

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



**Макарьчева-Михайлова
Анастасия Владимировна**

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОН- И NH-НУКЛЕОФИЛОВ
К ОРГАНОНИТРИЛЬШМ
КОМПЛЕКСАМ ПЛАТИНЫ (IV)**

Специальность 02.00.01 — Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2004 г.

Работа выполнена на химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель:

докторхимическихнаук, профессор Кукушкин Вадим Юрьевич

Официальные оппоненты:

докторхимическихнаук, профессор Шагисултанова Гадила Ахатовна

докторхимическихнаук, главный научныйсотрудник Жеско Татьяна Евгеньевна

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита состоится "17" мая в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: Средний проспект В. О., д. 41, 199004 Санкт-Петербург.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Средний проспект В. О., д. 41, 199004 Санкт-Петербург, СПбГУ, Ученый совет.

Автореферат разослан "14" мая 2004 г.

*Ученыйсекретарь
Диссертационногосовета*



(Ю. С. Тверьянович)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

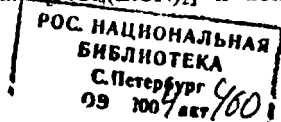
Актуальность темы. Нитрилы (RCN) используются для синтеза соединений со связями C-O, C-N, C-S или C-C, которые образуются в результате присоединения соответственно O-, N-, S- или C-нуклеофилов к углероду нитрильной группы. Как правило, для проведения реакции по прочной C=N связи требуется дополнительная электрофильная активация нитрила, которая может быть достигнута различными путями, одним из которых является координация молекулы RCN к иону металла. В этом случае изменение реакционной способности лигандов RCN может быть настолько велико, что внутрисферные нитрилы становятся способными вступать в реакции присоединения даже со слабыми нуклеофилами. Дополнительное преимущество активации RCN при их координации к иону металла заключается в том, что образующийся в результате внутрисферного превращения нитрила новый лиганд в подавляющем большинстве случаев можно выделить в свободном состоянии при помощи реакции замещения. Это позволяет получать даже такие соединения, которые недоступны в органическом синтезе. Некоторые комплексы, полученные в ходе превращения нитрила при реакции нуклеофильного присоединения, представляют интерес с точки зрения их биологических свойств. В частности, иминоэфирные комплексы платины(II) проявляют существенную противораковую активность.

Несмотря на значимость промотируемых ионом металла реакций присоединения нуклеофилов, полученных данных недостаточно, чтобы судить об общности и специфике реакций присоединения, а также о факторах, определяющих направление реакций.

Цель работы состоит в выявлении общих черт и специфики реакций присоединения реагентов с OH- и/или NH-нуклеофильными центрами (альдоксимы, дионмоноксимы, сульфимиды, эфиры аминокислот, аминоспирты) к органонитрилам, координированным к иону платины, а также определении влияния степени окисления платины на реакцию присоединения и характер координации новых лигандов.

Научная новизна. Показана общность направления реакции присоединения различных дионмоноксимов $\text{HON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ к нитрилам в комплексах платины(IV) $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ с образованием продуктов со структурным звеном $[\text{Pt}]-\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$. Эти комплексы восстановлены до соответствующих комплексов платины(II) $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$ при помощи иллада фосфора $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$. Иминолиганды $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ были выделены из комплексов платины(II) в ходе реакции замещения 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppf). Обнаружено, что данные имины нестабильны и разлагаются, давая исходный нитрил RCN и оксим $\text{HON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$. Доказано, что реакция присоединения дионмоноксимов промотируется ионом платины(IV) и имины типа $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$, впервые выделенные и охарактеризованные, стабилизируются в результате координации к иону металла.

Обнаружен первый пример лиганд-промотируемой легитимации альдоксимов $\text{R}'\text{HC}=\text{NOH}$ нитрилами в комплексе *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$ и показано, что эта



реакция протекает через образование иминоацильного комплекса платины(IV) со структурным звеном $[Pt]-NH=C(R)ON=CHR'$.

Установлено, что металл-промотируемое нуклеофильное присоединение сульфимидов $R'PhS=NH$ [$R' = Ph, o-$ и $n-(PhS)C_6H_4$] к нитрильным комплексам плагинны(IV) $[PtCl_4(RCN)_2]$ приводит к образованию соединений с монодентатными гетеродиазидиновыми лигандами $NH=C(R)N=SPhR'$. Структурно охарактеризованы амидиновые комплексы платины(IV) $[PtCl_4\{NH=C(R)NH_2\}_2]$, полученные в реакции кислотно-катализируемого гидролиза гетеродиазидиновых лигандов в комплексах платины(IV) $[PtCl_4\{NH=C(R)N=SPhR'\}_2]$. Установлено, что восстановление комплексов платины(IV) $[PtCl_4\{NH=C(R)N=SPhR'\}_2]$ при помощи иллада фосфора $Ph_2P=CHCO_2Me$ в дихлорметане приводит к образованию хелатных соединений $[PtCl_2\{NH=C(R)N=SPhR'\}]$ и элиминированию одного гетеродиазидинового лиганда. Лиганды $NH=C(R)N=SPhR'$ выделены из комплексов платины(IV) $[PtCl_4\{NH=C(R)N=SPhR'\}_2]$ при помощи реакции восстановительного замещения с участием *dppe*.

