

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №4, 2010 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.945.1.07(088.8)

ХИРАЛЬНЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(III)
КАК СТЕРЕОИНДУКТОРЫ ПРИ КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ
АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ С-С СВЯЗЕЙ

А. С. САГИЯН,^а А. Ф. МКРТЧЯН,^а Т. В. СКРУПСКАЯ,^б В. И. МАЛЕЕВ,^б
Т. Ф. САВЕЛЬЕВА^б, К. В. АКОПЯН^в и Г. Ц. ОВСЕПЯН^а

^а Институт биотехнологии НАН Республики Армения
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10)654183, E-mail: saghiyan@netsys.am

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

^в Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-10)559355 E-mail: sagysu@netsys.am

Поступило 3 IX 2010

Синтезирован ряд октаэдрических анионных комплексов Co^{III} на основе оптически активных аминокислот, содержащих катионы натрия и лития в качестве противоионов. Комплексы использовались в качестве хиральных катализаторов в реакциях присоединения триметилсилилцианида к альдегидам. Изучено влияние модификации структуры хирального аниона на энантиоселективность катализа.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 16.

Несмотря на успехи, достигнутые в развитии методов асимметрического двухцентрового катализа в последние 15 лет, следует отметить, что основная часть результативных работ, как правило, была выполнена с использованием катализаторов на основе либо модифицированных бинафтольных лигандов, либо лигандов селенового типа [1-4]. Для проведения асимметрических реакций уже разработан целый ряд двухцентровых металлокомплексных катализаторов. К основным недостаткам этих катализаторов можно отнести дороговизну исходных хиральных лигандов, сложность процессов получения и неустойчивость самих катализа-

торов, а также ограниченную возможность структурных модификаций катализаторов и лимитированное число реакций, в которых данная каталитическая система может быть использована.

Одно из новых направлений в асимметрическом катализе включает в себя использование в качестве катализаторов соединений, представляющих собой ионные пары, состоящие из хирального аниона и ахирального катиона. Анион, который может быть как органическим, так и металлокомплексным, обеспечивает стереодифференциацию, а катион активирует реагенты, выступая в качестве кислоты Льюиса [5-6].

Подавляющее число работ в этой области асимметрического катализа посвящено применению органических хиральных фосфатных анионов TRISPHAT и BINPHAT, разработанных группой Лякура (рис. 1) [7]. Одним из основоположников этого направления Арндтсеном использованы боратные анионные катализаторы на основе винной кислоты [5] и бинола (рис. 2). Существенный вклад в развитие исследований по катализаторам бинольного направления внес Нельсон [7]. Как видно из приведенных рисунков, все эти анионы можно отнести к классу **органических** лигандов.

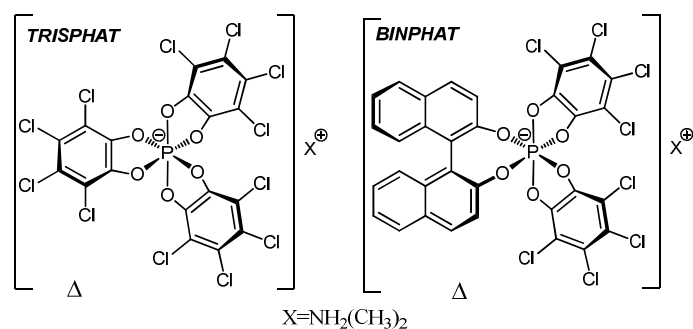


Рис. 1. Хиральные анионы Лякура.

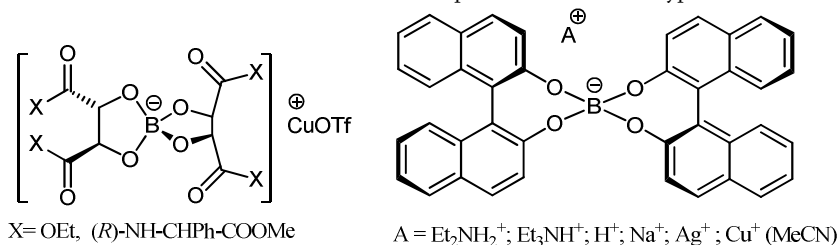


Рис. 2. Хиральные анионные катализаторы Арндтсена и Нельсона.

В свете использования в качестве катализаторов **металлокомплексных** анионов пионерской можно считать работу Карейры и сотр. [8], в которой сообщается о применении натриевых солей рацемических анионных комплексов – бис[*N*-салицилиден- α -амино-*изо*-бутеноато]- и бис[*N*-салицилиденглицинато]кобальтатов (рис. 3). Эти комплексы применялись в качестве катализаторов в реакциях присоединения нуклеофилов к неактивированным оле-

финам. Необходимо отметить, что в данном случае **металлокомплексные** анионы использовались в виде смеси Λ - и Δ -изомеров, причем важным фактором является окислительно-восстановительное свойство центрального иона металла. Однако о возможности использования этих комплексов в энантиомерно обогащенном виде для обеспечения асимметрической индукции в реакциях генерирования C-C связи даже не упоминалось.

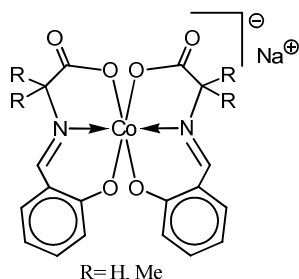


Рис. 3. Комплексы-катализаторы Карейры.

Исходя из исследований, посвященных изучению и использованию в качестве стереоиндуцирующих фрагментов хиральных анионов [2,4,7] и анионных кобальтатных комплексов для стехиометрического асимметрического синтеза аминокислот, а также изучению механизмов биомиметических процессов [9], нам казалось целесообразным получить принципиально новую каталитическую систему типа **хиральный металлокомплексный анион – ахиральная кислота Льюиса**.

В качестве основы были выбраны хиральные бис(*N*-салицилиденаминоацидато)кобальтаты, представляющие собой координационно-насыщенные комплексы кобальта с двумя перпендикулярно расположенными тридентатными лигандами – основаниями Шиффа салицилового альдегида и (*S*)-аминокислот (рис. 4) [10].

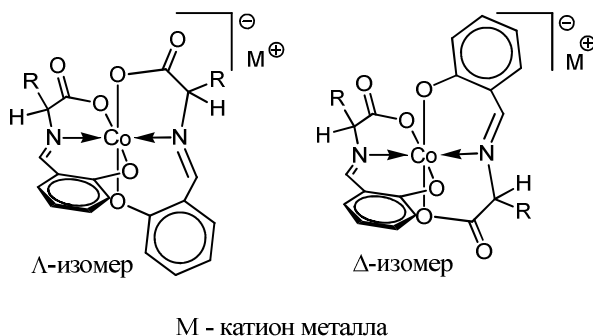
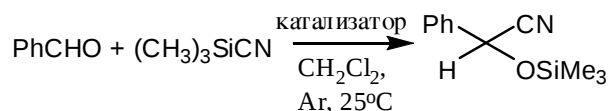


Рис. 4. Строение октаэдрических металлокомплексных кобальтатных анионов.

В качестве модельной для тестирования новых каталитических систем была выбрана реакция триметилсилилцианида (TMSCN) с бензальдегидом (схема 1).

