

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

Якубов Э.Ш.

к. х.н., доцент КаршиГУ,

Яхшиева Ю.Р.

преп. ТашФарМИ,

Пулатова Ф.О.

к. х.н., доцент ТашФарМИ,

Дустмуродов М.М.

преп. ТашФарМИ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8012345>

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.

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

При взаимодействии солей меди(II) и цинка с монокальевой солью 2-карбоксиметиламинохиразолоном-4 (КМАХ) в растворе метанола выделяются слабо растворимы зеленные комплексы меди(II) $\text{CuX KMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{NO}_3$, CH_3COO) и бесцветные комплексы цинка $\text{ZnX KMAX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, NO_3) соответственно, в которых 2-карбоксиметиламинохиразолоном-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 HNOCOSCH_3 и хиразолона-4 соответственно (рис.1). 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 плоскоотно-деформационноу 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 [1].

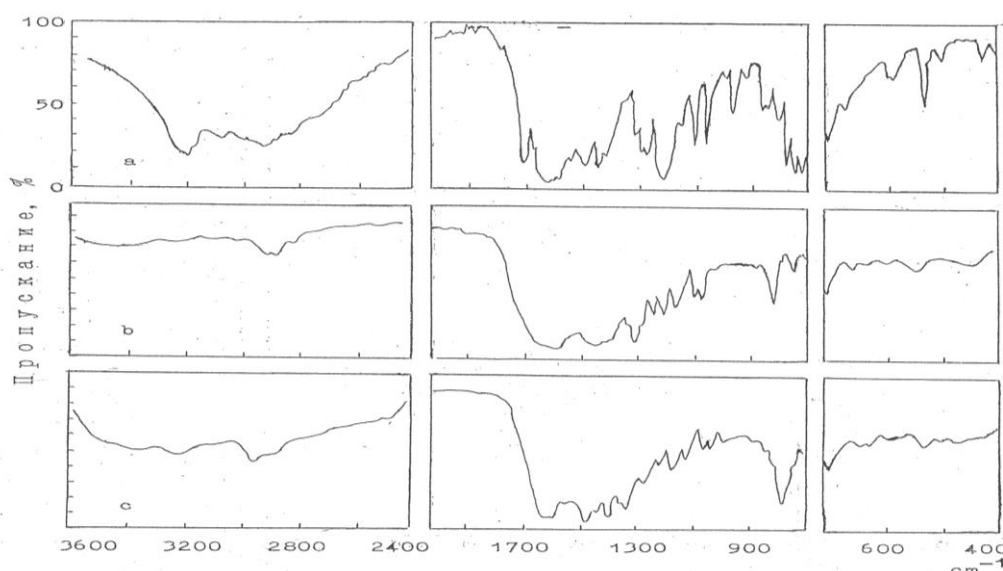
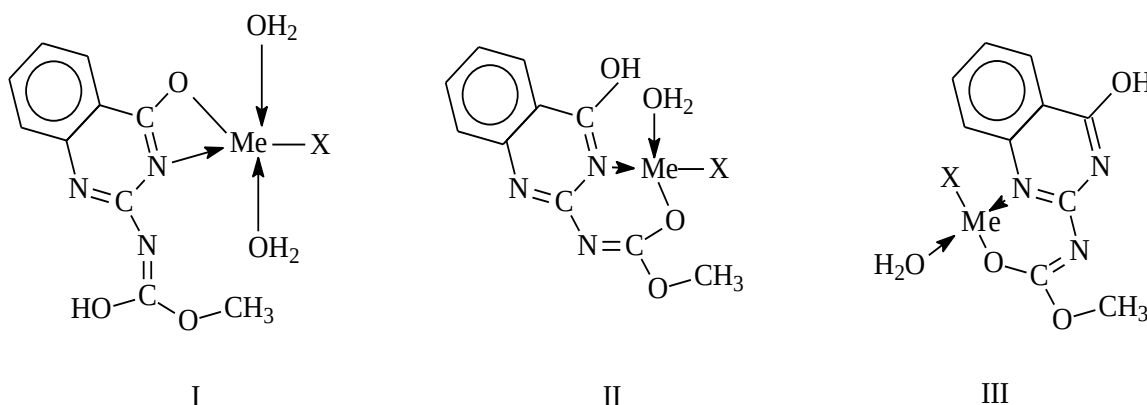


Рис. 1. ИК спектры KMAX (а), $\text{CuCH}_3\text{COOKMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) и $\text{CuNO}_3 \cdot \text{KMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с).

Таким образом по данным ИК спектров в комплексах $\text{CuXKMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3$, 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 ($5\text{--}7 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), указывающие на неэлектролитный характер растворов и непосредственную координацию анионов с металлом. На этом основании комплексам $\text{CuXKMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно предложить один из следующих способов бидентатной координации аниона KMAX. Однако не исключена возможность монодентатной координации аниона KMAX с образованием ионной связи через одного из двух кислорода или атомом азота 3 – наиболее активного азота в молекуле KMAX [1, 2].