Совокупность реакции нуклеофильного присоединения сульфимидов к органонитрильным лигандам в комплексах платины(IV) и последующего замещения полученных лигандов $NH=C(R)N=SPhR'$ предложена в качестве общего и доступного метода получения гетеродиазидинов.

В результате реакции нуклеофильного присоединения эфиров аминокислот $NH_2CH(R')COOMe$ к координированным нитрилам в комплексе *транс*- $[PtCl_4(EtCN)_2]$ синтезированы комплексы $[PtCl_4\{NH=C(Et)NHCH(R')COOMe\}_2]$, с амидиновыми лигандами, функционализированными сложноэфирной группой.

Изучена реакция присоединения амбидентатных нуклеофилов — аминоспиртов $H_2NCH(R')CH(R'')OH$ к нитрилам в комплексе *транс*- $[PtCl_4(EtCN)_2]$, в результате которой получены соединения платины с амидинами $[PtCl_4\{NH=C(Et)NHC(R')C(R'')OH\}_2]$. Показано, что полученные лиганды в свободном состоянии являются возможными интермедиатами в катализируемой ионами металлов реакции образования Δ^2 -оксазолинов из нитрилов и аминоспиртов. Амидины $NH=C(Et)NHC(R')C(R'')OH$ были выделены из комплексов платины(IV) при реакции с *dppe* и подвергнуты циклизации в Δ^2 -оксазолины, катализируемой ионами металлов (Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+}). Данное превращение представляет собой первый пример образования Δ^2 -оксазолинов из гидроксифункционализованных амидинов.

Практическая ценность работы состоит в том, что

а) предложен общий и доступный метод получения гетеродиазидинов — соединений, которые мало изучались в органической химии.

б) найден новый метод восстановительного замещения лигандов из иминных комплексов платины(IV) (реакция с *dppe*), позволяющий выделять имины из инертных комплексов Pt(IV).

Методика эксперимента и используемое оборудование. Идентификацию всех выделенных соединений проводили на основании данных элементного анализа и перечисленных ниже физико-химических методов. Инфракрасные спектры в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ были записаны на спектрофотометре BIO-RAD FTS 3000MX

и Perkin Elmer FTIR в образцах, таблетированных с KBr. ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{195}Pt , ^{19}F и ^{15}N спектры были измерены на спектрометрах Varian UNITY 300, Bruker DPX-30 и Bruker DPX 400 при комнатной температуре. В отдельных случаях отношение сигналов было выполнено с использованием методов ^1H , ^1H -DQF-COSY, ^{13}C , ^1H -HMQC, ^{13}C , ^1H -HMBC, ^{15}N , ^1H -HMQC и NOESY, HETCOR, DEPT-135, разностного эксперимента по наблюдению ЯЭО. Для определения констант спин-спинового взаимодействия были использованы методы INEPT и HMQC. FAB⁺ масс-спектры были получены на приборе Trio 2000 путем бомбардировки матриц из 3-нитробензилового спирта (НБА) атомами Хе. Электрослрей масс-спектры были получены на приборе Bruker esquire₃₀₀₀TM (ЭС). Тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинах Silufol UV 254 и Merck 60 F₂₅₄ с нанесенным на них слоем силикагеля. Рентгеноструктурный анализ проводили *др.* М. Хаукка (Университет Йоенсуу, Финляндия) и *проф.* В. К. Вельский (Московский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (03-03-32363, 2003 г.), Санкт-Петербургского гранта для аспирантов (M01-2.5—446 и M03-2.5K-91, 2001 и 2003 гг.), гранта Минобразования России (АОЗ—2.11—61, 2003 г.), Austrian Science Funds (FWF) и фонда Сороса (аспирантская стипендия, 2002 и 2003 гг.).

Апробация и публикация работы. Основные материалы работы изложены в 4 статьях в журналах *Inorganic Chemistry* (2 статьи), *New Journal of Chemistry* и *Inorganica Chimica Acta*. Результаты исследований представлены на *Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002»* и *«Ломоносов-2004»* (Москва, апрель 2002 и 2004 гг.), *XIV-th Conference on Physical Methods in Coordination and Supramoleculiar Chemistry* (Кишинев, Молдова, сентябрь 2002 г.), *XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии* (Киев, Украина, июнь 2003 г.).

На защиту выносятся следующие положения:

1) Промотирующее влияние платины(IV) на реакцию нуклеофильного присоединения дионмоноксидов к координированным нитрилам.

2) Первый пример реакции дегидратации альдоксидов, промотируемой координированными нитрилами.

3) Общий способ получения координированных и свободных гетеродиазидиенов в результате реакции нуклеофильного присоединения сульфимидов к нитрильным комплексам платины(IV) и последующего выделения гетеродиазидиенов из комплексов в свободном состоянии.

4) Установление региоселективности присоединения амбидентатных нуклеофилов — аминоспиртов к нитрилам в комплексах платины(IV) и установление вероятного ишермедиата в конверсии нитрилов и аминоспиртов в Δ^2 оксазолины.