Схема 1



В сущности – это одна из давно известных реакций генерирования C-C связи, впервые описанная в 1832 г. Винклером и до сих пор являющаяся одним из мощных инструментов формирования углеродных скелетов многих классов органических соединений [11]. Продукт реакции – О-защищенный циангидрин, можно рассматривать как интермедиат в синтезе различных полифункциональных структурных блоков, содержащих α-гидроксисоединения и β-аминоспирты [12]. Простые химические превращения позволяют легко перейти от циангидринов к различным классам гомохиральных соединений, таких, как вицинальные аминосспирты, α-гидроксикарбоновые кислоты, α-гидроксиальдегиды, ацилоины, α-замещенные β-аминоспирты, азиридины, α-аминокислоты, тионитрилы, α-фторнитрилы.

С целью изучения свойств и границ применимости новых каталитических систем представлялось наиболее важным, во-первых, исследовать на модельной реакции изменения каталитической активности и стереодифференцирующей способности хиральных металло-комплексных анионов в зависимости от объема радикала входящего в них аминокислотного фрагмента, и, во-вторых, изучить влияние заместителей в салицилиденовых фрагментах на каталитическую активность и стереодифференцирующую способность комплексов.

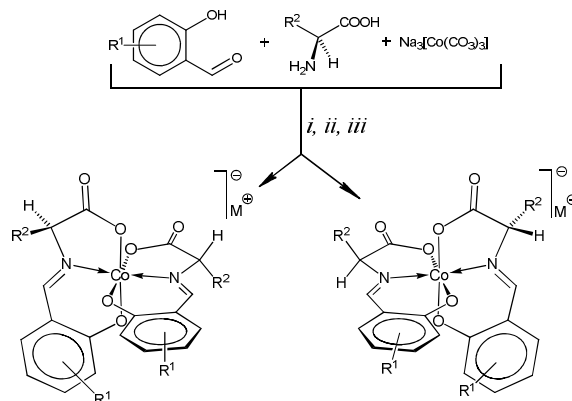
Обсуждение полученных результатов

Хиральные кобальтатные комплексы были получены в виде натриевых солей по модифицированной методике исходя из широкого набора (S)-аминокислот и салицилового альдегида и ряда его замещенных салициловых аналогов (схема 2). Комплексы существуют в виде Λ- и Δ-диастереомеров (меридиальных изомеров), которые не переходят друг в друга в нормальных условиях (являются стереохимически инертными) и могут быть разделены хроматографией на Al₂O₃¹. Отнесение комплексов к Λ- или Δ-ряду осуществлялось согласно ранее описанной методике [13]. Далее с помощью ионообменной хроматографии были получены комплексы, содержащие в качестве противокатиона ионы лития, калия, магния.

¹ Как правило, в ходе синтеза образуется избыток Δ(S,S)-диастереомера. Λ(S,S)-диастереомерные комплексы имеют более высокие значения R_f по сравнению с Δ(S,S)-диастереомерами при хроматографическом разделении на Al₂O₃ в этаноле.

В ходе работы был получен широкий набор энантиомерно чистых комплексов (схема 2). Необходимо отметить, что при получении комплексов **1b**, **1c** и **2b** выделить какое-либо количество Δ -изомера в чистом виде не удалось.

Схема 2



$R^1 = \text{H}$ (**1**); 3-OMe (**2**); 3-Allyl (**3**); 3-Allyl-5-Br (**4**); 3,5-Cl₂ (**5**); 3-Ph (**6**); 5-Ph (**7**); $R^2 = \text{Pr}^i$ (**a**); Allyl (**b**); (*R*)-CH(OH)Me (**c**); Bn (**d**); CH₂Ind (**e**); Bu^t (**f**)

Реагенты и условия: I, EtOH, кипячение, 3 ч; II, хроматографическое разделение диастереомеров на Al₂O₃ (EtOH); III, дополнительная очистка методом гель-хроматографии на "Sephadex LH-20" (C₆H₆/EtOH; 3:1)

Выбранная модельная реакция присоединения Me₃SiCN к бензальдегиду (схема 1) в отсутствие катализатора через 1 ч приводит лишь к ничтожным количествам продукта. При использовании комплексов-катализаторов **1-7** в количестве 2,5 мол. % химический выход продукта составил от 13 до 99% за 1 ч при комнатной температуре.

На предварительном этапе исследования было установлено, что противокатион играет существенную роль при проведении реакции. Были получены анионные металлокомплексы Δ -**2a** с различными противокатионами (ряд металлов приведен в табл. 1). Все комплексы были протестированы в качестве катализаторов модельной реакции триметилсилилцианирования бензальдегида. Было установлено, что с точки зрения получения максимального выхода и стереоиндукции наиболее перспективным является использование комплексов с противокатионом лития на внешней сфере. Анализ данных табл. 1 позволяет заключить, что ион щелочного металла участвует в стереоопределяющей стадии реакции.

Таблица 1

**Влияние противокатиона на результат реакции присоединения TMSCN
к C₆H₅CHO при катализе комплексом M⁺[Δ-2a]⁻ ^a**

Противо- катион	H	Li	Na	K	Ag	Mg	Ca	Cu	Ni
выход, %	0	>98	90	95	0	67	0	0	0
ee, % ^b	—	24	9	0	—	17	—	—	—

^a Условия реакции: PhCHO (0.246 ммоль), TMSCN (0.373 ммоль), катализатор (0.00615 ммоль), CH₂Cl₂ (1 мл), перемешивание, атмосфера Ar, время реакции 1 ч. Выход определен методом ЯМР¹H. ^bВо всех случаях получался продукт (*R*)-конфигурации, энантиомерная чистота (*ee*) которого была определена методом ВЭЖХ на хиральной фазе.

Дальнейшие исследования проводились уже с использованием именно литиевых солей различных хиральных металлокомплексных кобальтатных анионов. Значения энантиомерного избытка (*R*)-триметилсилилманделонитрила, полученного в результате реакции TMSCN с бензальдегидом при катализе разными комплексами, представлены в табл. 2.

Комплексы, имеющие Δ-конфигурацию, в основном обеспечивают меньшую стереоселективность по сравнению с Λ-изомерами. Чаще всего фиксировалось образование либо рацемического продукта (табл. 2, №2, 3, 4, 8, 9), либо продукта с низким энантиомерным избытком (табл. 2, №11, 12, 13, 14). В 5 случаях (табл. 2, №1, 5, 6, 15, 16) наблюдались более чем заметные (20% и более) значения энантиоселективности. В случае комплексов Λ-конфигурации результаты приводятся в табл. 2 (№1, 4, 5, 9, 11, 14, 16).

При увеличении объема радикала в аминокислотном фрагменте каких-либо тенденций увеличения *ee* не было выявлено, хотя в одном случае наблюдалось обращение стереодифференцирующей способности катализатора (табл. 2, №8). При использовании в качестве катализаторов комплексов, содержащих гидроксильную либо индолильную группу в аминокислотном фрагменте (комплексы треонина и триптофана, соответственно), наблюдалось образование либо рацемического продукта (табл. 2, №3, 7), либо продукта с невысокой энантиомерной чистотой. Для таких комплексов максимальное наведение составило 22% (табл. 2, №12).

Поскольку введение заместителей в салицилиденовые фрагменты может вызвать изменение положения внешнесферного катиона лития (кислоту Льюиса) относительно хирального металлокомплексного аниона, то, следовательно, можно было ожидать существенного изменения стереодифференцирующей способности катализатора. Поэтому наряду с салициловым альдегидом использовались и его замещенные аналоги – 3-аллил-5-бром-, 3-аллил-, 3,5-дихлор-, 3-метокси-, 3-фенил- и 5-фенилсалициловые альдегиды.