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

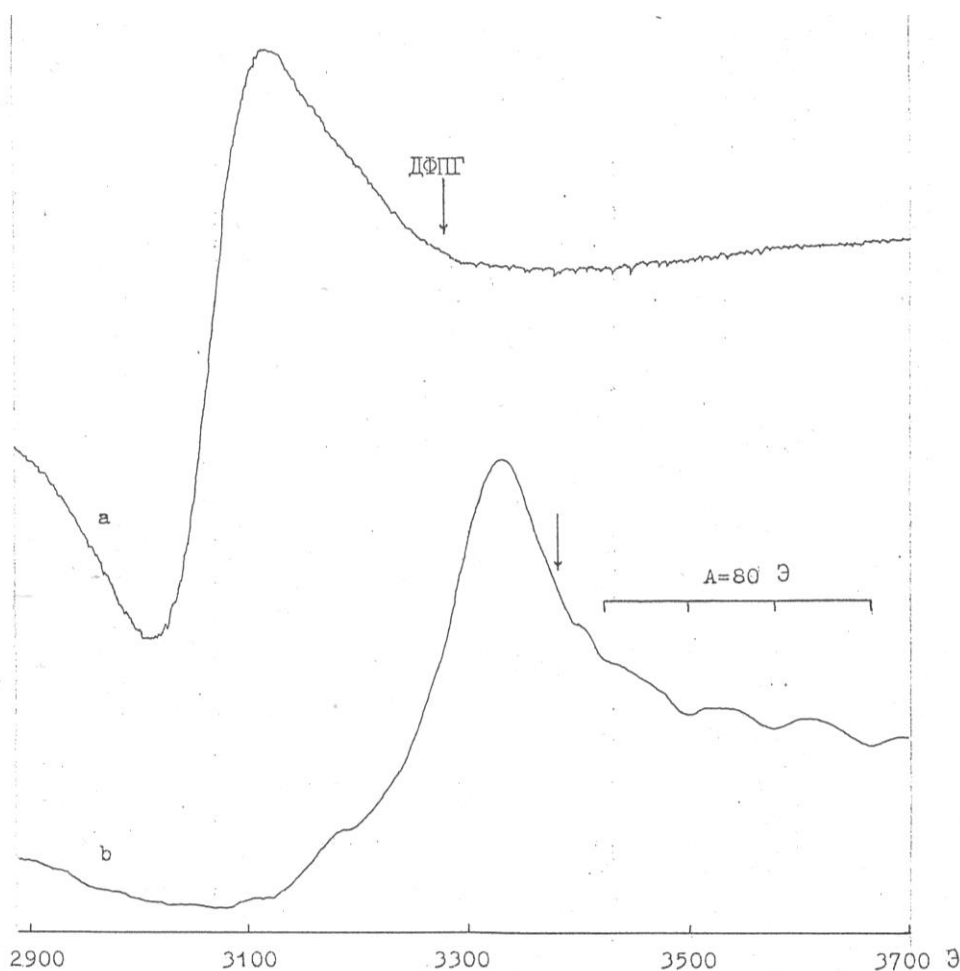


Рис. 2. ЭПР спектры $\text{CuCH}_3\text{COOKMAX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при 77 К (а) и в поликристаллическом состоянии (b).

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 КМАХ – 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 КМАХ 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 $\text{ZnXKMAX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 КМАХ такое же, как и в спектре комплексов меди(II). На этом основании к комплексам $\text{ZnXKMAX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно предположить аналогичную бидентатную координацию аниона КМАХ 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 КМАХ, хлор или нитрат анионы заполняют три места в наиболее вероятной тетраэдрической структуре комплекса цинка. Четвертое координационное место заполняется одной молекулой воды. Следовательно в комплексах $ZnXKMAH \cdot H_2O$ анион КМАХ координирован как показано на структуре 1 и комплекс имеет тетраэдрическое строение.

В ПМР спектре КМАХ 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 (рис. 3) [3]. В спектре комплекса $ZnXKMAH \cdot H_2O$ сигнале аниона КМАХ несколько уширены и смешены. 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 смешение сигналов хиразолона свидетельствует с координации его с металлом.

В электронном спектре поглощения комплексов $CuXKMAH \cdot 2H_2O$ в растворе ДМСО проявляется полоса 13400 cm^{-1} , отвечающая d-d переходу октаэдрического комплекса. Полоса переноса заряда перекрывается интенсивными полосами КМАХ при 29500 и 31300 cm^{-1} (рис. 4). В спектре комплексов $ZnXKMAH \cdot H_2O$ наблюдается интенсивная полоса при 32500 cm^{-1} , которая может быть отнесена к полосе переноса заряда тетраэдрического комплекса и полосе КМАХ.