5) Катализируемый ионами металлов процесс превращения гидроксифункционализированных амидинов в Δ^2 -оксазолины.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов. Материалы диссертации изложены на 124 страницах. Работа

иллюстрирована 40 рисунками, содержит 30 схем и 9 таблиц. Список литературы включает 108 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Реакции нуклеофильного присоединения дионмоноксимов к координированным нитрилам в комплексах платины(IV)

Реакция "простых" оксимов с координированными нитрилами в комплексах платины(IV) $[PtCl_4(RCN)_2]$ ($R =$ алкил, арил) была распространена на функционализированные оксими — дионмоноксими $HON=C(R'')C(R')=O$. Известно, что дионмоноксими являются классическими бидентатными лигандами и образуют с ионами переходных металлов, в частности с ионом платины, очень стабильные хелатные комплексы. Нами обнаружено, что при взаимодействии $HON=C(R'')C(R')=O$ ($R' = Me, Ph, C_6H_4F-n; R'' = Me$) с нитрильными комплексами платины(IV) $[PtCl_4(RCN)_2]$ ($R = Me, Et$) происходит не замещение нитрилов с образованием хелатных комплексов (Схема 1, реакция I), а протекает нуклеофильное присоединение дионмоноксимов к $C=N$ связи с образованием комплексов платины с иминолигандами $[PtCl_4\{NH=C(R)ON=C(R'')C(R')=O\}_2]$ (Схема 1, реакция II). Было также установлено, что реакция дионмоноксимов с нитрильными комплексами платины(II) и со свободными нитрилами не протекает даже в жестких условиях.

Таким образом, для этих реагентов был выявлен новый тип реакционной способности и впервые получены комплексы платины(IV) с иминолигандами, функционализированными кетогруппой (Рисунок 1).

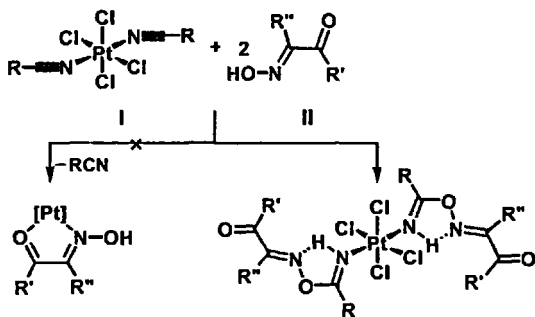


Схема 1

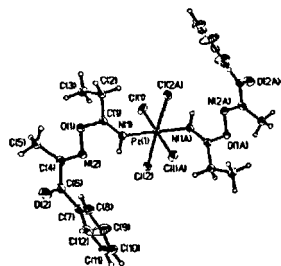


Рисунок 1. Структура соединения $[PtCl_4\{NH=C(Et)ONC(Me)C(Ph)=O\}_2]$.

Соединения $[PtCl_4\{NH=C(R)ON=C(R'')C(R')=O\}_2]$ и восстановлены илидом фосфора $Ph_3P=CHCO_2Me$ до соответствующих комплексов платины(II)

(Схема 2, Рисунок 2). Восстановление протекает в CH_2Cl_2 с сохранением *транс*-конфигурации комплекса и *E*-конфигурации лиганда. Комплексы платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$ ($\delta \approx -200$ м.д.) и платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$ ($\delta \approx -2000$ м.д.) легко различить по ЯМР спектру на ядрах ^{195}Pt (Рисунок 3). Тогда как ряд других параметров, например, ИК спектры, ПМР и ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектры значительно менее специфичны.

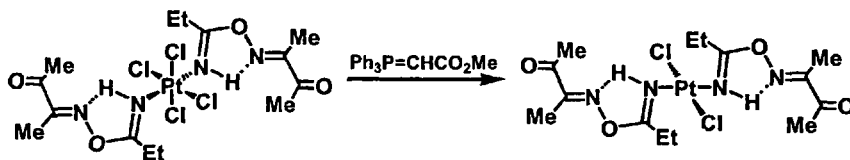
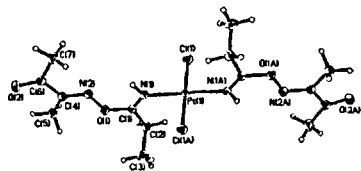
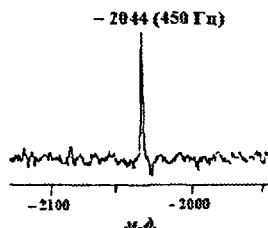


Схема 2

Рисунок 2. Структура соединения $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{ONC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{O}\}_2]$.Рисунок 3. ^{195}Pt ЯМР спектр $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{ONC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{O}\}_2]$.

Иминолиганды были выделены из комплексов платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$ при помощи реакции замещения дрре. Имины $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ не были ранее известны в органической химии, они довольно быстро расщепляются, давая исходный нитрил и оксим (Схема 3).