Таблица 2

Присоединение TMSCN к бензальдегиду^a

№	Катализатор в виде литиевой соли				
	стерео- химия шифр	Δ-конфигурация		Λ-конфигурация	
		выход про- дукта, %	ee продукта, % ^б	выход про- дукта, %	ee продукта, % ^б
1	1a	>98	23	>98	22
2	1b	13	0	— ^с	
3	1c	>98	0	— ^с	
4	1d	>98	0	>98	22
5	2a	>98	24	>98	40х36 ^д
6	2b	60	21	— ^с	
7	2e	>98	6	>98	0
8	2f	>98	0	>98	12 (<i>S</i> ^е)
9	3a	>98	0	>98	50/60 ^е
10	3b	31	—	80	13
11	4a	>98	4	>98	40
12	4c	>98	10	>98	22
13	4e	>98	6	>98	10
14	5a	>98	7	>98	33
15	6a	>98	20	>98	7
16	7a	37	21	15	22

^a Условия: PhCHO (0.246 ммоль), TMSCN (0.373 ммоль), катализатор (0.00615 ммоль), CH₂Cl₂ (1 мл), перемешивание, атмосфера Ar, время реакции 1 ч. Выход определен методом ЯМР¹H. ^бЭнантиомерная чистота (ee) определена методом хиральной ГЖХ. Было установлено, что во всех случаях (если не указано отдельно) образуется продукт (*R*)-конфигурации. ^сКатализатор для проведения реакции выделить не удалось (см. текст). ^дРеакция проводилась без растворителя. ^еПолучившийся продукт имел (*S*)-конфигурацию. ^фРеакция проводилась при –20°C в течение 24 ч.

Наибольшей стереодифференцирующей способностью обладает комплекс Λ-конфигурации, содержащий в третьем положении салицилиденовых фрагментов аллильные группы. Энантиоселективность реакции в этом случае составила 50% (табл. 2, №9), а понижение температуры до –20°C позволило увеличить энантиомерный избыток продукта до 60% (табл. 2, №9).

Возможно, это объясняется тем, что введение объемных и/или способных к координации с катионом групп более жестко регламентирует пространственное расположение и катиона лития, и координированного с ним субстрата или реагента, что усиливает стереодифференцирующую способность системы в целом.

Таким образом, нами установлено, что энантиоселективность процесса зависит как от природы катиона, заместителей в аминокислотном и салицилиденовом фрагментах, так и от стереохимии комплекса. При этом наиболее существенными факторами, влияющими на стереоселективность процесса, являются наличие, размер и положение заместителей в салицилиденовом фрагменте.

Представляло интерес также изучение влияния концентрации катализатора на скорость и энантиоселективность реакции триметилсилилцианирования бензальдегида. На рис. 5 представлены графики зависимости выхода и энантиомерного избытка триметилсилилманделонитрила от концентрации катализатора $\text{Li}^+[\Lambda\text{-2a}]^-$. Оказалось, что комплекс не теряет активности даже при соотношении субстрат/катализатор, равном 1000/1, однако в этом случае наблюдается падение энантиомерного избытка продукта реакции до 19%. При увеличении концентрации катализатора кривая энантиоселективности выходит на плато.

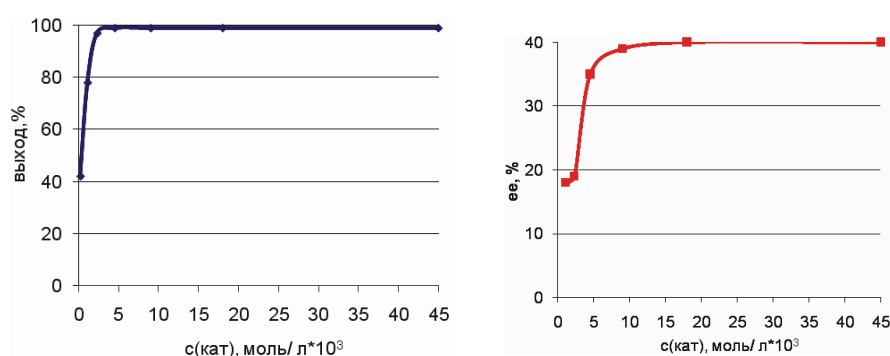


Рис. 5. Зависимость выхода и энантиомерного избытка (*ee*) триметилсилилманделонитрила от концентрации катализатора $\text{Li}^+[\Lambda\text{-2a}]^-$

Можно предположить, что при определенной концентрации катализатора в растворе образуются ассоциаты каталитических частиц, которые обладают наибольшей стереодифференцирующей способностью. Интересно отметить, что без растворителя реакция триметилсилилцианирования при катализе комплексом $\text{Li}^+[\Lambda\text{-2a}]^-$ протекает также весьма эффективно с образованием продукта с энантиомерным избытком 36% (табл. 2, опыт 11).

Показано, что обратная картина наблюдается при замене метокси-группы в салицилиденовом фрагменте комплекса на фенильную (переход от $\text{Li}^+[\Lambda\text{-2a}]^-$ к $\text{Li}^+[\Lambda\text{-6a}]^-$), а именно, с уменьшением концентрации энантиомерный избыток продукта растет (рис. 6).

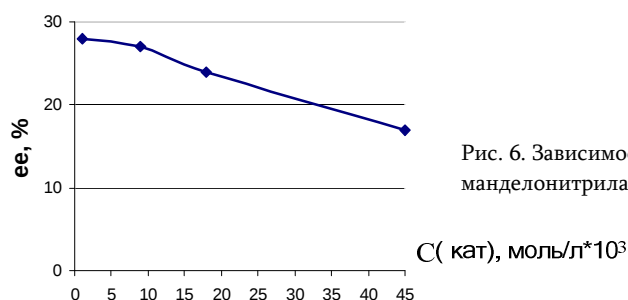


Рис. 6. Зависимость энантиомерного избытка триметилсилил-манделонитрила от концентрации катализатора $\text{Li}^+[\text{A-6a}]^-$

Полученные данные свидетельствуют о том, что в данном случае наибольшей стереодифференцирующей способностью обладает мономерная частица, поэтому разрушение ассоциатов с уменьшением концентрации катализатора приводит к увеличению энантиоселективности.

Таким образом, нами установлено, что структурная модификация комплексов играет важную роль в управлении каталитическими свойствами системы. Оптимизация структурных параметров и варьирование концентрационными зависимостями позволят в дальнейшем, используя катализаторы такого типа с низкой концентрацией, обеспечивать высокие значения энантиоселективности для широкого набора реакций.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker Avance 300” (химические сдвиги (δ , м.д.) измеряли относительно остаточного сигнала недейтерированного растворителя). В качестве растворителей использовали CDCl_3 , CD_3OD , D_2O , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Оптическое вращение измеряли на поляриметре “Perkin-Elmer 341” в термостатируемой кювете ($l = 5 \text{ см}$) при 25°C . Для всех соединений указаны растворитель и концентрация в *грамм/100 мл* растворителя.

В работе использовались сорбенты: силикагель Kieselgel 60 (Merck), Al_2O_3 . (Chemapol) и Sephadex LH-20 (Supelco).

Энантиомерный анализ полученных триметилсилиловых эфиров циангидринов проводили на газовом хроматографе “3700-00”, снабженном пламенно-ионизационным детектором, с использованием хиральной стационарной фазы DP-TFA- γ -cD (32 м Ч 0.20 мм). Газ-носитель – водород. В качестве стандарта для каждого соединения использовали его рацемическую форму.

Элементный анализ всех полученных соединений проводился в лаборатории элементного анализа ИНЭОС РАН. Все используемые растворители очищали по стандартным методам [14]. Для реакций использовались свежеперегнанные в токе аргона при нормальном давлении бензальдегид и триметилсилилцианид (TMSCN).

