

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.73+548.735

ХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА(II) С S-1,1'-БИНАФТИЛ-2,2'-ДИАЦЕТИМИДОМ

© 2008 И.В. Калинина¹, Д.Н. Дыбцев^{1,2}, В.П. Федин^{1,2*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 6 декабря 2007 г.

С доработки — 7 мая 2008 г.

Кристаллизацией из ацетонового раствора хлорида кобальта(II) и S-(–)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамина (L) получен и структурно охарактеризован хиральный комплекс $[\text{CoL}^*\text{Cl}_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (где L* = диацетимидное производное бинафтилдиамина).

Ключевые слова: кобальт, кристаллическая структура, хиральные комплексы.

Изучение комплексов переходных металлов с хиральными лигандами важно, прежде всего, с точки зрения их использования в качестве гомогенных катализаторов для различных энантио-селективных процессов [1–3]. В последнее время опубликованы примеры использования хиральных комплексов в качестве строительных блоков для получения энантио-чистых (гомохиральных) пористых координационных полимеров. Такие соединения являются эффективными гетерогенными катализаторами, не уступающими по активности своим хиральным гомогенным предшественникам [4, 5]. Кроме того, гомохиральные пористые структуры обладают стереоселективными сорбционными свойствами, позволяющими использовать их в качестве сорбентов для разделения рацемических смесей [6–8]. Производные бинафтила, благодаря широким возможностям функциональной модификации, являются удобными лигандами для синтеза хиральных комплексов [9, 10] или гомохиральных координационных полимеров [4, 11, 12]. В настоящей работе описывается синтез и рентгеноструктурное исследование нового хирального комплекса кобальта(II) с S-1,1'-бинафтил-2,2'-диацетимидом (L*). В этом комплексе атом кобальта имеет тетраэдрическую координацию, причем две позиции в координационном тетраэдре заняты анионами хлора, лабильными к замещению.

Экспериментальная часть. Исходные реагенты $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), ацетон (ЧДА) и оптически чистый S-(–)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (L) (Strem) использовали без предварительной очистки.

Синтез $[\text{CoL}^*\text{Cl}_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (I). 20 мл раствора, содержащего 0,055 г хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 0,132 г бинафтилдиамина в ацетоне, упаривали на воздухе. В течение суток появляются синие пластинчатые кристаллы. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход — 0,023 г (35 %). Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_2$, %: С 63,05, N 5,07, H 5,47, найдено, %: С 62,32, N 4,56, H 5,47. ИК (KBr, cm^{-1}): 3446(ш), 3401(сл), 3056(сп), 3007(сп), 2961(сл), 2921(сл), 1996(сп), 1937(сп), 1846(сл), 1787(сл), 1707(оч. с), 1640(оч. с), 1591(сп), 1504(с), 1464(сл), 1430(с), 1369(оч. с), 1334(пл), 1267(оч. с), 1220(оч. с), 1156(сп), 1083(сп), 1064(сп), 1025(сл), 944(с), 874(с), 851(с), 818(оч. с), 772(с), 749(с), 685(с), 626(сл), 602(сп), 560(сп), 527(сп), 466(сп), 445(сп), 422(сп), 395(сл).

Рентгеноструктурное исследование. Строение $[\text{CoL}^*\text{Cl}_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Дифракционные данные получены на автома-

* E-mail: cluster@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента для 1

Брутто-формула	$C_{58}H_{60}Cl_4Co_2N_4O_2$
Молекулярный вес	1104,76
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1$
Параметры ячейки	$a = 9,7326(5)$, $b = 25,1131(14)$, $c = 11,5598(7)$ Å
Объем, Å ³	$\beta = 93,400(2)^\circ$ 2820,4(3)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1,301
μ , мм ⁻¹	0,821
$F(000)$	1148
Размеры кристалла, мм	0,15 × 0,10 × 0,10
Дифрактометр	Bruker-Nonius X8 Apex CCD
Температура, К	150
Длина волны, Å	0,71073 (MoK α)
Диапазон θ , град.	1,62 ÷ 26,38
Диапазон h, k, l	$-12 \leq h \leq 9$, $-29 \leq k \leq 31$, $-14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	20444
Независимых отражений	11210 [$R(\text{int}) = 0,0422$]
Макс. / мин. поглощение	0,9224 / 0,8867
GOOF	0,960
R-факторы для рефлексов $F_0 > 2\sigma(F_0)$	$R_1 = 0,0438$, $wR_2 = 0,0825$
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0,0661$, $wR_2 = 0,0884$
Абсолютный структурный параметр (Flack)	-0,009(11)
Остаточная электронная плотность (мин/макс), е/Å ³	0,494 / -0,391

тическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оборудованном CCD детектором [13]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Кристаллографические данные и характеристики дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2. Поглощение учитывали полуэмпирически по программе SADABS [15]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 669777).

