

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*



**Хрипун**

**Анатолий Владимирович**

**ПИРАЗОЛЬНЫЕ И ПИРАЗОЛИМИНИННЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПЛАТИНЫ: СИНТЕЗ, ИЗОМЕРИЯ И РЕАКЦИОННАЯ  
СПОСОБНОСТЬ**

Специальность 02.00.01 — Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2006 г.

Работа выполнена на химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета

**Научный руководитель:**

*член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор*

Кукушкин Вадим Юрьевич

**Официальные оппоненты:**

*доктор химических наук, профессор  
кандидат химических наук, доцент*

Симанова Светлана Александровна  
Яковлев Константин Иванович

**Ведущая организация:**

НИИ физической и органической химии  
при Ростовском государственном  
университете

Защита состоится "21" декабря 2006 г. в 18.00 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 "17" ноября 2006 г.

*Ученый секретарь  
Диссертационного совета*



(М. Д. Бальмаков)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металлопромотируемые реакции нитрилов приводят к получению ряда практически значимых веществ, выпускаемых в мире миллионами тонн в год (например, акриламид и фталоцианины), а также веществ, имеющих биологическую и фармакологическую значимость (например, никотинамид и *S*-(+)-ибупрофен). Среди реакций RCN с участием комплексов металлов наиболее распространенным является присоединение нуклеофилов различного типа к группе  $C\equiv N$ , сопровождающиеся образованием соединений со связями C–N, C–O, C–S, C–C и C–P.

Зачастую для присоединения нуклеофилов к нитрильной группе требуется её дополнительная активация, которая в органической химии, как правило, достигается введением сильного электроноакцепторного заместителя R в молекулу RCN. Вместе с тем, введение даже такого сильного акцептора, как  $CF_3$ -группа, часто оказывается недостаточным для осуществления нуклеофильного присоединения. В результате, практически недоступным оказывается целый ряд типов химических соединений. В целом ряде случаев данная проблема может быть решена с помощью *активации нитрилов, путем их координации к металлоцентру*. Платина(IV) является самым сильным из известных к настоящему времени активаторов группы  $C\equiv N$ , позволяющей проводить присоединение чрезвычайно слабых нуклеофилов и диполей. Использование платины в качестве металлоцентра позволяет также выделять лиганды (образующиеся в металлопромотируемой реакции) в свободном виде при помощи реакции замещения, что дает возможность синтеза ранее недоступных или труднодоступных типов органических соединений. Кроме того, известно, что некоторые иминокомплексы платины(II) способны проявлять противоопухолевую активность сопоставимую с активностью цисплатина, но при меньшем токсическом эффекте.

Несмотря на значимость металлопромотируемых реакций присоединения нуклеофилов к нитрилам, полученных данных недостаточно, чтобы судить об общих чертах и специфике реакций присоединения, а также о факторах, определяющих направление реакций. К настоящему моменту относительно хорошо изучены реакции координированных нитрилов с *HN*-нуклеофилами с атомом азота в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованном состоянии. Однако для понимания возможностей и ограничений металлопромотируемых реакций представляется интересным распространение реакций на более сложные системы такие, как, например, пятичленные азотистые гетероциклы.

Цель работы состоит в выявлении закономерностей в реакциях замещения нитрильных лигандов пиразолами и нуклеофильного присоединения пиразолов к координированным молекулам RCN в комплексах платины(II и IV), а также в систематизации реакций образующихся пиразольных и пиразолиминных комплексов.

Научная новизна. Разработаны методы направленного синтеза изомерно чистых пиразольных комплексов платины(II и IV) типа  $[\text{PtCl}_n(\text{пиразол})_2]$  ( $n = 2, 4$ ), а также изучены состав и строение этих соединений, процессы их взаимопревращений, термическая *цис-транс* изомеризация и выявлены возможные причины образования изомерных смесей для некоторых из уже известных пиразольных комплексов платины(II). Обнаружено, что координация несимметричного пиразола 3(5)-МерзН к платине(IV) приводит к стабилизации наименее стерически затрудненной таутомерной формы, в которой гетероцикл координирован к металлоцентру атомом азота, наиболее удаленным от метильной группы.

