

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.654:547.581

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОКСАЗИНОВ

Шамсутдинова Медина Хумаидовна
кандидат хим. наук, доцент кафедры химии,
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» г. Грозный
Ташлигов Нур-Магомед Резванович
студент 4 курса биолого-химического факультета
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» г. Грозный
Курбанов Юнус Якубович
Ординатор 1 года обучения
Северо-Осетинская медицинская академия
г. Владикавказ

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (II) WITH BENZOXASINE DERIVATIVES

Shamsutdinova Medina Humaidovna
Candidate of the Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry,
FGBOU VO "Chechen State University", Grozny
Tashligov Nur-Magomed Rezvanovich
4-year student of the Faculty of Biology and Chemistry
FGBOU VO "Chechen State University", Grozny
Kurbanov Yunus Yakubovich
Resident 1 year of study
North Ossetian Medical Academy
Vladikavkaz
DOI: [10.31618/nas.2413-5291.2020.1.57.263](https://doi.org/10.31618/nas.2413-5291.2020.1.57.263)

АННОТАЦИЯ

В данной работе химическим методом синтезированы координационные соединения Co(II) с производными дигидро-4H-3,1-бензоксазинами и изучены их состав, строение и физико-химические свойства. По данным элементного анализа и анализа на металл полученные комплексные соединения имеют состав ML_2 , где М-металл, L- лиганды:

2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4H-3,1-бензоксазином (L1), 2-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4H-3,1-бензоксазином (L2), 2-[2-гидроксиафтил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4H-3,1-бензоксазином (L3), 2-[2-гидроксиафтил]-4,4-диэтил-1,2-дигидро-4H-3,1-бензоксазином (L4). Строение и свойства полученных комплексных соединений изучали методом ИК-спектроскопии. По данным ИК-спектроскопии установлено, что во всех комплексных соединениях лиганд участвует в раскрытой азометиновой форме; в координации с атомом металла участвует два атома кислорода и атом азота азометинового фрагмента лиганда. Установлено, что лиганд в комплексе выполняет тридентатную хелатно-мостиковую функцию. Предложено строение комплексных соединений кобальта с производными бензоксазинов.

ANNOTATION

In this work, coordination compounds of Co (II) with derivatives of dihydro-4H-3,1-benzoxazines were synthesized by a chemical method and their composition, structure, and physicochemical properties were studied. ... According to the data of elemental analysis and analysis for metal, the obtained complex compounds have the composition ML_2 , where M is metal, L are ligands: 2- [2-hydroxyphenyl] -4,4-diphenyl-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazine (L1), 2- [2-hydroxy-5-nitrophenyl] -4,4-diphenyl-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazine (L2), 2- [2-hydroxynaphthyl] -4,4-diphenyl-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazine (L3), 2- [2-hydroxynaphthyl] -4,4-diethyl-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazine (L4). The structure and properties of the obtained complex compounds were studied by IR spectroscopy. According to IR spectroscopy data, it was found that in all complex compounds, the ligand participates in the open azomethine form; coordination with the metal atom involves two oxygen atoms and a nitrogen atom of the azomethine fragment of the ligand. It was found that the ligand in the complex performs a tridentate chelate-bridging function. The structure of complex compounds of cobalt with derivatives of benzoxazines is proposed.

Ключевые слова: дигидро-4H-3,1 бензоксазины, комплексные соединения, ИК -спектры.

Key words: dihydro-4H-3,1 benzoxazines, complex compounds, IR spectra.

Актуальность темы. В последние годы интенсивно изучаются координационные соединения переходных металлов с би- и тридентатными азометиновыми лигандами. Повышенный интерес к таким комплексным соединениям вызван тем, что на их примере можно проследить конкурентную способность донорных центров лиганда в координации с атомом металла в зависимости от их природы и взаимного расположения в молекулах лигандов. Однако успехи координационной химии во многом связаны с созданием новых типов лигандных систем. Одной из таких систем являются производные дигидро-4Н-3,1-бензоксазинов.

Дигидробензоксазины имеют три донорных центра (два кислорода и один атом азот) и поэтому являются удобными объектами в качестве лигандов при комплексообразовании с переходными металлами.

Цель данной работы состояла в получении комплексных соединений Со(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L1), 2-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L2), 2-[2-гидроксиафтил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L3), 2-[2-гидроксиафтил]-4,4-диэтил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L4) и изучении их состава, строения.

Для исследования состава и строения синтезированных комплексных соединений были использованы методы элементного, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии

Нами был проведен синтез комплексных соединений лигандов **L1-L4** с ацетатами Со(II) химическим методом. По данным элементного анализа и анализа на металл полученные комплексные соединения имеют состав ML_2 . **Синтез комплексных соединений состава ML_2 .**

К раствору 0,0001 моль соединений L1 – L4 в небольшом количестве этанола при перемешивании прибавляли заранее приготовленный раствор 0,0001 моль ацетата кобальта в спирте. Раствор прогревали в течение 1 – 1,5 часа при температуре 50-60°C. При этом происходило упаривание раствора и частичное выпадение осадка. Через час осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодным этанолом. Выпадал осадок темно-зеленого цвета, который перекристаллизовывали из смеси хлороформ-спирт в соотношении 1:2.

