

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА С 2-МЕТОКСИКАРБОНЛАМИНОХИНАЗОЛОНОМ-4

Якубов Э.Ш.¹, Назаров Ф.С.², Назаров Ф.Ф.³, Хамдамова Ч.Х.⁴,
Ибрагимов К.И.⁵ Email: Yakubov1159@scientifictext.ru

¹Якубов Эркин Шомуродович – доцент,
кафедра химии,

Каршинский государственный университет;

²Назаров Фархад Сабирович - старший преподаватель,
кафедра химии;

³Назаров Феруз Фарходович – ассистент,
кафедра химической технологии;

⁴Хамдамова Чарос Хайдаровна – студент;

⁵Ибрагимов Куванчбек Исмаилович – студент,
кафедра химии,

Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Аннотация: в координационной химии существует большое число разнообразных лигандов, сильно отличающихся по свойствам и строению. Одним из важных классов таких соединений является хиначолон-4 и его производные, которые достаточно широко распространены в растительных и биологических объектах. Среди них выявлены препараты, обладающие гербицидным, фунгицидным, бактерицидным, рострегулирующими, фармакологическими и другими свойствами.

Синтезированы 10 новых комплексных соединений кобальта(II), меди(II) и цинка с хиначолоном-4. Проведена их идентификация. На основании химического анализа, ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии установлено их строение в твердом состоянии и в растворе. Хиначолон-4 и его производные, которые достаточно широко распространены в растительных и биологических объектах.

Ключевые слова: кобальт, медь, цинк, ЭПР-спектры, комплексных соединений, лиганд, монодентатная, ацетат, ион, анион, карбонильная, металлоцикл, депротонированный кислород, молекула, метильная группа, протон, ароматического кольца.

COMPLEX CONNECTIONS OF COBALT (II), COPPER (II) AND ZINC WITH 2-METHOXYCARBONYLAMINOHINASOLONE-4

Yakubov E.Sh.¹, Nazarov F.S.², Nazarov F.F.³, Khamdamova Ch.H.⁴, Ibragimov K.I.⁵

¹Yakubov Erkin Shomurodovich - Associate Professor,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY,
KARSHI STATE UNIVERSITY;

²Nazarov Farhad Sabirovich - Senior Lecturer,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY;

³Nazarov Feruz Farhodovich – Assistant,
DEPARTMENT OF CHEMICAL TECHNOLOGY;

⁴Khamdamova Charos Haydarovna - student;

⁵Ibragimov Kuvanchbek Ismat Ugli – student,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY,
KARSHI ENGINEERING ECONOMIC INSTITUTE,
KARSHI, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: in coordination chemistry, there are a large number of diverse ligands that are very different in properties and structure. One of the important classes of such compounds is quinazoline-4 and its derivatives, which are widely distributed in plant and biological objects. Among them, drugs with herbicidal, fungicidal, bactericidal, growth regulating, pharmacological, and other properties have been identified. 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. Quinazoline-4 and its derivatives, which are widely distributed in plant and biological objects.

Keywords: cobalt, copper, zinc, EPR spectra, complex compounds, ligand, monodentate, acetate, ion, anion, carbonyl, metalcycle, deprotonated oxygen, molecule, methyl group, proton, aromatic ring.

УДК 546.562+547.856

Одним из важных направлений современной координационной химии является синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с биологически активными лигандами. Создание новых высокоэффективных биологически активных препаратов является одной из проблем современной медицины и сельского хозяйства. В решение этой проблемы существенную помощь может сказать целенаправленный синтез координационных соединений биометаллов с физиологически активными органическими соединениями. 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. Целью работы является определение условий синтеза, установление состава и строения координационных соединений меди(II) с хиназолоном-4 и его 2-оксо-, -тиоксо-, -амино- и -метоксикарбониламинопроизводными. Определение способа координации лигандов и зависимости физико-химических свойств синтезированных соединений от их строения.