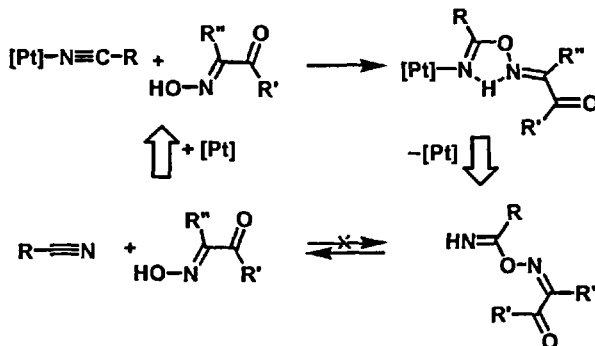


Схема 3

Сравнение реакций присоединения дионмоноксима к нитрилу, координированному к иону платины(IV) и реакции разложения свободного имина (Схема 3) свидетельствует о том, что реакция присоединения дионмоноксима к координированному нитрилу прототируется ионом платины(IV). Имины подобного типа стабилизируются координацией к Pt(IV).

Дегидратация альдоксимов координированными нитрилами

Было обнаружено, что с о е д $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{ONCHR}'\}_2]$, которые образуются в результате присоединения альдоксимов $\text{R}'\text{HC}=\text{NOH}$ [$\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{PhC}(\text{=O})$] к нитрилам 8 комплексе платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$, **нестабильны**. Как было установлено, данная неустойчивость связана с реакцией дегидратации альдоксима координированным нитрилом. Превращения начинаются при комнатной температуре для альдоксима с $\text{R}' = \text{PhC}(\text{=O})$ и при 35 °С для альдоксимов с $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$. В результате образуется нитрил $\text{R}'\text{CN}$ и карбоксамидный комплекс $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{OH}\}_2]$ (Схема 4).

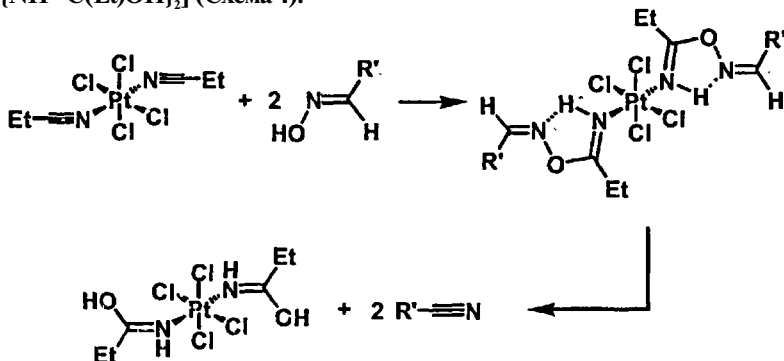


Схема 4

Таким образом, был обнаружен первый пример лиганд-прототируемой дегидратации альдоксимов. Данная реакция моделирует первую стадию альдоксимной перегруппировки Бекмана, катализируемую пиритрилевыми солями, которая заключается в последовательной дегидратации-гидратации с образованием N-замещенных формамидов.

Реакции комплексов $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ с $\text{NH}=\text{SPhR}'$

Ранее было исследовано взаимодействие сульфимида $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$ (гетероимина) с нитрильным комплексом платины(II) $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$ и обнаружено, что образуется $[\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH})\{\text{Ph}_2\text{S}=\text{C}(\text{Me})=\text{NH}\}]\text{Cl}$. Нами было исследовано взаимодействие нитрилов в комплексах платины(IV) $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$) с сульфимидами $\text{PhR}'\text{S}=\text{NH}$ [$\text{R}' = \text{Ph}, o\text{- и } n\text{-(PhS)C}_6\text{H}_4$] и показано, что в результате взаимодействия реагентов протекает селективное присоединение сульфимидов к

нитрилам с образованием комплексов платины с монодентатными гетеродиазидиенами $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'\}_2]$ (Схема 5).

Гетеродиазидиеновые комплексы платины(IV) были получены впервые, и на этапе изучения их свойств было обнаружено, что (а) *транс*- и *г/мс*-изомеры $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{SPh}_2\}_2]$ (Рисунок 4) стабильны и не переходят друг в друга и (б) продукты присоединения сульфимида гидролизуются в кислой среде с образованием амидиновых комплексов платины(IV) $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}\}_2]$ (см. Рисунки 5 и 6) и дифенилсульфоксида Ph_2SO (Схема 6, реакция I). Дифенилсульфоксид под воздействием хлороводорода подвергается дезоксигенированию аналогичному перегуппировке Пуммерера, в результате чего образуются (хлорфенил)сульфиды $(\text{ClC}_6\text{H}_4)\text{PhS}$ и $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}$.