Известно [1], что дигидробензоксазины способны к таутомерному превращению в линейную азометиновую форму (основания Шиффа).

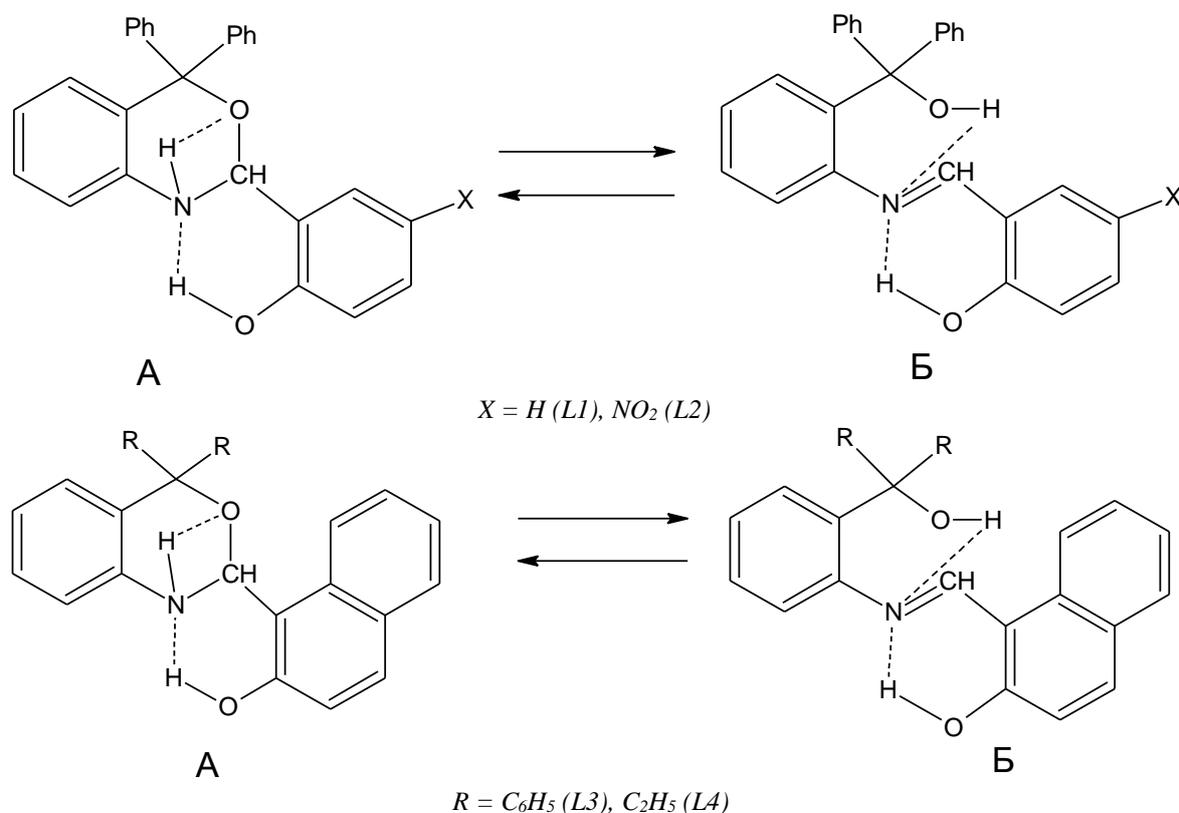


Рисунок 1 – Таутомерные превращения лигандов L1-L4

Дигидробензоксазины имеют три донорных центра (два кислорода и один атом азот) и поэтому являются удобными объектами в качестве лигандов при комплексообразовании с переходными

металлами. Дигидробензоксазиновая структура может образовывать устойчивые шестичленные металлоциклы с участием атома кислорода ионизированной фенольной группы и атомами

азота или кислорода бензоксазинового цикла. Азотинная структура также может выступать в роли трехдентатного лиганда. Наиболее вероятным, на наш взгляд, является образование координационного узла хелатного типа с выровненной электронной плотностью с участием иминного атома азота и кислорода ионизированной фенольной группы.

При комплексообразовании колебательные спектры исходных молекул существенно изменяются. В спектрах молекулярных соединений появляется ряд новых полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям межмолекулярных связей. Кроме того, наблюдаются заметные сдвиги колебательных частот и изменение интенсивности некоторых

полос поглощения донора и акцептора при связывании их в комплекс [2]. В ИК-спектрах лигандов и синтезированных комплексных соединений наблюдается большое количество полос поглощения, полное описание которых затруднено, поэтому мы интерпретировали характеристические полосы функциональных групп, потенциально способных к координации.

Характеристические полосы валентных колебаний лигандов (L1- L4) и их комплексных соединений состава ML_2 приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 при сравнении спектров лигандов и их соответствующих комплексных соединений наблюдаются значительные различия.