Синтез трикарбонато-кобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ был осуществлен согласно ранее описанной методике [15], а **3-аллил-2-гидроксibenзальдегида** – согласно методике [16]. Структура синтезированного 3-аллил-2-гидроксibenзальдегида была установлена методом ЯМР¹H.

Синтез Δ,Λ-бис-[N-3-аллилсалицилиден-(S)-аллилглицинато]кобальтатов натрия. К смеси 1.5 г (0.00956 моля) 3-аллил-2-гидроксibenзальдегида и 0.9 г (0.00869 моля) (S)-аллилглицина в 30 мл EtOH добавляют 1.2 г (0.00348 моля) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ при перемешивании. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч и затем отфильтровывают. Фильтрат упаривают под вакуумом, полученное вещество растворяют в EtOH. Очистку и разделение изомеров производят посредством колоночной хроматографии (сорбит – Al_2O_3 , EtOH, в расчете для 1 г вещества использовалась колонка 25Ч300 мм). Дополнительную очистку Λ- или Δ-изомеров осуществляют методом гель-хроматографии на “Sephadex LH-20”, используя в качестве элюента систему растворителей EtOH – бензол (1/1).

Процедура обмена противокатионов в комплексах. Образец комплекса ($\sim 10^{-4}$ моля) растворяют в 10 мл смеси H_2O –EtOH(1:1) и пропускают через колонку (25Ч200 мм) с ионообменной смолой “Dowex-50Ч8”, содержащей в качестве противокатионов ионы металлов лития, магния. Полученный раствор упаривают, остаток дополнительно очищают методом гель-хроматографии на “Sephadex LH-20”, используя систему EtOH–бензол(1:1) в качестве элюента.

Триметилсилилцианирование бензальдегида в атмосфере аргона. Колбу Шленка вакуумировали и заполняли аргоном, прогревая пламенем горелки. Колбу остужали в токе аргона и вносили в нее 0.00615 ммоль катализатора, 1 мл CH_2Cl_2 , 0.025 мл (0.246 ммоль) бензальдегида и 0.05 мл (0.373 ммоль) триметилсилилцианида. Реакционную смесь перемешивали 1 ч в атмосфере аргона при 25°C, затем пропускали ее через небольшой слой Al_2O_3 для избавления от катализатора. Элюат анализировали. Энантиомерный состав определяли с помощью газовой хроматографии на хиральной колонке.

Комплекс Λ-бис-[N-салицилиден-(S)-валинато]кобальтата лития ([Λ-1a]-Li⁺). Выход 89%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -3686$ (0.035, MeOH). Найдено, %: C 53.15; H 5.66; N 5.11. Вычислено, %: C 53.34; H 5.60; N 5.18. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.17-1.29(м, 12H, CH₃-Val); 2.50-2.65 (м, 2H, β-H-Val); 4.49-4.60 (д, 2H, J= 7.2, α-H-Val); 4.89 (H₂O); 6.49-6.60 (м, 4H, CHAr); 6.85 (т, 2H, J= 6.9, CHAr); 7.48 (д, 2H, J= 7.1, CHAr); 8.43 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-салицилиден-(S)-валинато]кобальтата лития ([Δ-1a]-Li⁺). Выход 90%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -7890$ (0.035, MeOH). Найдено, %: C 53.11; H 5.72; N 5.09. Вычислено, %: C 53.34; H 5.60; N 5.18. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.21 (д, 6H, J= 6.3, CH₃-Val); 1.27 (д, 6H, J= 6.9, CH₃-Val); 2.52-2.65 (м, 2H, β-H-Val); 4.275 (д, 2H, J= 6.6, α-H-Val); 4.89 (H₂O); 6.56 (т, 4H, J= 6.9, CHAr); 6.77 (д, 2H, J= 8.4, CHAr); 7.07 (т, 2H, J= 6.9, CHAr); 7.43 (д, 2H, J= 7.8, CHAr); 8.39 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-салицилиден-(S)-аллилглицинато]кобальтата натрия [Δ-1b]Na⁺. Выход 85%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -5509$ (0.088, MeOH) ЯМР ¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 2.850-3.029(м, 4H, -CH₂-аллилGly), 4.737(т, 2H, J=4.8 α-CH-аллилGly под водой) 5.218-

5.279(м, 4Н, =CH₂-аллилGly), 6.020-6.108(м, 2Н=CH-аллилGly), 6.718(д, 2Н, J=7.5, CHAr), 6.866(д, 2Н, J=8.4, CHAr), 7.207(д, 2Н, J=8.4, CHAr), 7.533(д, 2Н, J=6.3, CHAr), 8.463(с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-салицилиден-(S)-аллилглицинатао]кобальтата лития [Δ-1b]Li⁺. Выход 70%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -5692.7 (0.082, MeOH) ЯМР ¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 2.850-3.029(м, 4Н, -CH₂-аллилGly), 4.737(т, 2Н, J=4.8 α-CH-аллилGly под водой) 5.218-5.279 (м, 4Н, =CH₂-аллилGly), 6.020-6.108(м, 2Н=CH-аллилGly), 6.718 (д, 2Н, J=7.5, CHAr), 6.866(д, 2Н, J=8.4, CHAr), 7.207(д, 2Н, J=8.4, CHAr), 7.533(д, 2Н, J=6.3, CHAr), 8.463(с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-салицилиден-(S)-треонината]кобальтата лития ([Δ-1c]-Li⁺). Выход 90%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -5721 (0.031, MeOH). Найдено, %: С 48.61; Н 4.70; N 5.23. Вычислено %: С 48.54; Н 4.81; N 5.15. ЯМР¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 1.3 (д, 6Н, J= 8.6, CH₃-Thr); 4.18-4.22 (м, 2Н, β-H-Thr); 4.5 (д, 2Н, J= 8.4, (-H-Thr); 4.8 (H₂O); 6.6 (м, 4Н, CHAr); 7.2 (т, 2Н, J= 9.6, CHAr); 7.5 (д, 2Н, J= 9.8, CHAr); 8.6 (с, 2Н, CH=N)

