

DOI: 10.15643/swipc-2025-14

## Необычный синтез катион-анионного комплекса кобальта на основе 1-[*N,N*-(диметиламино)метил]нафтола-2 и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Э. М. Галимова, Е. С. Мещерякова, В. Р. Ахметова\*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

\*Email: vnirara@mail.ru

Предложен новый способ получения катион-анионного комплекса кобальта(II) с кватернизированным 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтольным лигандом реакцией 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 с  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в системе хлороформ-метанол, в которой *in situ* генерируется хлористый водород. Показано, что под действием HCl происходят две реакции: кватернизация аминогрупп в лигандах и образование тетрахлокобальтата  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  из соли  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В результате ион кобальта связывается с двумя молекулами лиганда с образованием новых *цис*-связей у атома кобальта «OH-Cl-Co(Cl<sub>2</sub>)-Cl-HN». Строение нового комплекса доказано методом РСА.

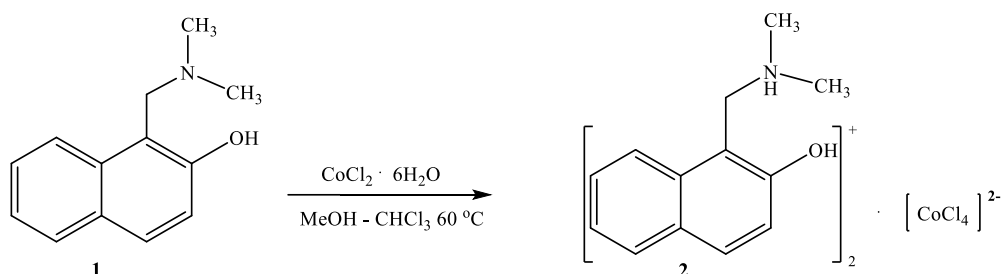
**Ключевые слова:** 1-[*N,N*-диметиламино)метил]нафтол-2; хлорид кобальта(II); катион-анионные комплексы; тетрахлокобальтатный комплекс; РСА

В настоящее время металлсодержащие соединения играют важную роль во многих отраслях индустрии. Анионные комплексы кобальта используются как эффективные катализаторы в химической и нефтяной промышленности, а также благодаря яркому окрасу их применяют в качестве пигментов для красок, стекла и керамики [1,2]. В медицинских целях применяют комплексы Co в составе витамина B12 для поддержания работы нервной системы и кроветворения, также в радиотерапии, используя изотопы кобальта, например, кобальт-60, в лучевой терапии для лечения рака [3,4]. Кроме того, некоторые комплексы Co применяются как

антидоты для выведения из организма токсичных металлов и радиоактивных изотопов.

Ранее нами были получены катион-анионные комплексы платины и палладия с 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтольным лигандом [5-7]. Для полученных соединений проявилась выраженная противоопухолевая активность. В продолжении изучения комплексобразования аминафтолов в катион-анионные аддукты, в настоящей работе изучена реакция 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 с  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в системе хлороформ-метанол. В ходе исследования нами получен целевой продукт при температуре 60 °С (Схема 1).

Схема 1



Обычно анионные комплексы кобальта(II) получают из розовых растворов  $\text{CoCl}_2$  реакцией с  $\text{HCl}$  с образованием синих растворов, содержащих ионы  $\text{H}^+$  и тетрахлоридокобальтата  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  [8]. Имеется пример синтеза пиридиний тетрахлорокобальтата в этаноле при комнатной температуре на основе пиридиний бромида и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученные комплексы были в виде ионных жидкостей и успешно оценены в качестве катализаторов аминотилирования ароматических соединений [2].

Нами впервые получены тетрахлоридокобальтат 1H-1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтола-2 в системе  $\text{CHCl}_3$ -MeOH. Очевидно в условиях реакции между 1-[(*N,N*-диметиламино)метил]нафтолом-2 (**1**) и солью хлорида кобальта (II) гексагидрата (см. Схему 1) в смеси растворителей хлороформ - метанол в соотношении 1:1 генерируется *in situ* хлористый водород, который участвует в образовании аниона тетрахлоридокобальтата и кватернизованного по аминогруппе лиганда **1**. В результате получен необычным способом водорастворимый комплекс **2** синего цвета.

