
12. Якубов Э.Ш. Синтез и исследование комплексных соединений кобальта(II), меди (II) и цинка с хиназолоном-4 и его производными. // Автореф. Дисс. Канд. Хим. Наук.-Ташкент, 1993.-22 с.
13. Visnjevas A., Tusek-Bozic L., Sunjic V. Bis( $\mu_2$ -chloro)-bis(6-bromo-1,4-dihydro-4-hydroxy-1-methyl-4-(2'-pyridyl)-1,3-quinazoline-N,N')- dichloro-di-copper (II) monohydrate and cis-dichloro-(6-bromo-1,4-dihydro-4-etoxy-1-methyl-4-(2'-pyridyl)-1,3-quinazoline-N,N')-copper (II) // J. Inorg. Chem. 2001. -№125. -P.2647-2651.
14. Turgunov K., Shomurotova S., Mukhamedov N., Tashkhodjaev B. Diaqua-dichlorido-bis(quinazolin-4(1H)-one-kN<sup>3</sup>)-copper (II) // Acta Crystallogr., Sect. E:Struct. Rep. Online, 2010. -E.66. m1680.
15. Karimova G.Sh., Ashurov J.M., Mukhamedov N.S., Parpiev N.A., Shakhidoyatov K.M. 1,3-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-2,4-dione // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. - Copenhagen, 2010. E66, No 1547.
16. Turgunov K., Englert U. Catena-[bis( $\mu_2$ -chloro)-bis(quinazolin-4(3H)-one)-cadmium(II)] // Acta Crystallogr., Sect. E:Struct. Rep. Online, 2010. -E.66. m1457.
17. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Ташкент: Фан, 1986. С. 198.
18. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. -Москва: Мир. 1996. - 204 с.
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. Москва.: Мир, 1971. -318 с.
20. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений: перевод с англ. -Москва: Мир. 1965. -С. 14-144.
21. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Москва: Мир, 1985. - 229 с.
22. Козицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Москва: Высшая школа., 1971. -С. 214-234.