Комплекс Δ-бис-[N-(3-метоксисалицилиден)-(S)-валината]кобальтата лития ([Δ-2a]-Li⁺). Выход 90%, не плавится до 300 °C. $[\alpha]_D^{25}$ -5037 (0.035, MeOH). Найдено, %: С 54.10; Н 5.54; N 4.92. Вычислено, %: С 53.62; Н 5.54; N 4.81. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.26 (д, 6Н, J= 6.2, CH₃-Val); 1.27 (д, 6Н, J= 4.8, CH₃-Val); 2.43-2.54 (м, 2Н, β-H-Val); 3.26 (с, 6Н, OMe); 4.47 (д, 2Н, J= 7.3, (-H-Val); 6.38 (т, 2Н, J= 7.8, CHAr) 6.56 (д, 2Н, J= 7.6, CHAr); 6.97 (д, 2Н, J= 7.8, CHAr); 8.32 (с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-(3-метоксисалицилиден)-(S)-валината]кобальтата/лития ([Δ-2a]-Li⁺). Выход 88%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -6348 (0.035, MeOH). Найдено, %: С 54.10; Н 5.54; N 4.92. Вычислено, %: С 52.01; Н 5.71; N 4.67. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.18 (д, 6Н, J= 6.8, CH₃-Val); 1.28 (д, 6Н, J= 6.6, CH₃-Val); 2.75-2.86 (м, 2Н, β-H-Val); 3.56 (с, 6Н, OMe); 4.16 (д, 2Н, J= 8.3, (-H-Val); 6.48 (т, 2Н, J= 7.8, CHAr) 6.64 (д, 2Н, J= 7.5, CHAr); 7.04 (д, 2Н, J= 8.1, CHAr); 8.32 (с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-3-метоксисалицилиден)-(S)-валината]кобальтата магния [Δ-2a] Mg⁺. Выход 70%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -6734.3 (0.07, MeOH). Найдено, %: С 51.54; Н 5.91; N 4.09; Со 6. Вычислено, %: С 52.07; Н 5.93; N 4.34; Со 9.12. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.074 (д, 6Н, J= 6.9, CH₃-Val); 1.236 (д, 6Н, J= 6.6, CH₃-Val); 2.685-2.756 (м, 2Н, β-H-Val); 3.661 (с, 6Н, OMe); 4.22 (д, 2Н, J=8.1, (-H-Val); 6.48 (т, 2Н, J= 7.8, CHAr) 6.64 (д, 2Н, J= 7.5, CHAr); 7.04 (д, 2Н, J= 8.1, CHAr); 8.32 (с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-3-метоксисалицилиден)-(S)-валината]кобальтата серебра [Δ-2a] Ag⁺. Выход 80%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -6244.1 (0.068, MeOH). Найдено, %: С 42.21; Н 4.19; N 3.64; Со 6.6; Ag 10.8. Вычислено, %: С 42.21; Н 4.46; N 3.65; Со 7.67, Ag 14.04. ЯМР¹H (300 МГц, CD₃OD, δ, м.д., Гц): 1.074 (д, 6Н, J= 6.9, CH₃-Val); 1.236 (д, 6Н, J= 6.6, CH₃-Val); 2.685-2.756 (м, 2Н, β-H-Val); 3.661 (с, 6Н, OMe); 4.22 (д, 2Н, J=8.1, (-H-Val); 6.48 (т, 2Н, J= 7.8, CHAr) 6.64 (д, 2Н, J= 7.5, CHAr); 7.04 (д, 2Н, J= 8.1, CHAr); 8.32 (с, 2Н, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-3-метоксисалицилиден-(S)-аллилглицинатао]кобальтата натрия [Δ-2b]Na⁺. Выход 80%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -3479.2 (0.096, MeOH). Найдено, %: С 47.45; Н 3.95; N 3.90; Na 3.35. Вычислено, %: С 47.78; Н 3.92; N 4.19, Na 3.44 ЯМР¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 2.954-3.019(м, 2Н, -CH₂-аллилGly), 3.135-3.242(м, 2Н, -CH₂-аллилGly),

3.626(с, 6H, OMe), 4.737(т, 2H, J=4.8 α-CH-аллилGly), 5.273(д+с, 4H, J=5.8 =CH₂-аллилGly), 6.064-6.203 (м, 2H=CH-аллилGly), 6.590(д, 2H, J=7.8, CH_{Ar}), 6.803 (д, 2H, J=7.8, CH_{Ar}), 7.120(д, 2H, J=7.8, CH_{Ar}), 8.343(с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[-N-3-метоксисалицилиден-(S)-аллилглицинатоато]кобальтата лития [Δ-2b]Li⁺. Выход 70%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} = -4290.6$ (0.064, MeOH). Найдено, %: C 50.92; H 4.85; N 4.41; Li 0.86 3.01. Вычислено, %: C 50.83; H 5.25; N 4.56; Li 1.13 ЯМР ¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 2.934-3.017(м, 2H, -CH₂-аллилGly), 3.129-3.205(м, 2H, -CH₂-аллилGly), 3.639(с, 6H, OMe), 4.766(т, 2H, J=4.8 α-CH-аллилGly) 5.273(д+с, 4H, J=5.8 =CH₂-аллилGly), 6.064-6.203 (м, 2H=CH-аллилGly), 6.630(д, 2H, J=7.8, CH_{Ar}), 6.799 (д, 2H, J=1.2, CH_{Ar}), 7.128(д, 2H, J=1.5, CH_{Ar}), 8.347(с, 2H, CH=N).

Комплекс Λ-бис-[N-(3-метоксисалицилиден)-(S)-третлейцинато]кобальтата ([Λ-2f]Li). Выход 84%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} = -4500$ (0.027, MeOH). Найдено, %: C 51.89; H 6.51; N 4.39. Вычислено, %: C 52.02; H 6.24; N 4.33. ЯМР ¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 1.13 (с, 18H, Me₃C); 3.08 (с, 6H, OMe); 4.52 (с, 2H, (-H-Val)); 6.43-6.54 (м, 4H, CH_{Ar}); 6.99 (д, J=6.4, 2H, CH_{Ar}); 8.24 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-(3-метоксисалицилиден)-(S)-тертлейцинато]кобальтата ([Δ-2f]Li). Выход 82%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} = -5763$ (с 0.027, MeOH). Найдено, %: C 52.19; H 6.37; N 4.10. Вычислено, %: C 52.02; H 6.24; N 4.33. ЯМР ¹H (300 МГц, D₂O, δ, м.д., Гц): 1.17 (с, 18H, Me₃C); 3.62 (с, 6H, OMe); 4.29 (с, 2H, (-H-Val)); 6.22 (т, J=7.3, 2H, CH_{Ar}); 6.84 (д, J=7.9, 2H, CH_{Ar}); 7.14 (д, J=7.9, 2H, CH_{Ar}); 8.34 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Λ-бис-[N-(3-аллилсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата ([Λ-3a]Li). Выход 84%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} = -4633$ (0.06, MeOH). Найдено, %: C 55.08; H 5.72; N 3.90. Вычислено, %: C 54.88; H 6.45; N 4.27. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD), δ, м.д., Гц): 1.18-1.28. (м, 12H, CH₃-Val); 2.55 (м, 2H, β-H-Val); 2.76 (AB часть ABX, J_{AB}=14.6, J_{AX}=14.6, J_{BX}=5.8, 4H, CH₂-Allyl); 4.38 (м, 2H, (-H-Val)); 4.64-4.72 (м, 4H, H₂C=); 5.32 (м, 2H, X часть ABX, =CH-); 6.41 (т, J 7.4, 2H, CH_{Ar}); 6.74 (д, J=6.5, 2H, CH_{Ar}); 7.22 (д, 2H, J=7.7, CH_{Ar}); 8.33 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[N-(3-аллилсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата ([Δ-3a]Li). Выход 84%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} = -732$ (с 0.044, MeOH). Найдено, %: C 59.25; H 6.12; N 4.29. Вычислено, %: C 59.36; H 6.06; N 4.62. ЯМР ¹H (300 МГц, CD₃OD), δ, м.д., Гц): 1.22-1.38 (м, 12H, CH₃-Val); 2.86 (м, 2H, β-H-Val); 2.92, 3.18 (AB часть ABX, J_{AB}=15.1, J_{AX}=5.0, J_{BX}=7.2, 4H, CH₂-Allyl); 4.46 (м, 2H, (-H-Val)); 4.60-4.73 (м, 4H, H₂C=); 5.46 (м, 2H, X часть ABX, =CH-); 6.48 (т, J 7.2, 2H, CH_{Ar}); 6.89 (д, J=7.2, 2H, CH_{Ar}); 7.34 (д, 2H, J=7.9, CH_{Ar}); 8.50 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Λ-бис-[-N-3-аллилсалицилиден-(S)-аллилглицинатоато]кобальтата натрия [Λ-3b]Na⁺. Выход 80%. Т. пл. 210-212°C. $[\alpha]_D^{25} = -3450$ (0.072, MeOH). Найдено, %: C 57.32; H 5.53; N 4.37; Co 5.9. Вычислено, %: C 57.44; H 6.70; N 3.72; Co 7.83 ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂CO, δ, м.д., Гц): 2.876(д, 4H, J=6.9, -CH₂-аллил-Sal), 4.607- 4.777(м, 6H, α-H-аллилGly, -CH₂-аллилGly), 5.125-5.211(м, 4H, =CH₂-аллилGly), 5.365-5.388(м, 4H, =CH₂-аллилSal), 6.110-6.185 (м, 2H, =CH-аллилSal), 6.308(д, 2H, J=7.2, CH_{Ar}), 6.730 (д, 2H, J=6.9, CH_{Ar}), 7.195(д, 2H, J=6.9, CH_{Ar}), 8.311(с, 2H, CH=N).