Структура катион-анионного комплекса **2** доказана методом РСА (Рисунок 1). Для соединения **2** помимо ионного связывания N-кватернизированных лигандов с анионом  $\text{CoCl}_4^{2-}$   $-\text{OH}\cdots\text{Co}(\text{Cl})_2\cdots\text{Cl}\cdots\text{HN}^+$  наблюдаются дополнительно стыковки посредством водородных связей.

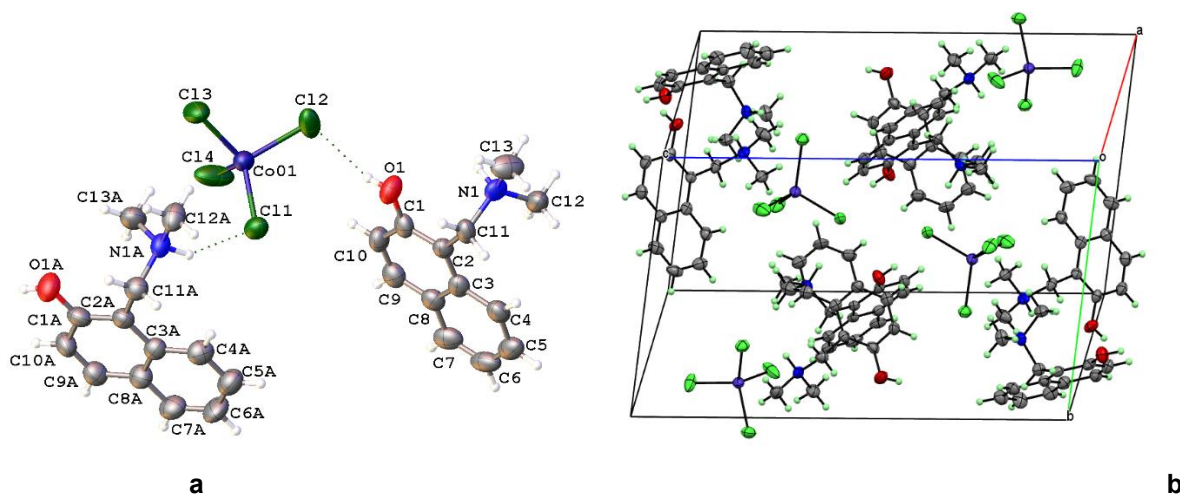


Рисунок 1 – Молекулярная структура катион-анионного комплекса **2** (a). Фрагмент кристаллической упаковки (b). Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ( $p=50\%$ )

Кристаллы **2** имеют моноклинную кристаллическую решетку, пространственная группа  $P2_1/c$  ( $Z=4$ ,  $Z'=1$ ). Независимая часть элементарной ячейки указанных кристаллов содержит два 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-оловых катиона и один анион тетрахлоридокобальтата. Длины C–N связей принимают значения в диапазоне от 1.474 до 1.516 Å. Связи C1=O1 и C1a=O1a в молекулах 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ола составляют 1.3667(7) и 1.367(7) Å соответственно. Атомы азота N1 и N1a имеют пирамидальную конформацию. Сумма углов при N1 и N1a атомах равна 333.65 и 333.72 Å соответственно. За счет включения в кристаллическую решетку молекул тетрахлоридокобальтата формируются многочисленные межмолекулярные взаимодействия с участием атомов хлора среди которых C–H...Cl, N1–N1+...Cl1 и O–H...Cl. CCDC 2502875 содержит дополнительные кристаллографические данные для соединения **2**. Эти данные можно получить бесплатно в Кембриджском центре кристаллографических данных по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/getstructures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

Таким образом, нами впервые получен новый катион-анионный комплекс кобальта с 1-Н,1-[N,N-(диметиламино)метил]нафтолом-2, перспективный в качестве

катализаторов в реакциях аминометилирования ароматических соединений. Методом РСА показано, что при комплексообразовании формируются новые *цис*-связи у атома Со «ОН-Cl-Co(Cl<sub>2</sub>)-Cl-HN».

*Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования РФ FMRS-2025-0041, FMRS-2025-0037.*

*Результаты получены на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).*

## Литература

1. Chinnappan A., La D., Kim H. Ionic liquid (tetrachlorocobaltate(II) anion with a dicationic counterion) catalyzed *N*-Boc protection of amines // RSC Adv. 2013. 3. P. 13324–13328.
2. Chinnappan A., Jadhav A.H., Chung W.-J., Kim H. Synthesis of 1-amidoalkyl 2-naphthols using ionic liquid with metal complex as an efficient and reusable catalyst under solvent free conditions // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 212. P. 413–417.
3. Lutsenko I.A., Vologzhanina A.V., Kayukova L.A., Yergalieva E.M., Koshenskova K.A., Bekker O.B., Dorovatovskii P.V., Eremenko I.L. Mixed-valence hexanuclear Co(II,III) complex with amidoxime: synthesis, structure, and *in vitro* biological activity against the non-pathogenic strain of *Mycolicibacterium smegmatis* // Rus. Chem. Bull. 2022. Vol. 71, №10. P. 2172–2178.
4. Samoilenko E.A., Koshenskova K.A., Selitskaya O.V., Razvorotneva L.S., Dolgushin F. M., Bekker O. B., Shender V.O., Eremenko I.L., Lutsenko I.A. Antiphytopathogenic and anticancer activity of CuII and CoII furancarboxylate complexes // Rus. Chem. Bull. 2025. Vol. 74, № 6. P. 1847–1855.
5. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Gil'manova E.N., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A. Synthesis, crystal structure, and *in vitro* evaluation of the anticancer activity of new Pt(Pd) complexes with 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol ligand // Metallomics. 2021. Vol.13. mfab063.
6. Галимова Э.М., Ахмадиев Н.С., Ахметова В.Р. Медь-оксазиновые комплексы: дизайн, синтез и *in vitro* фармакологический скрининг // Материалы третьей Всероссийской школы-конференции по медицинской химии для молодых ученых с международным участием. Сборник материалов. 23–27 июня 2025. Уфа, 2025. С. 64.
7. Галимова Э. М., Ахметова В. Р. Дизайн металлосодержащих цитостатиков на основе нафтола-2 и хинолинола-6 // Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. 2025. Т. 3, №1. С. 13-17.

8. [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5\\_%D0%BA%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D1%8B\\_%D0%BA%D0%BE%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B0](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BA%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D1%8B_%D0%BA%D0%BE%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B0). Доступ 13.10.2025.

---

## An unusual synthesis of a cation-anionic cobalt complex based on 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol-2 and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

E. M. Galimova, E. S. Meshcheryakova, V. R. Akhmetova\*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences  
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

\*Email: vnirara@mail.ru

A new method for preparing a cation-anionic cobalt(II) complex with a quaternized 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol ligand is proposed. This method involves the reaction of 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]naphthol-2 with  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in a chloroform-methanol system, in which hydrogen chloride is generated *in situ*. It is shown that two reactions occur under the action of HCl: quaternization of the amino groups in the ligands and the formation of tetrachlorocobaltate  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  from the  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  salt. As a result, the cobalt ion binds to two ligand molecules, forming new *cis* bonds at the cobalt atom: "OH-Cl-Co(Cl<sub>2</sub>)-Cl-HN." The structure of the new complex was proven by X-ray diffraction.

**Keywords:** 1-[(*N,N*-dimethylamino)methyl]-naphthol; cobalt(II) chloride; cation-anionic complexes; tetrachloridocobaltate complex; X-ray diffraction