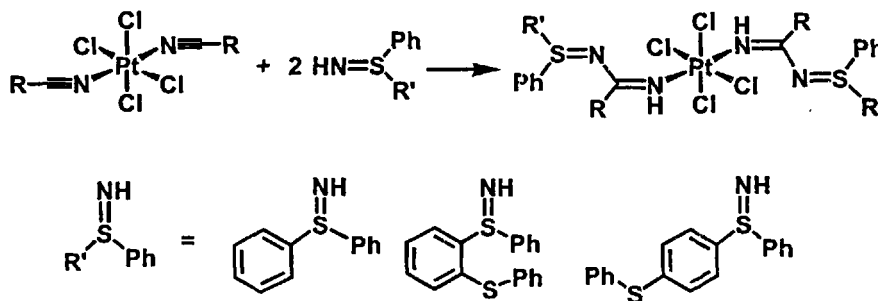


Схема 5

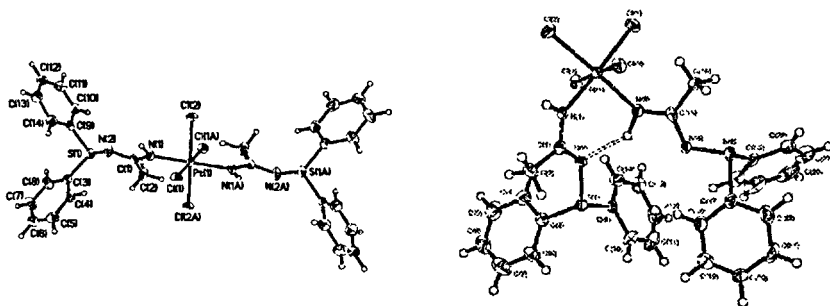


Рисунок 4. Структура соединений *транс*- и *цис*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{SPh}_2\}_2]$.

Восстановление гетеродиазидиеновых комплексов платины(IV) $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPh}_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) при помощи иллада фосфора $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ приводит к образованию хелатных комплексов платины(II) $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPh}_2\}_2]$ (Схема 6, реакция II) и элиминированию одного гетеродиазидиенового лиганда. Поскольку при восстановлении образуются хелатные комплексы платины(II), которые чрезвычайно инертны к замещению, то

высвобождение гетеродиазидиенов было проведено исходя из комплексов платины(IV). Был предложен метод выделения лигандов из комплексов платины(IV) $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'\}_2]$ — реакция с dppe. Dppe в данном случае играет двойную роль — этот фосфин восстанавливает комплекс платины(IV) до комплекса платины(II) и замещает гетеродиазидиеновый лиганд (Схема 6, реакция III).

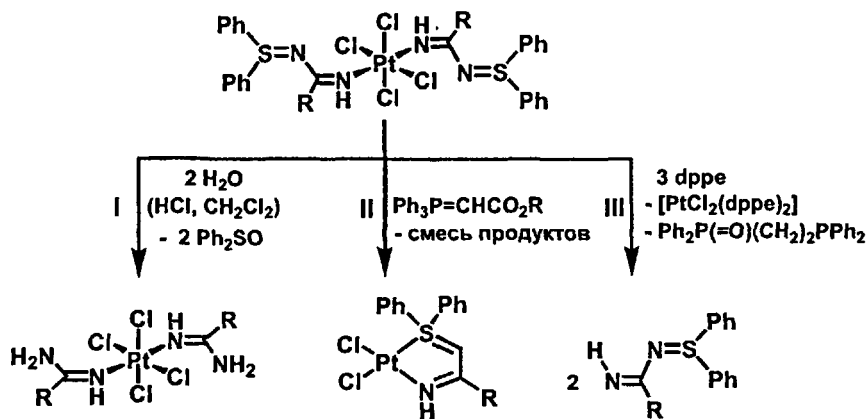


Схема 6

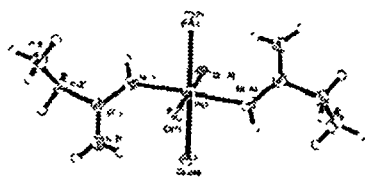


Рисунок 5. Структура комплекса $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Et}\}_2]$.

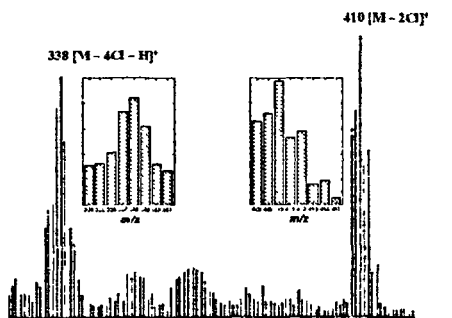


Рисунок 6. FAB⁺ масс-спектр $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Et}\}_2]$ экспериментальный (внизу) и расчетный (вверху).

Металл-промотируемое нуклеофильное присоединение сульфимидов к нитрильным комплексам платины(IV) приводит к образованию соединений с лигандами $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'$ последующее выделение которых может быть

предложено в качестве общего и доступного метода получения свободных гетеродиазидиенов.

Присоединение эфиров аминокислот к координированным нитрилам в комплексах платины(IV)

Было обнаружено, что присоединение эфиров аминокислот $H_2NCH(R')COOMe$ ($R' = H, Me, Ph$) к пропионитрилу в комплексе *транс*- $[PtCl_4(EtCN)_2]$ протекает в мягких условиях и приводит к образованию соединений *транс*- $[PtCl_4\{NH=C(Et)NHCH(R')COOMe\}_2]$, выделенных с количественными выходами (Схема 7, Рисунок 7). Нами была сделана попытка гидролиза сложноэфирной группы амидиновых лигандов с целью создания водорастворимых комплексов платины(IV) с координированными амидами, которая оказалась неудачной, поскольку реакция гидролиза сложноэфирной группы конкурирует с быстрой реакцией разложения комплекса.