2-Метоксикарбониламинохиназолоном-4 (МКАНz) является потенциальным комплексообразующим лигандом. Он может существовать в виде нескольких таутомерных форм вследствие подвижности атомов водорода, связанных с азотами [1].

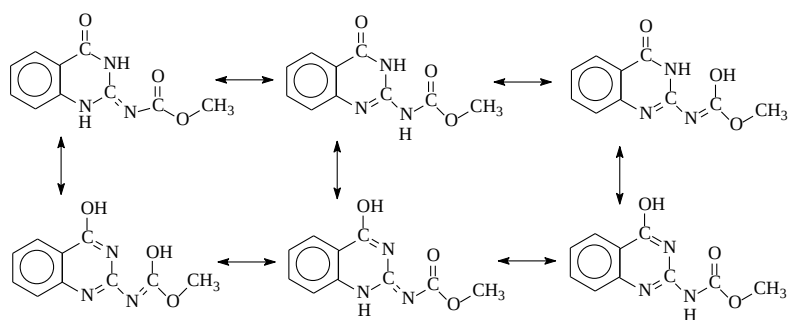


Рис. 1. Статус таутомерия 2-Метоксикарбониламинохиназолоном-4

При взаимодействии солей меди(II) и цинка с монокалевой солью МКАНz в растворе метанола выделяются слабо растворимы зеленные комплексы меди(II) $\text{CuXMКАNz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{NO}_3$, CH_3COO) и бесцветные комплексы цинка $\text{ZnXMКАNz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, NO_3) соответственно, в которых 2-метоксикарбониламинохиназолоном-4 вступает как одноосновной анион.

В ИК спектрах комплексов меди(II) и цинка исчезают полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1740 и 1690 cm^{-1} , соответствующие карбонильной группе радикала HNOCOCCH_3 и хиназолона-4 соответственно. В спектрах также отсутствуют полосы при 3210 и 2950 cm^{-1} , характерные для $\nu(\text{NH})$. Вместо них в спектрах комплексов меди появляется широкая полоса с центром около 3200 cm^{-1} и слабая полоса при 3400 cm^{-1} , отвечающие $\nu(\text{OH})$, входящих в состав комплексов молекул воды. Полосы поглощения нитратного и ацетатного ионов проявляются очень слабо, порой четко обнаружить все полосы не удается. Так, в спектре нитратного комплекса меди(II) можно обнаружить лишь слабые полосы при 800 и 1470 cm^{-1} , которых можно отнести к плоскостно-деформационному колебанию ν_4 и одному из двух расщепленных полос валентного колебания ν_3 координированного нитратного иона. Остальные полосы нитратного иона (ν_2 , вторая полоса ν_3) нами не обнаружены. В спектре ацетатного комплекса меди полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ проявляются, соответственно, при 1590 и 1385 cm^{-1} в виде слабых полос. Разница $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ составляет 205 cm^{-1} , что указывает на монодентатную координацию ацетатного иона [2].

Таким образом по данным ИК спектров в комплексах $\text{CuXMКАNz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{NO}_3$, CH_3COO) нитратный и ацетатный анионы координированы с металлом и входят во внутреннюю координационную сферу комплексов. Этот вывод согласуется со значением электропроводности комплексов в растворе ДМСО (5-7 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), указывающие на неэлектролитный характер растворов и непосредственную координацию анионов с металлом. На этом основании комплексам $\text{CuXMКАNz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно предложить один из следующих способов бидентатной координации аниона МКАНz. Однако не исключена возможность монодентатной координации аниона МКАНz с образованием ионной связи через одного из двух кислородов или атомом азота 3 – наиболее активного азота в молекуле МКАНz [1, 3].