Комплекс Λ-бис-[-N-3-аллилсалицилиден-(S)-аллилглицинатоато]кобальтата лития. [Λ-3b]Li⁺. Выход 75%. Т.пл 210-215°C $[\alpha]_D^{25} = -3720$ (0.066, MeOH). Найдено, %: C 57.21; H 5.21; N

4.28; Co 8.1; Li 0.85. Вычислено, %: C 57.98; H 5.19; N 4.51; Co 9.48; Li 1.12. ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д., Гц): 2.854(д, 4H, $J=6.3$, $-\text{CH}_2$ -аллил-Sal), 4.604(д, 2H $J=10.5$, $-\text{CH}_2$ -аллилGly), 4.715-4.775(м, 4H, α -H-аллилGly, $-\text{CH}_2$ -аллилGly), 5.023-5.109 (м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллилSal), 5.172-5.373(м, 2H, $=\text{CH}$ -аллилSal), 5.976-6.113 (м, 2H= CH -аллилGly), 6.2(д, 2H, $J=7.2$, CH_{Ar}), 6.605 (д, 2H, $J=6.6$, CH_{Ar}), 7.093(д, 2H, $J=7.8$, CH_{Ar}), 8.209(с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ -бис-[-N-3-аллилсалицилиден-(S)-аллилглицинатоо]кобальтата натрия [Δ-3b] Na^+ Выход 85%. $[\alpha]_D^{25} +444$ (0.08, MeOH). Найдено, %: C 58.15; H 4.97; N 4.41; Li 0.94. Вычислено, %: C 60.41; H 5.07; N 4.70; Na 3.85. ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д., Гц): 2.864-2.937 (м, 2H, $-\text{CH}_2$ -аллил-Sal), 2.864-2.937(м, 2H, $-\text{CH}_2$ -аллил-Sal), 3.322-3.392(м, 2H, $-\text{CH}_2$ -аллил-Sal), 4.538(д, 2H, $J=9$ $=\text{CH}_2$ -аллилGly), 4.692(д, 2H, $J=9$ $=\text{CH}_2$ -аллилGly), 5.023-5.109(м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллилSal), 5.172-5.373(м, 2H, $=\text{CH}$ -аллилSal), 5.976-6.113(м, 2H= CH -аллилGly), 6.2(д, 2H, $J=7.2$, CH_{Ar}), 6.605 (д, 2H, $J=6.6$, CH_{Ar}), 7.093(д, 2H, $J=7.8$, CH_{Ar}), 8.209(с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ -бис-[-N-3-аллилсалицилиден-(S)-аллилглицинатоо]кобальтата лития [Δ-3b] Li^+ . Выход 73.7%. Т.пл 210-212°C. $[\alpha]_D^{25} = +542$ (0.062, MeOH). Найдено, %: C 58.15; H 4.97; N 4.41; Li 0.94. Вычислено, %: C 58.87; H 7.76; N 3.27, Li 3.27. ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д., Гц): 2.736(д, 4H, $J=6.6$, $-\text{CH}_2$ -аллил-Sal), 4.504-4.670(м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллилGly), 5.023-5.109(м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллилSal), 5.172-5.373 (м, 2H, $=\text{CH}$ -аллилSal), 5.976-6.113(м, 2H= CH -аллилGly), 6.2(д, 2H, $J=7.2$, CH_{Ar}), 6.605 (д, 2H, $J=6.6$, CH_{Ar}), 7.093(д, 2H, $J=7.8$, CH_{Ar}), 8.209(с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Λ -бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата лития ([Λ-4a] Li^+). Выход 85%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -3562$ (0.035, MeOH). Найдено, %: C 46.53; H 4.64; N 3.76. Вычислено, %: C 46.30; H 4.66; N 3.60. ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.2 (д, 6H, $J=2.1$, C_βH_3 -Val); 1.23 (д, 6H, $J=2.2$, C_βH_3 -Val); 2.47-2.60 (м, 2H, β -H-Val) 2.69-2.75 (м, 4H, $-\text{CH}_2$ -аллил); 4.40 (д, 2H, $J=7.2$, $(-\text{H})$ -Val); 4.78 (м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллил); 5.28-5.34 (м, 2H, $=\text{CH}$ -аллил); 6.81(д, 2H, $J=2.7$, CH_{Ar}); 7.39 (д, 2H, $J=2.7$, CH_{Ar}); 8.35 (с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ -бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата лития ([Δ-4a] Li^+). Выход 82%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -4890$ (0.030, MeOH). Найдено, %: C 46.38; H 4.84; N 3.62. Вычислено, %: C 46.30; H 4.66; N 3.60. ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.16 (д, 6H, $J=6.9$, C_βH_3 -Val); 1.35 (д, 6H, $J=6.9$, C_βH_3 -Val); 2.64-2.80 (м, 2H, β -H-Val); 2.83, 3.12 (AB часть ABX системы, $J_{\text{AB}}=6.1$, $J_{\text{AX}}=3.8$, $J_{\text{BX}}=5.5$, 4H, $-\text{CH}_2$ -аллил); 5.25-5.35 (м, 2H, X часть ABX системы, $=\text{CH}$ -аллил); 4.33 (д, 2H, $J=3.6$, $(-\text{H})$ -Val); 4.57-4.68 (м, 4H, $=\text{CH}_2$ -аллил); 6.88 (д, 2H, $J=2.7$, CH_{Ar}); 7.49 (д, 2H, $J=2.7$, CH_{Ar}); 8.45 (с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплек Λ -бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден) (треонинато]кобальтат лития ([Λ-4c] Li^+). Выход 78%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25} -5346$ (0.030, MeOH). Найдено, %: C 43.19; H 4.45; N 3.78. Вычислено, %: C 42.99; H 4.12; N 3.58. ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.42 (д, 6H, $J=6.1$, C_βH_3 -Thr); 2.74, 2.76 (AB часть ABX системы, $J_{\text{AB}}=14.1$, $J_{\text{AX}}=7.8$, $J_{\text{BX}}=7.7$, 4H, $-\text{CH}_2$ -аллил); 5.21-5.34 (м, 2H, X часть ABX системы, $=\text{CH}$ -аллил); 4.04-4.17 (м, 2H, β -H-Thr); 4.54