Таблица 1

Значения характеристических частот (cm^{-1}) колебаний в ИК спектрах лигандов и комплексных соединений состава ML_2

Соединение	ν_{N-H}	ν_{O-H}	ν_{C-N}	ν_{NO_2}		ν_{C-O}		ν_{M-N}	ν_{M-O}
				as	s	$C_{sp^2}-O$	$C_{sp^3}-O$		
L1	3329	2380	-	-	-	1250	$\nu_{as} 1066$ $\nu_s 1018$	-	-
CoL ₁ ₂	-	3496	1625	-	-	1544	1102	404	567
L2	3314	2320	-	1521	1339	1285	$\nu_{as} 1072$ $\nu_s 1038$	-	-
CoL ₂ ₂	-	3411	1617	1541	1386	1542	1096	453	599
L3	-	3340	1622	-	-	1315	1176	-	-
CoL ₃ ₂	-	3395	1618	-	-	1535	1106	459	568
L4	-	3358	1624	-	-	1286	1165	-	-
CoL ₄ ₂	-	3397	1617	-	-	1538	1104	454	546

Так в спектрах исследуемых комплексных соединений отсутствуют валентные колебания N–H связей при 3320-3300 cm^{-1} , повышается частота валентных колебаний O–H связи 3530-3450 cm^{-1} . Такой факт можно объяснить тем, что молекула лиганда при комплексообразовании находится в структуре Б, то есть бензоксазиновый цикл раскрывается.

В ИК-спектрах всех комплексных соединений в области 1625-1550 cm^{-1} наблюдается сложная картина. Точное отнесение полос в этой части спектра не представляется возможным ввиду образования хелатного цикла, что согласуется с литературными данными [3].

Образующиеся молекулы уксусной кислоты или спирта, используемого в качестве растворителя не входят в состав полученных комплексных соединений, что подтверждается элементарным составом.

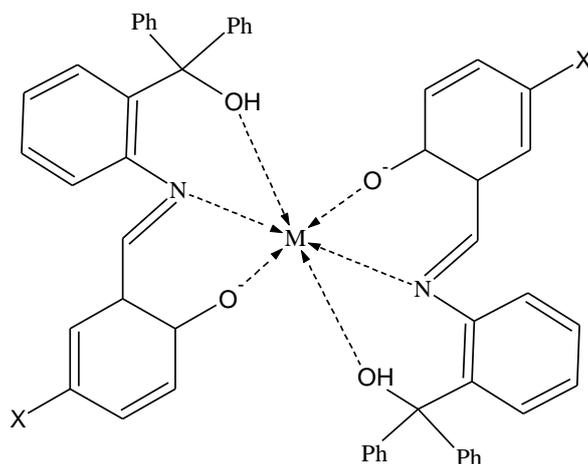
Поглощение в области 3530-3450 cm^{-1} обусловлено валентными колебаниями O–H связи третичной спиртовой группы, которая может принимать участие по аксиальным связям комплекса. Валентные колебания кислорода, связанного с бензольным кольцом повышают свою

частоту по сравнению с соответствующей частотой в исходных лигандах и налагаются на валентные симметричные колебания нитрогруппы (CoL₂) [3]. Повышение валентных антисимметричных колебаний нитрогруппы связано с тем, что ее сопряжение с бензольным кольцом понижается вследствие образования координационной связи металла с феноксидным атомом кислорода.

В ИК-спектрах в области ниже 700 cm^{-1} проявляются колебания M–O и M–N связей для таких металлов как Co(II). Значения частот валентных колебаний M–O и M–N приведены в табл.1

Таким образом, как показывают данные ИК спектроскопии, в координации с металлом принимают участие атом кислорода фенольного радикала и атом азот азотинного фрагмента. Участие в координации атома кислорода трифенилкарбинольной группы по характеру и положению ОН-группы возможно.

Таким образом, наиболее возможным, на наш взгляд является образование комплексных соединений следующего строения с участием ОН – групп трифенилкарбинольного фрагмента по аксиальным связям:



Из данной работы следует, что при синтезе координационных соединений

Co(II) с лигандами L1-L4 химическим методом при соотношении компонентов 1:2 образуются комплексы состава ML_2 .

По данным ИК-спектроскопии установлено, что во всех комплексных соединениях лиганд участвует в раскрытой азометиновой форме; в координации с атомом металла участвует два атома кислорода и атом азота азометинового фрагмента лиганда.

Установлено, что лиганд в комплексе выполняет тридентатную хелатно-мостиковую функцию.

Литература:

1. Ракитин Ю.В., Касумов Р.Д., Панова Г.В., Ларин Г.М. ЭПР и структура ближайшего окружения в би- и трициклических хелатах Cu(II) // Коорд. Химия.- 1986.- т.12.- №9.- с.1188.
2. Громачевская Е.В., Ненько Н.И., Поспелова Ю.С., Кульневич В.Г. / Росторегулирующая и антистрессовая активность производных 4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазина // Тез. докл. IV Международной конференции "Регуляторы роста и развития растений". – 1997. – Москва. – с. 63-64.
3. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке №2001121594/04 от 29.05.2002 г. Замещенные 4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазины, проявляющие росторегулирующую и антистрессовую активность / Е.В. Громачевская, Н.И. Ненько, В.Г. Кульневич.