Показано, что пиразолы при комнатной температуре присоединяются к координированным нитрилам в комплексах  $[\text{PtCl}_n(\text{EtCN})_2]$  ( $n = 2, 4$ ) с образованием пиразолилиминных производных платины *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  и  $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz}-\kappa^2\text{N},\text{N})\}]$ . В случае комплексов платины(IV) образуются ранее неизвестные комплексы с *открытоцепными* лигандами  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})$ , а в случае комплексов платины(II) наблюдается выраженная тенденция к образованию *хелатных* форм  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz}-\kappa^2\text{N},\text{N})$ . Обнаружено, что несимметричный пиразол 3(5)-МерзН присоединяется к нитрильной  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи через наиболее удаленный от метильной группы гетероцикла атом N, образуя наименее стерически затрудненную форму.

Установлено, что восстановление комплексов платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  при помощи илзда фосфора  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$  приводит к образованию соединений платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  с сохранением конфигурации как комплекса, так и лигандов. Из комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  при замещении лигандов с помощью *дрпе* были выделены ранее неизвестные свободные пиразолилимины  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})$ , аналоги которых проявляют высокую биологическую активность по отношению к гипогликемии при малом токсическом эффекте.

Выяснены причины различной направленности протекания процесса взаимодействия координированных органонитрилов с пиразолами и установлено, что увеличение времени проведения реакции *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$  с пиразолами, либо её осуществление при повышенной температуре или под воздействием фокусированного микроволнового облучения приводит к количественному образованию пиразольных комплексов *цис*- $[\text{PtCl}_4(\text{пиразол})_2]$ . Нагревание пиразолилиминных комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_n\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  ( $n = 2, 4$ ) в растворе или в твердой фазе приводит к их количественному превращению в комплексы *цис*- $[\text{PtCl}_n(\text{пиразол})_2]$  и элиминированию EtCN из координационной сферы комплексов.

Исследована реакционная способность координированных пиразолилиминов и установлено, что взаимодействие комплексов платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]$  с такими нуклеофилами, как пиразолы, отличные от такового входящего в состав лиганда, приводит к количественному обмену

пиразольного фрагмента пиразолилминного лиганда на соответствующий 3,5-RR'pzH.

Практическая ценность работы состоит в том, что

а) разработаны методы направленного синтеза изомерно чистых пиразольных комплексов платины(II и IV) — соединений, которые активно исследуются и применяются в качестве противоопухолевых препаратов;

б) предложен общий метод получения малонсследованных свободных пиразолилминов, N-алкилированные аналоги которых проявляют высокую биологическую активность по отношению к гипогликемии.

Методика эксперимента и используемое оборудование. Идентификацию всех выделенных соединений проводили на основании данных элементного анализа и перечисленных ниже в этом разделе физико-химических методов. Тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинах Merck 60 F<sub>254</sub> с нанесенным на них слоем силикагеля. Масс-спектры ББА с регистрацией положительных ионов были получены на приборах Trio 2000 и MS-50C (Kratos) при бомбардировке матрицы из 3-нитробензилового спирта (НБА) атомами Хе (8 кэВ). Инфракрасные спектры в области 4000–400 см<sup>-1</sup> были записаны на спектрофотометрах BIO-RAD FTS 3000MX и Vector 22 (Bruker) FTIR в образцах, таблетированных с КВг. ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>195</sup>Pt спектры были измерены на спектрометрах Varian UNITY 300 и Bruker DPX 300 при комнатной температуре. В отдельных случаях отнесение сигналов было выполнено с использованием методов NOESY, HSQC и DEPT-135. Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе Mettler Toledo TGA85 в алюминиевых тиглях при скорости нагревания 8°/мин. Эксперименты по изучению прототирования реакций за счет воздействия фокусированного микроволнового облучения проводили в микроволновом реакторе Минотавр 2 (ЛЮМЕКС). Рентгеноструктурный анализ осуществлялся др. М. Хаукка (Университет Йюенсуу, Финляндия).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (05-03-32140, 06-03-90901 и 06-03-32065), гранта Минобразования России (А04-2.11-808, 2004 г.) и гранта PRAXIS фонда FCT (Португалия).