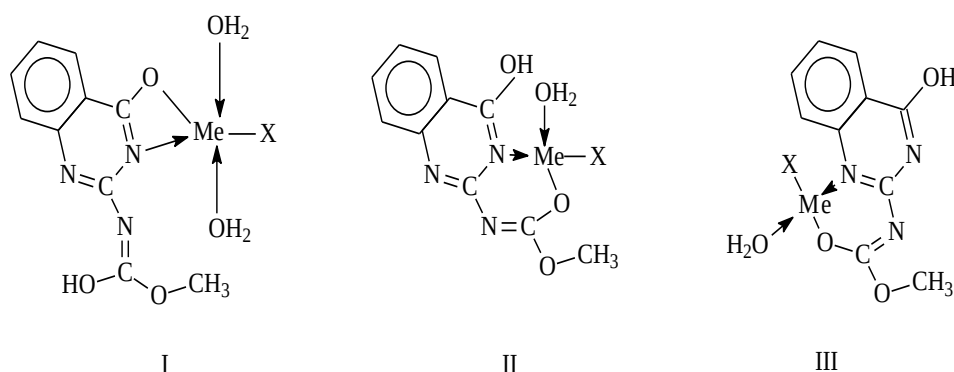


Рис. 2. Ионная связь моноцентрат аниона МКАНз с кислородом и азотом

Как видно из предложенных структур, в молекуле аниона МКАНз отсутствуют карбонильные группы и группы NH, что соответствует ИК спектрам комплексов и результатам электропроводности растворов комплексов. На наш взгляд, координация аниона МКАНз через карбонильный кислород хиразолона и азот 3 (структура 1) маловероятна в связи с неустойчивостью четырехчленного металлоцикла. Из двух возможных структур II и III, в которых анионы МКАНз координируются бидентатно образуя шестичленный металлоцикл, предпочтительно строение II, поскольку, как было установлено в [1], наиболее координационноспособным атомом является азот в положении 3 по сравнению с азотом в положении 1. Однако, ЭПР спектр комплекса $\text{CuCH}_3\text{COOMKANz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Параметры ЭПР анизотропного спектра совпадают. Обращение g-факторов ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) указывает на основное состояние металла d_z^2 , что реализуется в случае тригонально-бипирамидального строения комплекса. Идентичность параметров ЭПР указывает на аналогичную координацию аниона МКАНз – через депротонированный кислород в положении 4 и атом азот 3. В этом случае NHCOOCH_3 – группа не участвует в координации с металлом.

Две молекулы воды, входящие в состав комплексов, дополняют строение комплексов до тригональной бипирамиды.

В ИК спектрах комплексов полосы $\nu(\text{OH})$ молекул воды и OH группы МКАНз дают широкую полосу при 3200 и слабую полосу при 3400 см^{-1} . Уширение полосы 3200 см^{-1} обусловлено участием этих молекул в образовании сильных водородных связей. ИК спектры комплексов цинка $\text{ZnXMKANz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ очень похожи с таковыми комплексов меди(II) и отличаются лишь наличием интенсивной, относительно не широкой полосы при 3500 см^{-1} , по положению соответствующей некоординированной молекулы воды. Изменение полос поглощения МКАНз такое же, как и в спектре комплексов меди(II). На этом основании к комплексам $\text{ZnXMKANz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно предположить аналогичную бидентатную координацию аниона МКАНз с образованием четырехчленного металлоцикла. И в этом случае хлор и нитрат координированы с металлом, поскольку электропроводность этих комплексов в растворе ДМСО соответствует неэлектролиту. Таким образом бидентатно координированная молекула аниона МКАНз, хлор или нитрат анионы заполняют три места в наиболее вероятной тетраэдрической структуре комплекса цинка. Четвертое координационное место заполняется одной молекулой воды. Следовательно в комплексах $\text{ZnXMKANz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ анион МКАНз координирован как показано на структуре 1 и комплекс имеет тетраэдрическое строение.