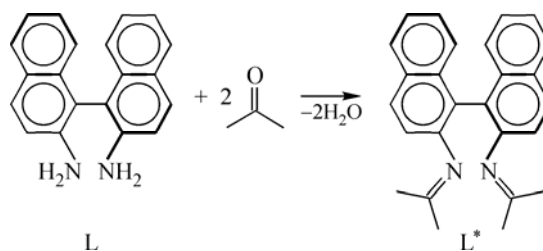
Обсуждение результатов. Кристаллы синего цвета, характерного для катиона кобальта(II), находящегося в тетраэдрической координации, были получены упариванием раствора $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и L в ацетоне. Строение и состав $[CoL^*Cl_2] \cdot Me_2CO$ (1) установлены методом PCA

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d (Å) и углы ω (град.) в структуре 1

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Co(1)—N(1)	2,056(3)	N(2)—Co(1)—N(1)	97,12(12)	N(4)—Co(2)—N(3)	97,60(11)
Co(1)—N(2)	2,049(3)	N(2)—Co(1)—Cl(1)	101,87(9)	N(4)—Co(2)—Cl(4)	108,22(9)
Co(1)—Cl(1)	2,230(1)	N(1)—Co(1)—Cl(1)	119,30(8)	N(3)—Co(2)—Cl(4)	115,80(8)
Co(1)—Cl(2)	2,233(2)	N(2)—Co(1)—Cl(2)	121,11(10)	N(4)—Co(2)—Cl(3)	114,88(8)
Co(2)—N(3)	2,057(3)	N(1)—Co(1)—Cl(2)	104,96(8)	N(3)—Co(2)—Cl(3)	104,60(8)
Co(2)—N(4)	2,047(3)	Cl(1)—Co(1)—Cl(2)	112,49(5)	Cl(4)—Co(2)—Cl(3)	114,67(4)
Co(2)—Cl(3)	2,238(2)				
Co(2)—Cl(4)	2,234(1)				

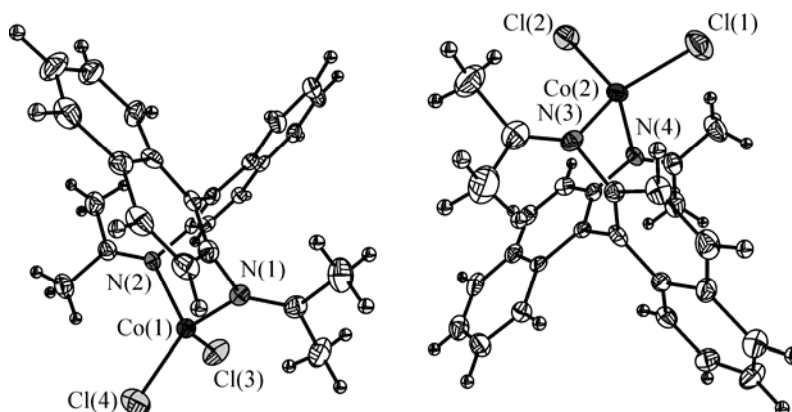
Образование *S*-1,1'-бинафтил-2,2'-диацетимида (*L*^{*}) из *S*-(-)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамина (*L*) в ацетоновом растворе



и подтверждены элементным анализом, ИК спектроскопией. В условиях синтеза карбонильная группа ацетона провзаимодействовала с аминогруппами лиганда *L* (см. схему). Такая конденсация типична для химии данных классов органических соединений и обычно протекает в неводных растворах. Донорные атомы азота имидных лигандов координированы к атому *Co*(II), при этом образуется семичленный хелатный цикл. В структуре **1** существуют два кристаллографически независимых тетраэдрических комплекса [*CoL*^{*}*Cl*₂], строение которых практически не различается (рис. 1). В комплексах [*CoL*^{*}*Cl*₂] хиральный лиганд *L*^{*} бидентатно координирован через имидные атомы азота к катиону кобальта, еще две позиции в координационном тетраэдре занимают атомы хлора. Расстояния *Co*—*N* (2,047—2,057 Å) и *Co*—*Cl* (2,230—2,238 Å) типичны для соответствующих расстояний в комплексах двухвалентного кобальта [16]*. Структура **1** относится к островному типу. Интересно, что в кристаллической упаковке **1** можно выделить цепочечные агрегаты, построенные за счет гидрофобных контактов больших бинафтильных заместителей комплексов [*CoL*^{*}*Cl*₂] (рис. 2). Сольватные молекулы ацетона расположены во "внешних" гидрофильных областях цепочек. Кристаллическая упаковка в **1** построена из таких цепочечных мотивов, которые ориентированы вдоль кристаллографической оси *a* элементарной ячейки (рис. 3).

В литературе имеются данные рентгеноструктурного анализа для трех комплексов кобальта(II) с хиральными имидными производными 1,1'-бинафтил-2,2'-диамина [17—19]. В одном из этих комплексов катион *Co*²⁺ находится в тетраэдрической координации, а в двух других имеет октаэдрическую. Для синтеза этих комплексов использовались сложные три- или тетрадентатные лиганды, схожие с основаниями Шиффа. В нашем случае в комплексе **1** к катиону кобальта(II) координируется бидентатный лиганд, а две другие позиции заняты атомами хлора, которые лабильны к замещению на другие лиганды. Таким образом, соединение **1** можно использовать как исходное соединение для получения разнолигандных хиральных комплексов кобальта, а также в качестве строительного блока для получения полимерных структур гомохиральных металлоорганических решеток.