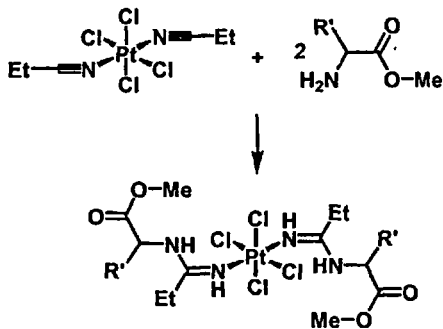


Схема 7

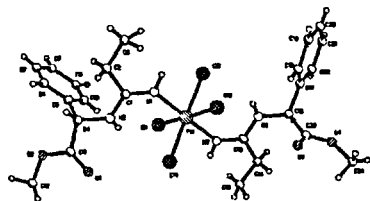


Рисунок 7. Структура соединения $[PtCl_4\{NH=C(Et)NHCHPhCOOMe\}_2]$.

Комплексы *транс*- $[PtCl_4\{NH=C(Et)NHCH(R')COOMe\}_2]$ являются первым примером амидиновых производных платины(IV), функционализированных сложноэфирной группой.

Реакция комплексов $[PtCl_n(EtCN)_2]$ ($n = 2, 4$) с аминспиртами

Большинство известных из литературы работ по промотируемому ионами металлов присоединению нуклеофилов к координированным органонитрилам было посвящено исследованию реакций присоединения реагентов, содержащих только одну нуклеофильную группу. В данной работе была исследована реакция присоединения *амбидентатных* нуклеофилов — аминспиртов $H_2NCH(R')CH(R'')OH$ ($R' = H, Et, n-Pr, Ph$; $R'' = H, Me$) — к органонитрильному комплексу платины(IV) *транс*- $[PtCl_4(EtCN)_2]$. Реакции присоединения протекают в мягких условиях, с количественными выходами и продуктами реакции являются

амидиоые *транс*-[PtCl₄{NH=C(Et)NHC(R')CH(R'')OH}]₂, а не иминоэфирные комплексы платины(IV) (Схема 8). Амидиновые комплексы платины(IV) инертны по отношению к реакциям гидролиза, восстановления и замещения.

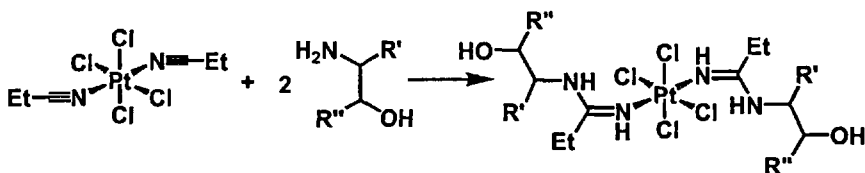


Схема 8

Полученные комплексы платины(IV) были охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа. В качестве примера характеристики приведены данные для соединения [PtCl₄{NH=C(Et)NHCH₂CH(Me)OH}]₂ (Рисунки 8 и 9).

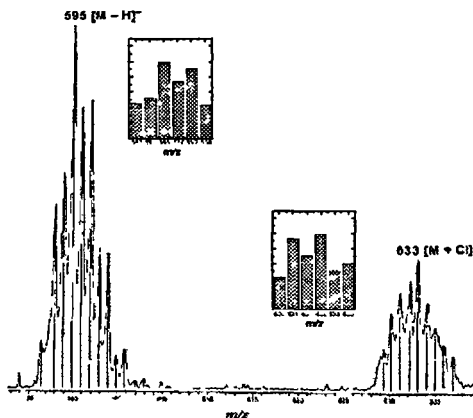
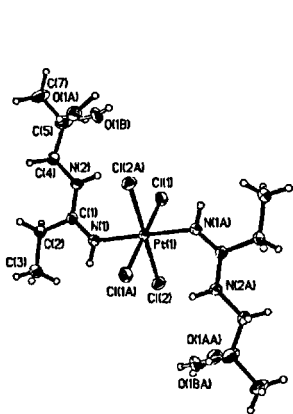


Рисунок 8. Структура соединения **Рисунок 9.** Электроспрей масс-спектр [PtCl₄{NH=C(Et)NHCH₂CH(Me)OH}]₂. [PtCl₄{NH=C(Et)NHCH₂CH(Me)OH}]₂.