В ПМР спектре МКАНз в растворе ДМСО метильная группа проявляется в виде синглета при $3,70$ м.д. Сигналы протонов ароматического кольца обнаружены в области $7,00 - 7,77$ и $7,92 - 8,15$ м.д. в виде мультиплета ABCD системы. [4]. В спектре комплекса $\text{ZnXMKANz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ сигнале аниона МКАНз несколько уширены и смещены. Метильная группа наблюдается как синглет при $3,63$ м.д., сигналы протонов ароматического кольца – в виде плохо разрешенного мультиплета в области $7,13 - 7,67$ и $7,80 - 8,05$ м.д. Молекула воды в составе комплекса проявляет синглет при $3,45$ м.д. В эту же область попадает сигнал протона NH группы. Таким образом уширение и некоторое смещение сигналов хиразолона свидетельствует с координации его с металлом.

В электронном спектре поглощения комплексов $\text{CuXMKANz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе ДМСО проявляется полоса 13400 см^{-1} , отвечающая d-d переходу октаэдрического комплекса. Полоса переноса заряда перекрывается интенсивными полосами МКАНз при 29500 и 31300 см^{-1} . В спектре комплексов $\text{ZnXMKANz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается интенсивная полоса при 32500 см^{-1} , которая может быть отнесена к полосе переноса заряда тетраэдрического комплекса и полосе МКАНз.

При взаимодействии двукальевой соли МКАНз с нитратом или ацетатом меди(II) и кобальта(II) в метаноле образуется темнозеленый комплекс $\text{CuXMKANz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и красный комплекс $\text{CoMKANz} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно. В этих комплексах МКАНз вступает как двухосновной анион. ИК спектры комплексов $\text{CuMKANz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoMKANz} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ очень похожи друг на друга. В них отсутствуют полосы $\nu(\text{NH})$ и

$\nu(\text{C}=\text{O})$ МКАНz. Наблюдается широкая полоса $\nu(\text{OH})$ 3300 см^{-1} , интенсивность которой в спектре комплекса кобальта больше. В области двойных связей наблюдается одна широкая полоса при 1600 см^{-1} , отвечающая преимущественно $\nu(\text{C}=\text{N})$. На этом основании предлагаем структуру, в которой карбонильные и NH группы МКАНz отсутствуют и лиганд координирован тридентатно, образуя четырех и шестичленные металлоциклы.

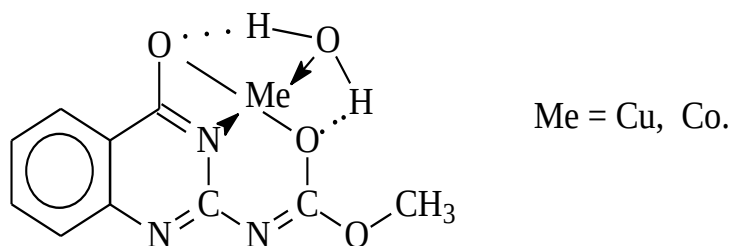


Рис. 3. Металлическое вещество – МКАНz

Четвертое координационное место в плоскости занимает молекула воды, которая участвует в образовании сильной водородной связи и проявляет широкую полосу $\nu(\text{OH})$ при 3300 см^{-1} . Вторая молекула воды вероятно координирована в аксиальное положение и также участвует в образовании водородных связей. Эти выводы основаны на данных ИК спектров комплексов, где отдельная полоса молекул воды, неучаствующих в образовании водородных связей, не обнаружена.

Список литературы / References

1. Ураков Б.А. Множественная реакционная способность 2-оксо-, -тиоксо-, -ацетиламино-, -метоксикарбониламино-4-оксохиназолинов в реакциях метилирования: Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1990.
2. 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.
3. Якубов Э.Ш., Норматов Б.Р. 2-Карбоксиметиламинохиназolon-4 ва унинг комплекс бирикмалари. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции. Бухарский инженерно-технологический институт. Бухара. 2014. 8-9-апреля.
4. Шахидоятов Х.М. Хиназолон-4 и их биологическая активность. Ташкент: ФАН, 1988. 138 с.
5. 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.