Апробация и публикация работы. Основные материалы работы изложены в 6 статьях, опубликованных в журналах *Inorganic Chemistry*, *Известия Академии наук (Серия химическая)*, *Inorganic Chemistry Communications*, *Inorganica Chimica Acta* и *Acta Crystallographica (Section E)*. Результаты исследований представлены в устных докладах на V<sup>th</sup> Conference on Cluster Chemistry and Polynuclear Compounds "Clusters-2006" (Астрахань, сентябрь 2006 г.), Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности" (Санкт-Петербург, июнь 2006 г.), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, Молдова, июнь 2005 г.), I Всероссийской школе-конференции "Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность" (Иваново, сентябрь 2005 г.).

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) Направленный синтез изомерно чистых пиразольных комплексов платины(II и IV) типа  $[PtCl_n(\text{пиразол})_2]$  ( $n = 2, 4$ );
- 2) Влияние металлоцентра на стабилизацию одной из таутомерных форм пиразолов;
- 3) Структурные аспекты азольных комплексов платины со звеном (азол)PtCl (азол = пиразол, тетразол);
- 4) Промотирующее влияние платины(II и IV) на реакцию нуклеофильного присоединения пиразолов к координированным нитрилам;
- 5) Общий способ получения координированных и свободных пиразолиллиминов в результате реакции нуклеофильного присоединения пиразолов к нитрильным комплексам платины(IV) и последующего выделения пиразолиллиминов из комплексов в свободном состоянии;
- 6) Влияние степени окисления металлоцентра на строение пиразолиллиминов, образующихся в результате реакции нуклеофильного присоединения пиразолов к координированным нитрилам;
- 7) Причины различной направленности протекания процесса взаимодействия координированных органонитрилов с пиразолами;
- 8) Различные типы реакционной способности координированных пиразолиллиминов;
- 9) Способ получения комплексов с  $N^1$ -координированными тетразолами и их связевая изомерия.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Материалы диссертации изложены на 141 странице. Работа иллюстрирована 55 рисунками и содержит 27 схем. Список литературы включает 156 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Пиразольные комплексы платины

Разработаны методы направленного синтеза изомерно чистых комплексов *цис*- и *транс*- $[PtCl_n(3,5-RR'pzH)_2]$  ( $n = 2, 4$ ) ( $R/R' = H/H, H/Me, Me/Me$ ) (схема 1) и установлено, что изомерная чистота образующихся комплексов в значительной степени зависит от условий протекания процесса, а именно соотношения реагентов, температуры и pH среды. Было показано, что жесткие условия проведения реакций приводят к изомеризации первичного продукта *цис*-конфигурации с его полным или частичным переходом в *транс*-форму, в то время как проведение реакций в мягких условиях и при оптимальных значениях pH обеспечивает селективное образование *цис*-изомера. Изучены процессы взаимопревращений пиразольных комплексов платины(II и IV), а также их термическая *цис-транс* изомеризация, протекающая в

соответствии с правилом термической изомеризации и представляющая собой первый пример термической изомеризации пиразольных комплексов платины.

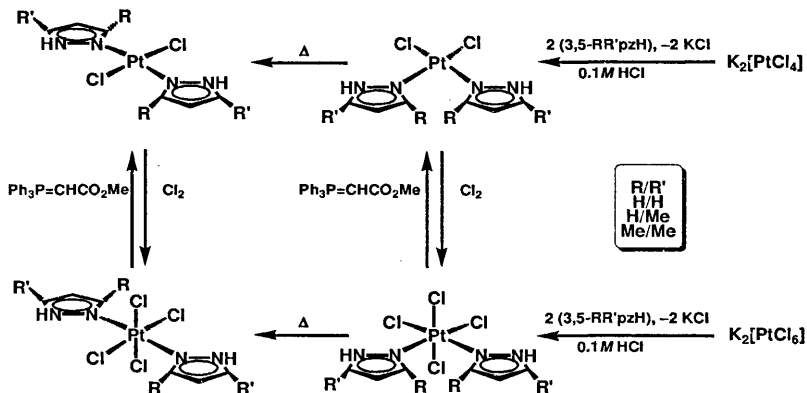


Схема 1

Установлено, что координация пиразолов, находящихся в таутомерном равновесии в свободном состоянии, к платине(II или IV) приводит к стабилизации только одной таутомерной формы (схема 2); в случае несимметричного пиразола – наименее стерически затрудненной (рисунок 1).