Вычислено для C₁₂H₂₈N₄Cl₄O₂Pt: С, 24.12; Н, 4.69; N, 9.38. Найдено: С, 24.23; Н, 4.63; N, 9.24%. ЭС-МС (ацетон), *m/z*: 595 [M - H]⁻. T_{пл} = 128 °С. ТСХ: R_f = 0.47 (элюент Me₂CO:MeCOOEt = 1:2). ИК спектр в KBr, отдельные полосы, см⁻¹: 3561 ν(O-H), 3403 и 3343 ν(N-H), 1623 ν(C=N). ПМР спектр в CDCl₃, δ: 7.70 (трипл., 1H, -NH-), 5.48 (трипл., 1H, -NH=), 4.00 (мульти., 1H, CH), 3.33 и 3.21 (два мульти., 1H, CH₂NH-), 2.56 (кварт., 2H, CH₂ от Et), 1.29 и 1.27 (два трипл., 6H, CH₃ от Et и Me). ¹³C{¹H} ЯМР спектр в CDCl₃, δ: 170.61 (C=N), 67.18 (CH), 50.66 (CH₂NH), 27.16 (CH₂ от Et), 20.66 (CH(CH₃)OH), 10.56 (CH₃ от Et). ¹⁹⁵Pt ЯМР спектр в CDCl₃, δ: -83.0 (450 Гц). ¹⁵N ЯМР спектр в CDCl₃, δ: 84.4, 62.0 (¹J_{N,Pt} = 354 Гц, ²J_{N,Pt} = 26 Гц).

Для сравнения реакционной способности соответствующих комплексов платины(II) и платины(IV) была исследована реакция аминоэтанола с комплексом платины(II) $[\text{PtCl}_2(\text{EtCN})_2]$. В результате реакции образуется $[\text{Pt}\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ (Схема 9).

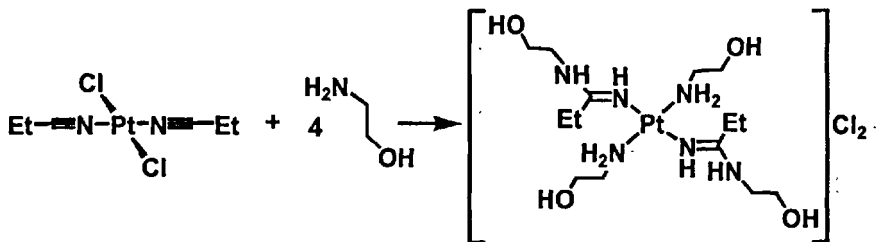


Схема 9

Полученные амидины в комплексах платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NHCH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{OH}\}_2]$ не удалось заместить даже такими сильными хелатными агентами как 2,2'-бипиридил, этилендиамин, ЭДТА и 1,5,9-триазациклододекан. Гидроксифункционализованные амидины $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NH}^{\circ}\text{OH}$ были выделены из комплексов платины(IV) при помощи реакции замещения дрпе. Далее $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NH}^{\circ}\text{OH}$ были подвергнуты реакции циклизации в Δ^2 -оксазолины при кипячении в нитрометане в течение 3-х суток. Образование гетероциклов протекает значительно быстрее в присутствии каталитических количеств солей алюминия, кобальта, меди, цинка или кадмия и конверсия завершается через 4 часа (Схема 10).

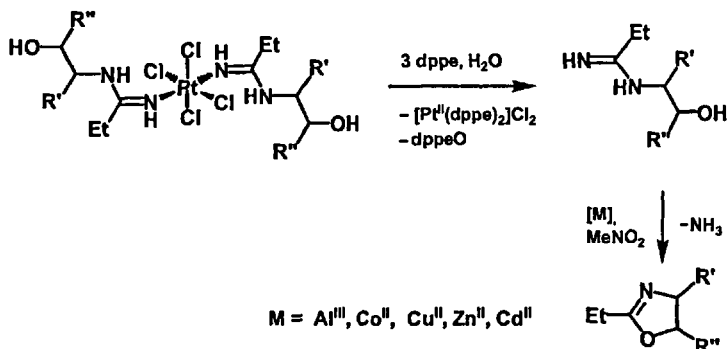


Схема 10

Данная реакция представляет собой первый пример образования Δ^2 -оксазолиноз из гидроксифункционализованных амидинов. Соединения

$\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NH}^{\wedge}\text{OH}$ являются возможными интермедиатами в катализируемой ионами переходных металлов реакции образования Δ^2 -оксазолинов из нитрилов и аминоспиртов.

ВЫВОДЫ

1. Классические хелатные лиганды — дионмоноксиды $\text{HON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ ($\text{R}''/\text{R}' = \text{Me}/\text{Me}, \text{Me}/\text{Ph}, \text{Me}/n\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$) при взаимодействии с комплексами $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) не замещают RCN , а вступают в реакцию металл-прототируемого присоединения к координированным нитрилам с образованием соединений *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$.

2. Имины $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$, после выделения из комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{ON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}\}_2]$, в течение 1-24 ч при 20-25 °С расщепляются с образованием RCN и $\text{HON}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}')=\text{O}$. Это свидетельствует о том, что присоединение дионмоноксидов к координированным нитрилам прототируется ионом платины(IV), а имины стабилизируются в результате координации к $\text{Pt}(\text{IV})$.

3. Нитрилы, координированные к гшатине(IV), прототируют дегидратацию альдоксидов $\text{R}'\text{C}=\text{NOH}$ [$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Ph}(\text{=O})$] с образованием соответствующих нитрилов $\text{R}'\text{C}=\text{N}$, и эта реакция является первым примером *лиганд-прототируемой* дегидратации альдоксидов.