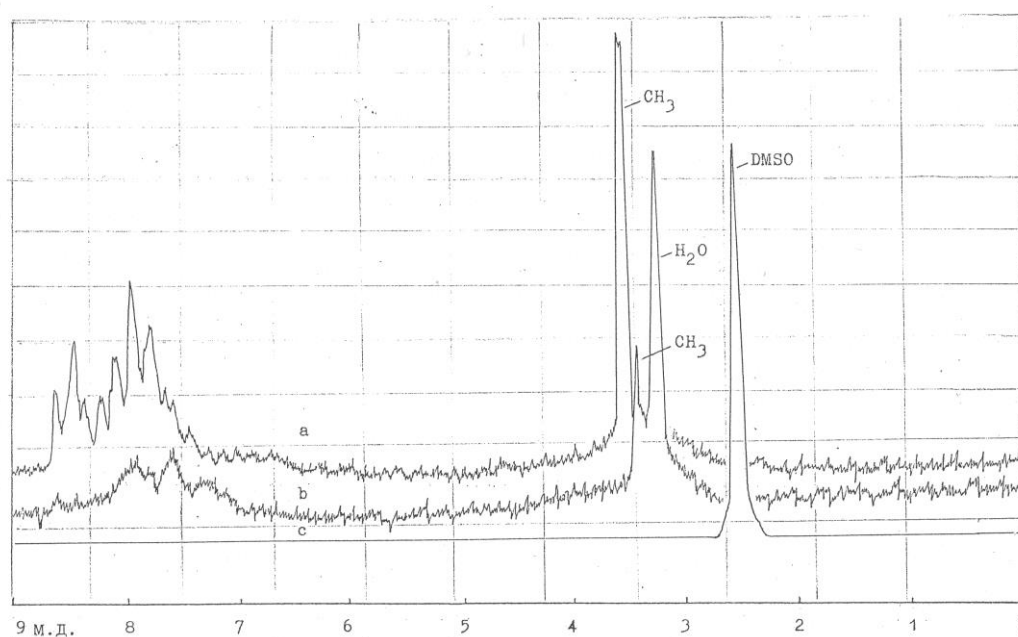


Рис. 3. ПМР спектры КМАХ (а), $ZnCl \cdot KMAH \cdot H_2O$ (b) в ДМСО (с).

При взаимодействии двукальевой соли КМАХ с нитратом или ацетатом меди(II) и кобальта(II) в метаноле образуется темнозеленый комплекс $CuXKMAH \cdot 2H_2O$ и красный комплекс $CoKMAH \cdot 3H_2O$ соответственно. В этих комплексах КМАХ вступает как двухосновной анион.

ИК спектры комплексов $CuKMAH \cdot 2H_2O$ и $CoKMAH \cdot 3H_2O$ очень похожи друг на друга. В них отсутствуют полосы $\nu(NH)$ и $\nu(C=O)$ КМАХ. Наблюдается широкая полоса

$\nu(\text{OH})$ 3300 cm^{-1} , интенсивность которой в спектре комплекса кобальта больше. В области двойных связей наблюдается одна широкая полоса при 1600 cm^{-1} , отвечающая преимущественно $\nu(\text{C}=\text{N})$.

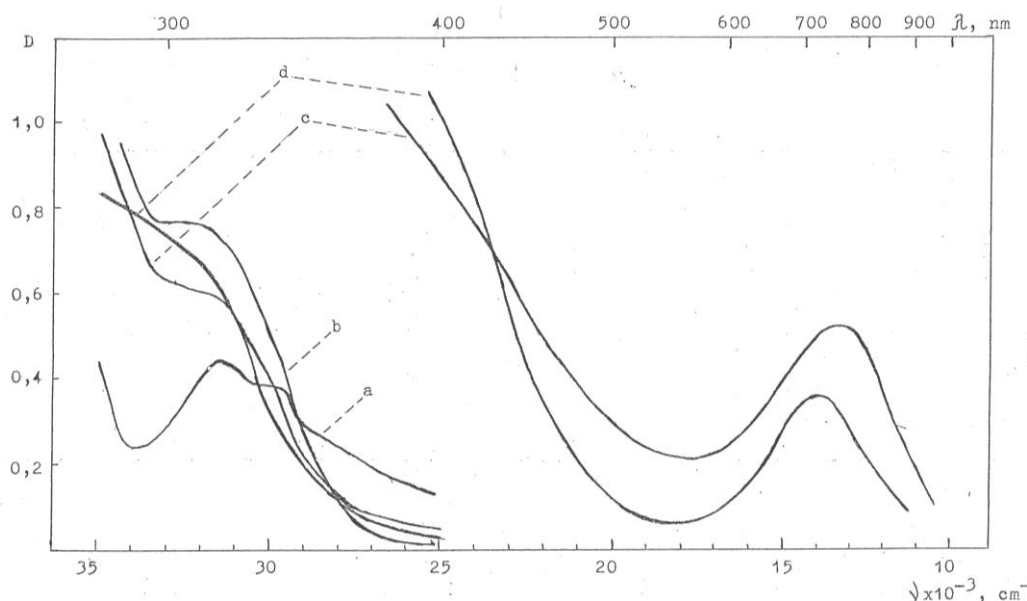
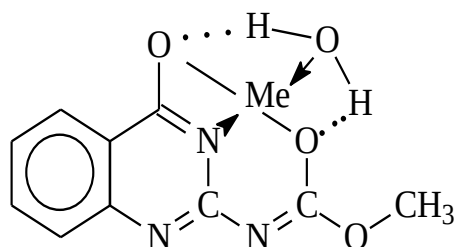