(д, 2Н, $J = 7.6$, α -Н-Thr); 4.69-4.75 (м, 4Н, $=\text{C}_\text{H}2$ аллил); 6.81 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.41 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 8.32 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплек Δ-бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден)-(S)-треонинато]кобальтата лития ($[\Delta\text{-}4\text{c}^1\text{-Li}^+]$). Выход 75%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_\text{D}^{25} -6120$ (0.031, MeOH). Найдено, %: С 43.07; Н 4.21; N 3.64. Вычислено, %: С 42.99; Н 4.12; N 3.58. ЯМР 1Н (400 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.44 (д, 6Н, $J = 6.4$, $\text{C}_\text{H}3\text{-Thr}$); 2.83, 3.09 (AB часть ABX системы, $J_\text{AB} = 12.4$, $J_\text{AX} = 6.8$, $J_\text{BX} = 6.4$, 4Н, $-\text{C}_\text{H}2\text{-аллил}$); 5.43-5.50 (м, 2Н, X часть ABX системы, $=\text{CH-аллил}$); 4.51-4.67 (м, 2Н, $\beta\text{-H-Thr}$); 4.64 (д, 2Н, $J = 8.4$, $\alpha\text{-H-Thr}$); 4.70-4.83 (м, 4Н, $=\text{C}_\text{H}2\text{-аллил}$); 7.11 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.52 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 8.47 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплек Δ-бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден)-(S)-триптофанато]кобальтата лития ($[\Delta\text{-}4\text{e}^1\text{-Li}^+]$). Выход 75%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_\text{D}^{25} -7329$ (0.031, MeOH). Найдено, %: С 53.12; Н 4.42; N 5.96. Вычислено, %: С 52.96; Н 4.02; N 5.88. ЯМР 1Н (400 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 2.56, 2.61 (AB часть ABX системы, $J_\text{AB} = 15.1$, $J_\text{AX} = 6.4$, $J_\text{BX} = 8.0$, 4Н, $-\text{C}_\text{H}2\text{-аллил}$); 5.08-5.21 (м, 2Н, X часть ABX системы, $=\text{CH-аллил}$); 3.55, 3.76 (AB часть ABX системы, $J_\text{AB} = 11.2$, $J_\text{AX} = 4.4$, $J_\text{BX} = 4.6$, 4Н, $-\text{C}_\text{H}2\text{-Trp}$); 4.95-5.07 (м, 2Н, X часть ABX системы, $\alpha\text{-H-Trp}$); 4.54-4.68 (м, 4Н, $=\text{C}_\text{H}2$ аллил); 6.63 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 6.68 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.13 (т, 2Н, $J = 5.8$, C_HAr); 7.164 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$); 7.18 (т, 2Н, $J = 5.6$, C_HAr); 7.44 (д, 2Н, $J = 6.3$, C_HAr); 7.97 (д, 2Н, $J = 5.4$, C_HAr).

Комплек Δ-бис-[N-(3-аллил-5-бромсалицилиден)-(S)-триптофанато]кобальтата лития ($[\Delta\text{-}4\text{e}^1\text{-Li}^+]$). Выход 85%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_\text{D}^{25} -7451$ (0.030, MeOH). Найдено, %: С 53.72; Н 3.42; N 5.67. Вычислено, %: С 53.98; Н 3.88; N 6.00. ЯМР 1Н (400 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 3.16, 3.44 (AB часть ABX системы, $J_\text{AB} = 15.6$, $J_\text{AX} = 7.2$, $J_\text{BX} = 5.8$, 4Н, $-\text{C}_\text{H}2\text{-аллил}$); 5.57-5.78 (м, 2Н, X часть ABX системы, $=\text{CH-аллил}$); 3.59, 3.78 (AB часть ABX системы, $J_\text{AB} = 14.4$, $J_\text{AX} = 4.2$, $J_\text{BX} = 4.6$, 4Н, $-\text{C}_\text{H}2\text{-Trp}$); 4.79-4.95 (м, 2Н, X часть ABX системы, $\alpha\text{-H-Trp}$); 4.79-4.95 (м, 4Н, $=\text{C}_\text{H}2$ аллил); 6.65 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 6.83 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.05 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$); 7.12 (т, 2Н, $J = 7.0$, C_HAr); 7.24 (т, 2Н, $J = 6.9$, C_HAr); 7.48 (д, 2Н, $J = 8.4$, C_HAr); 7.86 (д, 2Н, $J = 7.8$, C_HAr).

Комплек Δ-бис-[N-(3,5-дихлорсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата лития ($[\Delta\text{-}5\text{a}^1\text{-Li}^+]$). Выход 85%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_\text{D}^{25} -2985$ (0.035, MeOH). Найдено, %: С 42.80; Н 3.44; N 4.32. Вычислено, %: С 42.51; Н 3.86; N 4.13. ЯМР 1Н (300 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.15-1.20 (д, 12Н, $J = 6.2$, $\text{C}_\text{H}3\text{-Val}$); 2.46-2.55 (м, 2Н, $\beta\text{-H-Val}$); 4.42 (д, 2Н, $J = 7.0$, $\alpha\text{-H-Val}$); 7.18 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.26 (д, 2Н, $J = 3.0$, C_HAr); 8.44 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ-бис-[N-(3,5-дихлорсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата лития ($[\Delta\text{-}5\text{a}^1\text{-Li}^+]$). Выход 80%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_\text{D}^{25} -2877$ (0.035, MeOH). Найдено, %: С 42.60; Н 3.77; N 4.26. Вычислено, %: С 42.51; Н 3.86; N 4.13. ЯМР 1Н (300 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$, δ , м.д., Гц): 1.15 (д, 6Н, $J = 6.7$, $\text{C}_\text{H}3\text{-Val}$); 1.30 (д, 6Н, $J = 6.9$, $\text{C}_\text{H}3\text{-Val}$); 2.70-2.80 (м, 2Н, $\beta\text{-H-Val}$); 4.26 (д, 2Н, $J = 8.4$, $-\text{H-Val}$); 7.21 (д, 2Н, $J = 2.7$, C_HAr); 7.42 (д, 2Н, $J = 3.0$, C_HAr); 8.49 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ-бис-[N-(3-фенилсалицилиден)-(S)-валинато]кобальтата лития $[\Delta\text{-}6\text{a}]\text{Li}^+$ Выход 31%, $[\alpha]_\text{D}^{25} -3455.8$, $[\alpha]_\text{D}^{625} +1180$, $[\alpha]_\text{D}^{43625} +1455$ (0.066, MeOH) (0.032, MeOH) Найдено, %: С 60.85; Н 5.64; N 3.53. Вычислено, %: С 60.85; Н 5.67; N 3.94. ЯМР 1Н (300 МГц, $\text{C}_\text{D}3\text{OD}$ (1:1), δ , м.д., Гц): 1.21-1.30 (м, 12Н, $\text{C}_\text{H}3\text{-Val}$); 2.61 (м, 2Н, $\beta\text{-H-Val}$); 4.34 (д, 2Н, $\alpha\text{-H-Val}$, $J = 6$); 6.62 (т, 2Н, $J = 7.5$, C_HAr); 7.09 (м, 6Н, C_HAr); 7.18 (м, 6Н, C_HAr); 7.44 (д, 2Н, $J = 7.5$, C_HAr); 8.43 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$).