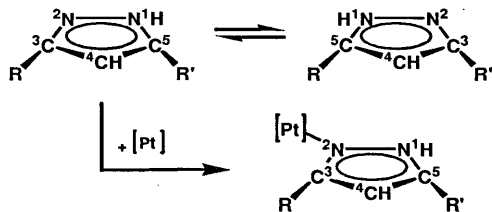


Схема 2. Стабилизация одного из таутомеров при координации пиразолов к платине.

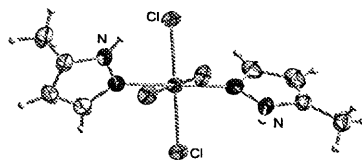


Рисунок 1. Структура соединения *транс*-[PtCl<sub>4</sub>(5-MerpzH)<sub>2</sub>].

Изучена агрегация пиразольных комплексов платины(II и IV) *цис*- и *транс*-[PtCl<sub>n</sub>(pzH)<sub>2</sub>] (*n* = 2, 4) в твердой фазе и установлено, что свободные NH-атомы гетероциклов являются эффективными донорами водородной связи, а хлоридные – акцепторами водородной связи, и за счет этого взаимодействия молекулы образуют протяженные структуры. При этом характер водородного связывания зависит от геометрической конфигурации комплексов и степени окисления металлоцентра (рисунок 2).

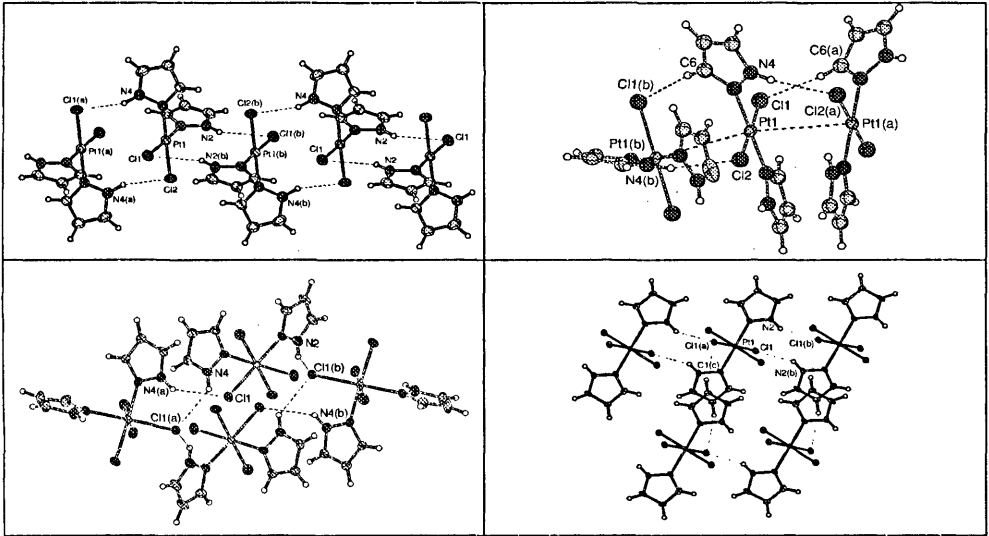


Рисунок 2. Различные типы водородного связывания пиразольных комплексов платины(II и IV) *цис*- и *транс*-[PtCl<sub>n</sub>(пиразол)<sub>2</sub>] (*n* = 2, 4) в твердой фазе.

### Пиразолиминные комплексы платины

#### Присоединение пиразолов к координированным нитрилам в комплексах платины(IV)

В результате проведенных исследований было установлено, что пиразолы, для которых реакции присоединения к свободным нитрилам неизвестны, взаимодействуют с нитрилами, активированными путем координации к платине(IV), при комнатной температуре в течение двух часов (схема 3) с образованием пиразолиминных комплексов (рисунок 3).

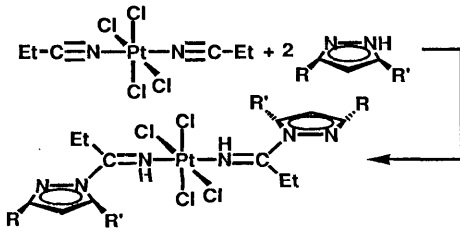


Схема 3

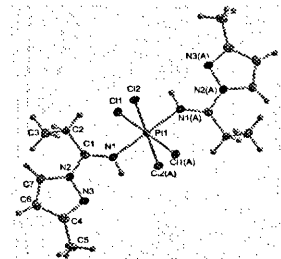


Рисунок 3. Структура соединения *транс*-[PtCl<sub>4</sub>{NH=C(Et)(3-Merpz)}<sub>2</sub>].