Рис. 4. ЭСП КМАХ (а), $\text{ZnNO}_3\text{KMAX}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{CuNO}_3\text{KMAX}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с) и $\text{Cu}(\text{Hz})(\text{KMAX})$ (d) в ДМСО.

На этом основании предлагаем структуру, в которой карбонильные и NH группы КМАХ отсутствуют и лиганд координирован тридентатно, образуя четырех и шестичленные металлоциклы.

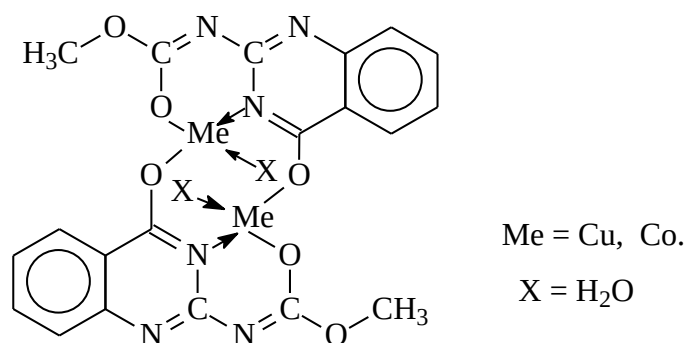


$\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}.$

Четвертое координационное место в плоскости занимает молекула воды, которая участвует в образовании сильной водородной связи и проявляет широкую полосу $\nu(\text{OH})$ при 3300 cm^{-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.

К сожалению из-за нерастворимости комплексов $\text{CoKMAX}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuKMAX}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, снять их электронные и ЭПР спектры в растворе не удалось.

Плохая растворимость комплексов и неустойчивость четырехчленного металлоцикла допускает образование комплексов димерного строения



Что также хорошо согласуется с ИК спектрами комплексов. Для окончательного выбора той или иной структуры, необходимы дополнительные исследования (определение молекулярной массы, изучение ЭПР спектров).

В спектре CoKMAX·3H₂O в области 555 и 445 см⁻¹ появляются слабые полосы, отсутствующие в спектре лиганда, отвечающие $\nu(\text{Co-N})$ и $\nu(\text{C-O})$ соответственно [4]. Полосы $\nu(\text{Cu-N})$ и $\nu(\text{Cu-O})$ проявляются при 540 и 465 см⁻¹.

Таким образом соли меди(II) и цинка с одноосновным анионом 2-карбоксиметиламинохиназолоном-4 образуют комплексы MeXKMAX·nH₂O (X=Cl, NO₃, CH₃COO), в которых анион KMAX координируется через депротонированный кислород в положении 4 и атом азота в положении 3. При этом комплексы меди(II) имеют тригонально-бипирамидальное строение, а комплексы цинка – тетраэдрическое строение, которые достраиваются координированными молекулами ацедолигандов и растворителя. Соли меди(II) и кобальта(II) с двухосновным анионом 2-карбоксиметиламинохиназолоном-4 образуют комплексы MeXKMAX·nH₂O, в которых анион KMAX координируется тридентатно с участием кислорода в положении 4, азота в положении 3 и карбонильного кислорода радикала –NHCOOCH₃. При этом образуются сопряженные четырех- и пятичленные металлоциклы. Комплексы имеют обычные для них квадратно-пирамидальное или октаэдрическое строения.

Список литературы:

1. 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.
2. 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.
3. Шахидоятов Х.М. Хиназолон-4 и их биологическая активность. - Ташкент: ФАН, 1988. – 138 с.
4. Rai, B.K., Baluni, A. 7007101030;6507024743;
Coordination compounds of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with thiosemicarbazone of a series of quinazolinone derivatives: Their preparation, characterization and structural investigation (2001) Asian Journal of Chemistry, 13 (2), pp. 725-729. Cited 6 times.
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0034899121&partnerID=40&md5=cebfa85e5b280ccf411c051257c40293>