Комплекс Δ -бис-[-N-3-фенилсалицилиден-(S)-валинато]кобальтата лития [Δ -6a]Li⁺ Выход 54%, $[\alpha]_D^{25}$ 0, $[\alpha]_{546}^{625}$ -1550, $[\alpha]_{435}^{625}$ +4138 (0.06, MeOH) Найдено, %: C 62.32; H 5.42; N 3.77 Вычислено, %: C 62.43; H 5.53; N 4.04. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃-CD₃OD(1:1), δ, м.д., Гц): 1.21-1.30 (м, 12H, CH₃-Val); 2.34 (м, 2H, β-H-Val); 4.28(м, 2H, α-H-Val/J=6.3.); 6.57 (т, 2H, J= 7.5, CH_{Ar}) 6.96-7.05 (м, 12H, CH_{Ar}); 7.40(д, 2H, J= 6.2, CH_{Ar}); 8.37 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Λ -бис-[-N-5-фенилсалицилиден-(S)-валинато]кобальтата лития[Λ -7a]Li⁺. Выход 72%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -3200 (0.052, MeOH). Найдено, %: C 61.97; H 4.95; N 3.9. Вычислено %: C 62.43; H 5.53; N 4.04. ЯМР ¹H (300 МГц, (C₆D₅)₂CO, δ, м.д., Гц): 1.180 (д, 6H, J= 6.6, CH₃-Val); 1.240 (д, 6H, J= 6.6, CH₃-Val); 2.603-2.605-2.669 (м 2H, β-H-Val); 4.38(д, 2H, J=5.1, α-H-Val); 6.587 (д, 2H, J= 8.7, CH_{Ar}), 7.190-7.27 (м, 4H, CH_{Ar}); 7.357 (м, 4H, CH_{Ar}); 7.544 (д, 2H, J= 7.6, CH_{Ar}), 7.751 (т, 2H, CH_{Ar}), 8.593 (с, 2H, CH=N).

Комплекс Δ-бис-[-N-5-фенилсалицилиден-(S)-валинато]кобальтата лития[Δ -7a] Li⁺ Выход 46%, не плавится до 300°C. $[\alpha]_D^{25}$ -6462.4 (0.096, MeOH) ЯМР ¹H (300 МГц, (C₆D₅)₂CO, δ, м.д., Гц): 1.208 (д, 6H, J= 6.9, CH₃-Val); 1.426 (д, 6H, J=6.9, CH₃-Val); 2.839 (уширен -H-Val); 4.823 (м, 2H, α-H-Val); 6.702 (д, 2H, J=8.6, CH_{Ar}) 7.179-7.228 (м 2H, CH_{Ar}); 7.352-7.399 (м, 6H, CH_{Ar}) 7.579 (д, 4H, J=7.3 CH_{Ar}); 7.793-7.800 (м, 2H, CH_{Ar}) 8.607 (с, 2H, CH=N).

ՔԻՄԱԼԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐ Co (III) ՈՐՊԵՍ ՍՏԵՐԵՈԻՆԴՈՒԿՏՈՐՆԵՐ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ C-C ԿԱՊԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՌԻՍ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Ա. Ֆ. ՄԿՐՏՁՅԱՆ, Տ. Վ. ՄԿՐՈՒՊՄԿԱՅԱ, Վ. Ի. ՄԱԼԵԵՎ,
Տ. Ֆ. ՍԱՎԵԼԵՎԱ, Վ. Վ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Գ. Ց. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների հիման վրա սինթեզվել են մի շարք անիոնային կոմպլեքսներ (CoIII), որոնք պարունակում են նատրիումի և լիթիումի հակաիոններ արտաքին շերտում: Ստացված միացություններն օգտագործվել են որպես կատալիզատորներ տրիմերիզիանիդն ալդեհիդին ասիմետրիկ միացման ռեակցիաներում: Ուսումնասիրվել է մոդիֆիկացման կառուցվածքի ազդեցությունը խիրալային անիոնի էնանթիոսելեկտիվության վրա:

CHIRAL ANIONIC Co(III) COMPLEXES AS STEREOINDUCTORS BY CATALYSIS OF ASYMMETRIC C-C BOND GENERATION REACTIONS

A. S. SAGHYAN^a, A. F. MKRTCHYAN^a, T. V. SKRUPSKAYA^b, V. I. MALEEV^b,
T. F. SAVEL'EVA^b, K. V. HAKOBYAN^c and G. Ts. HOVSEPYAN

^a Institute of Biotechnology, NAS RA

14 Gyurjan, Yerevan, 0056, Armenia

Fax: (37410)654183 E-mail: saghiyan@netsys.am

^b A. N. Nesmeyanov Institute of Organo-element Compounds

Russian Academy of Sciences

28, Vavilov Str., 119991, Moscow, Russian Federation

^cYerevan State University

1 A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia

Fax: (374-10)559355 E-mail: sagysu@netsys.am

The octahedral anionic complexes Co(III) were synthesized on the basis of optically active amino acids, containing lithium and sodium cations as antiions. These compounds were tested as chiral catalysts in the asymmetric addition reaction of trimethylsilylcyanide to aldehydes. The influence of modification of chiral anionic structure on the enantioselectivity of catalysis was studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Llewellyn D.B., Arndtsen B.A. Design* // *Organometallics*, 2004, v. 23, p. 2838.
- [2] *Pasquini C., Desvergues-Breuil V., Jodry J.J., Cortb A.D., Lacour J.* // *Tetrahedron Letters*, 2002, v. 43, p.423.
- [3] *Vial L., Lacour J.* // *Org. Lett.*, 2002, v. 4, p. 3939.
- [4] *Belokon' Yu.N., Maleev V.I., Kataev D.A., Mal'fanov I.L., Bulychev A.G., Moskalenko M.A., Saveleva T.F., Skrupskaya T.V., Lyssenko K.A., Godikov I.A., North M.* // *Tetrahedron:Asymmetry*, 2008, v. 19, p. 822.
- [5] *Vial L., Lacour J.* // *Org. Lett.*, 2002, v. 4, p. 3939.
- [6] *Lacour J., Jonahtan J.* // *Angew. Chem.*, 1998, v. 73, p. 2379.
- [7] *Carter C., Fletcher S., Nelson A.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, v. 14, p. 1995.
- [8] *Waser J., Carreira. E. M.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p.5676.
- [9] а) *Белоконь Ю.Н., Сагиян А.С., Сапоровская М.Б., Беликов В.М.* // *Биоорган. химия*, 1985, т.11, №2, с. 162. б) *Белоконь Ю.Н., Сагиян А.С., Пономаренко И.В., Бахмутов В.И., Беликов В.М.* // *Изв. АН СССР, сер.хим.*, 1985, №2, с.395. в) *Белоконь Ю.Н., Сагиян А.С., Пономаренко И.В., Бахмутов В.И., Беликов В.М.* // *Изв. АН СССР, сер.хим.*, 1985, №2, с.404. г) *Belokon Yu. N., Saghiyan A. S., Ponomarenko I. V., Bakhmutov V. I., Belikov V. M.* // *J. Chem. Soc.*, 1985, p. 21.
- [10] *Belokon Yu.N., Belikov, V.M., Vitt S.V., Saveleva T.F., Burbelo V.M., Bakhmutov V.I., Alexandrov G.G., Struchkov Yu.T.* // *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 2551.
- [11] *Winkler F.W.* // *Liebigs Ann. Chem.*, 1832, v. 4, p. 246.
- [12] *Rebecca M. Steele, Chiara Monti, Cesare Gennari, Umberto Pirarulli* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, v. 17, p. 999.
- [13] *Belokon Y., Belikov V., Vitt S., Saveleva T., Burbelo V., Bakhmutov V., Alexandrov G., Struchkov Y.* // *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 2551.
- [14] *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика*. М., Мир, 1976.
- [15] *Ellis J.E., Winzenburg P.T., Warnock, G.F.* // *J. Organomet. Chem.*, 1990, v. 383, p. 521.
- [16] *W. A. L. van Otterlo* // *Tetrahedron*, 2005, v. 61, p. 9996.