Необходимо отметить, что в единичных несистематизированных работах по сочетанию координированных нитрилов и пиразолов, известных из литературы, выделенные продукты нуклеофильного присоединения представляют собой хелаты, что позволило авторам этих публикаций выдвинуть предположение о *внутримолекулярном* механизме данных реакций. В нашем случае было установлено, что продукты сочетания пиразолов с нитрилами, координированными к платине(IV), представляют собой *открытоцепные* пиразолилимины (рисунков 3), что может свидетельствовать о *межмолекулярном* механизме данной реакции.

Соединения *транс*-[PtCl<sub>4</sub>{NH=C(Et)(3,5-RR'pz)}<sub>2</sub>] были восстановлены илидом фосфора Ph<sub>3</sub>P=CHCO<sub>2</sub>Me до соответствующих комплексов платины(II) (схема 4). Восстановление протекает в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с сохранением *транс*-конфигурации комплекса и *E*-конфигурации лиганда (рисунков 4).

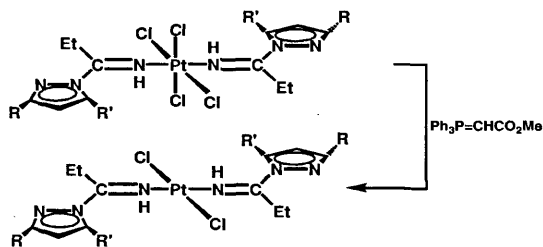
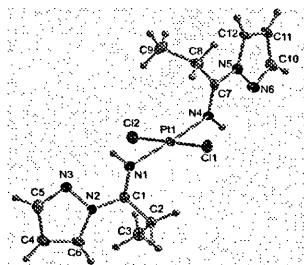
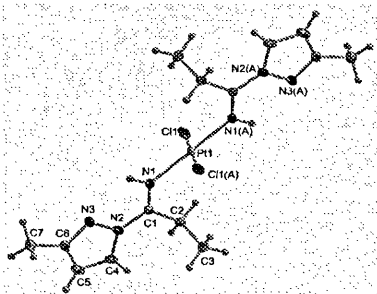
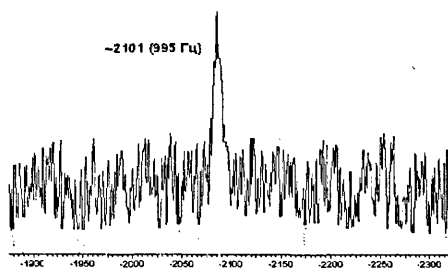


Схема 4

Рисунок 4. Структура соединения *транс*-[PtCl<sub>2</sub>{NH=C(Et)pz)}<sub>2</sub>].

Полученные комплексы платины(II) были охарактеризованы с помощью ряда физико-химических методов анализа. В качестве примера характеристики приведены данные для соединения *транс*-[PtCl<sub>2</sub>{NH=C(Et)(3-Merpz)}<sub>2</sub>] (Рисунки 5 и 6).

Рисунок 5. Структура соединения *транс*-[PtCl<sub>2</sub>{NH=C(Et)(3-Merpz)}<sub>2</sub>].Рисунок 6. ЯМР <sup>195</sup>Pt спектр *транс*-[PtCl<sub>2</sub>{NH=C(Et)(3-Merpz)}<sub>2</sub>] в CDCl<sub>3</sub>.

Вычислено(%) для  $C_{14}H_{22}N_6Cl_2Pt$ : C, 31.12; H, 4.10; N, 15.55. Найдено(%): C, 31.29; H, 4.15; N, 15.51. ТСХ:  $R_f$  0.57 (элюент —  $CH_2Cl_2 : Me_2CO$ , 15 : 1). Масс-спектр ББА<sup>+</sup>,  $m/z$ : 535  $[M - 5H]^+$ , 469  $[M - 2Cl]^+$ . ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3296 и 3197 ( $\nu(N-H)$ ), 1650 и 1556 ( $\nu(C=N + C=C)$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.22 (с, ушпр., 1H, NH), 7.70 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H,  $^5CH$ ), 6.28 (д,  $J = 2.6$  Гц, 1H,  $^4CH$ ), 2.33 (с, 3H, Me), 3.52 (к,  $J = 7.5$  Гц, 2H) и 1.64 (т,  $J = 7.5$  Гц, 3H) (Et). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.0 (C=N), 154.9 ( $^3CMe$ ), 128.6 ( $^5CH$ ), 111.1 ( $^4CH$ ), 13.8 (Me), 26.5 ( $CH_2$ ) и 12.3 ( $CH_3$ ) (Et). Спектр ЯМР  $^{195}Pt$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -2101 (995 Гц).