4. Металл-прототируемое нуклеофильное присоединение сульфимидов $\text{R}'\text{PhS}=\text{NH}$ [$\text{R}' = \text{Ph}, o\text{- и } n\text{-}(\text{PhS})\text{C}_6\text{H}_4$] к нитрильным комплексам $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$) приводит к образованию комплексов платины(IV) с монодентатными гетеродиазидиновыми лигандами $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'\}_2]$.

5. Совокупность металл-прототируемого присоединения сульфимидов типа $\text{R}'\text{PhS}=\text{NH}$ к координированным нитрилам и последующего выделения $\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'$ из комплексов $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{SPhR}'\}_2]$ является общим и доступным методом синтеза такого малоизученного класса соединений как гетеродиазидины.

6. Эфиры аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{COOMe}$ в мягких условиях (20 °С, 30 мин) присоединяются к нитрилам в комплексе $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$, образуя соединения с функционализированными амидиновыми лигандами $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NHCH}(\text{R}')\text{COOMe}\}_2]$.

7. Аминоспирты $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{OH}$ ($\text{R}'/\text{R}'' = \text{H}/\text{H}, \text{H}/\text{Me}, \text{Me}/\text{H}, \text{Et}/\text{H}, \text{Ph}/\text{H}$) региоселективно присоединяются аминогруппой к нитрилам в комплексе $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$ с образованием соединений с амидинами $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NHCH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{OH}\}_2]$.

8. Соединения $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{NHCH}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{OH}$ являются вероятными интермедиатами в катализируемой ионами переходных металлов реакции образования Δ^2 -оксазолинов из нитрилов и аминоспиртов, поскольку они вступают в реакцию циклизации, катализируемую ионами металлов ($\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ и Cd^{2+}), с образованием Δ^2 -оксазолинов. Последнее превращение является первым

примером образования Δ^2 -оксазолинов из гидроксифункционированных амидинов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи

1. *Makarycheva-Mikhailova A. V., Naukka M., Bokach N. A., Garnovskii D. A., Keppler B. K., Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Yu.* Platinum(IV)-mediated coupling of dione monoximes and nitriles: a novel reactivity pattern of the classic oxime-based chelating ligands // *New Journal of Chemistry*. 2002. Vol. 26. P. 1085-1091.
2. *Makarycheva-Mikhailova A. V., Bokach N. A., Elsegood M. R. J., Gilby L. M., Kuznetsov M. L., Kukushkin V. Yu., Holmes K. E., Kelly P. F., Haukka M., Parr J., Pombeiro A. J. L., Stonehouse J. M.* Platinum(IV)-mediated nitrile-sulfimide coupling: a route to heterodiazadienes // *Inorganic Chemistry*. 2003. Vol. 42. P. 301-311.
3. *Makarycheva-Mikhailova A. V., Kukushkin V. Yu., Nazarov A. L., Garnovskii D. A., Pombeiro A. J. L., Haukka M., Keppler B. K., Galanski M.* Amidines derived from Pt(IV)-mediated nitrile-aminoalcohol coupling and their Zn(II)-catalyzed conversion into oxazolines // *Inorganic Chemistry*. 2003. Vol. 42. P. 2805-2813.
4. *Makarycheva-Mikhailova A. V., Bokach N. A., Haukka M., Kukushkin V. Yu.* The first example of ligand-mediated dehydration of aldoximes // *Inorganica Chimica Acta*. 2003. Vol. 356. P. 382-386.

Тезисы докладов

5. *Макарычева-Михайлова А. В., Хаукка М., Бокач Н. А., Гарновский Д. А., Кукушкин В. Ю.* Реакции нуклеофильного присоединения дионмоноксимов к органонитрильным комплексам платины(IV) // *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002»: тез. докл.* Москва, апрель 2002. Т. 2. С. 220.
6. *Makarycheva-Mikhailova A. V., Haukka M., Garnovskii D. A., Galanski M., Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Yu.* Solution and solid-state studies for a novel type of (iminoacyl)Pt(IV) species // *The XIVth Conference on Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry: тез. докл.* Кишинев, Молдова, сентябрь 2002. С. 57.
7. *Макарычева-Михайлова А. В., Бокач Н. А., Кукушкин В. Ю., Келли П., Хаукка М., Помбеиро А. Ж. Л.* Реакции нуклеофильного присоединения сульфимида к органонитрильным комплексам платины(IV) // *XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии посвященная 130-летию юбилею Л. А. Чугаева: тез. докл.* Киев, Украина, июнь 2003. С. 298.
8. *Макарычева-Михайлова А. В., Галански М., Гарновский Д. А., Кепплер Б. К., Помбеиро А. Ж. Л., Кукушкин В. Ю.* Амидиновые комплексы платины(IV) как прекурсоры в синтезе оксазолинов // *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»: тез. докл.* Москва, апрель 2004. С. 21.

ЛРН№ 040815 от 22.05.97.

Подписано к печати 2004 г. Формат бумаги 60X841/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3242.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

4-9992