Рис. 1. Строение двух кристаллографически независимых комплексов [*CoL*^{*}*Cl*₂] в **1**. Эллипсоиды атомных смещений приведены для 50%-й вероятности



* Согласно анализу по Кембриджской базе структурных данных, типичные расстояния для связи *Co*—*Cl* (~500 комплексов с КЧ = 4) находятся в диапазоне 2,20÷2,30 Å. Типичные расстояния для связи *Co*—*N* (~850 комплексов с КЧ = 4) находятся в диапазоне 1,95÷2,05 Å.

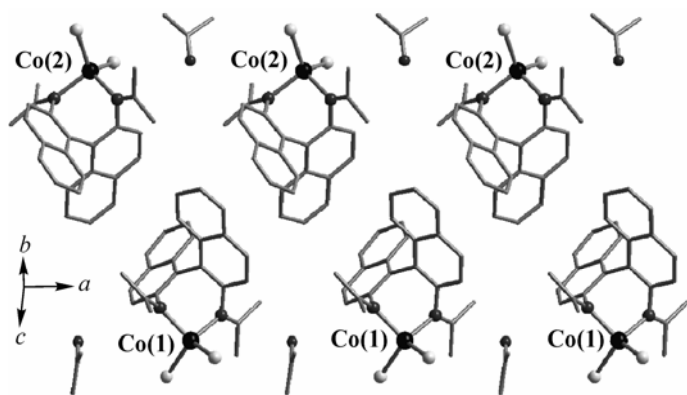


Рис. 2. Формирование цепочек вдоль оси a из комплексов $[\text{CoL}^*\text{Cl}_2]$ и молекул ацетона в кристаллической структуре **1**. Атомы Co показаны черными шариками, N и O — темно-серыми, Cl — светло-серыми соответственно

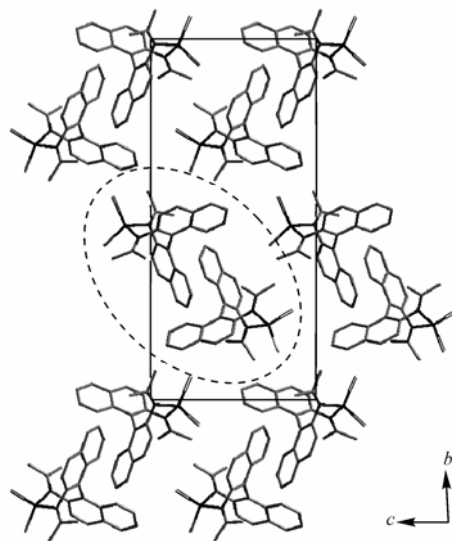


Рис. 3. Кристаллическая упаковка в соединении **1**, вид вдоль оси a . Прямоугольником показана проекция элементарной ячейки, пунктирным овалом обозначены две молекулы из цепочечного мотива, тянущегося вдоль $[100]$. Сольватные молекулы ацетона не показаны

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-91208-ЯФ).

Авторы признательны к.х.н. Д.Ю. Наумову за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов К.Н., Полосухин А.И. // Успехи химии. – 2000. – **69**. – С. 721 – 743.
2. Гаврилов К.Н., Бондарев О.Г., Полосухин А.И. // Там же. – 2004. – **73**. – С. 726 – 756.
3. Farina V., Reeves J.T., Senanayake C.H., Song J.J. // Chem. Rev. – 2006. – **106**. – P. 2734 – 2793.
4. Wu C.-D., Hu A., Zhang L., Lin W. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 8940 – 8941.
5. Cho S.-H., Ma B., Nguyen S.T. et al. // Chem. Commun. – 2006. – P. 2563 – 2565.
6. Seo J.S., Whang D., Lee H. et al. // Nature. – 2000. – **404**. – P. 982 – 986.
7. Nuzhdin A.L., Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 12958 – 12959.
8. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – **45**. – P. 916 – 920.
9. McGarrigle E.M., Gilheany D.G. // Chem. Rev. – 2005. – **105**. – P. 1563 – 1602.
10. Brunel J.M. // Ibid. – P. 857 – 898. См. также дополнения в Brunel J.M. // Chem. Rev. – ASAP article на сайте <http://pubs.acs.org>
11. Kesanli B., Lin W. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **246**. – P. 305 – 326.
12. Cui Y., Lee S.J., Lin W. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 6014 – 6015.
13. Bruker AXS Inc. 2004, APEX2 (Version 2.0.-2) SAINT (Version 7.23A.) Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
14. Bruker AXS Inc. 2004. SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
15. Bruker AXS Inc. 2004. SADABS (Version 2004/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
16. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
17. Telfer S.G., Sato T., Harada T. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**. – P. 6168 – 6176.
18. Shi M., Duan W.-L. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – **17**. – P. 175 – 180.
19. Shen Y.-M., Duan W.-L., Shi M. // J. Org. Chem. – 2003. – **68**. – P. 1559 – 1562.