Пиразолиллимины, N-замещенные аналоги которых  $(RN=C(Ar)(3,5-R'R'pz))$  проявляют высокую биологическую активность по отношению к гипогликемии, были выделены из комплексов платины(II) *транс*- $[PtCl_2\{NH=C(Et)(3,5-RR'pz)\}_2]$  в свободном состоянии в результате реакции замещения с *срре*. Имины  $NH=C(Et)(3,5-RR'pz)$  не были ранее известны в органической химии, они, как оказалось, являются нестабильными соединениями и распадаются в растворе  $CDCl_3$  при 20–25 °C в течение ~20 ч на исходный нитрил EtCN и пиразолы 3,5- $RR'pzH$  (схема 5).

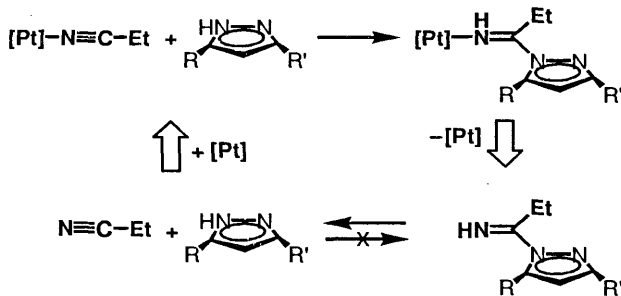


Схема 5

Сравнение реакции образования пиразолиллиминов при присоединении пиразолов к нитрилу, координированному к платине(IV), с реакцией разложения имина при выделении в свободном состоянии наглядно демонстрирует, что именно платина(IV) промотирует сочетание нитрилов и пиразолов, стабилизируя образующиеся продукты.

### Присоединение пиразолов к координированным нитрилам в комплексах платины(II)

Было обнаружено, что взаимодействие пиразолов с нитрильным комплексом платины(II) *транс*- $[PtCl_2(EtCN)_2]$ , при проведении реакции в тех же условиях, что и в случае нитрильного комплекса платины(IV) *транс*- $[PtCl_4(EtCN)_2]$ , приводит к образованию пиразолиллиминовых комплексов платины(II) в *хелатной* форме (схема 6).

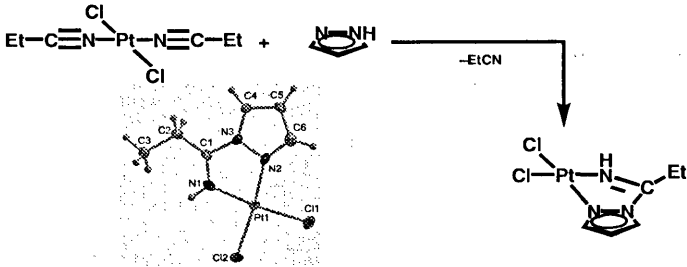


Схема 6

Таким образом, было установлено, что строение образующихся пиразолилиминных комплексов в значительной степени зависит от степени окисления металлоцентра. В случае комплексов платины(IV) образуются ранее неизвестные комплексы с *открытоцепными* лигандами, а в случае комплексов платины(II) наблюдается выраженная тенденция к образованию *хелатных* форм.

### Реакционная способность координированных пиразолилиминнов

Было обнаружено, что увеличение времени взаимодействия комплекса *транс*-[PtCl<sub>4</sub>(EtCN)<sub>2</sub>] с пиразолами 3,5-RR'pzH в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или проведение реакции в жестких условиях или под воздействием фокусированного микроволнового облучения приводит к образованию *цис*-[PtCl<sub>4</sub>(3,5-RR'pzH)<sub>2</sub>] (схема 7, С). Кроме того, было установлено, что пиразолилиминные комплексы полностью превращаются в пиразольные комплексы *цис*-[PtCl<sub>4</sub>(3,5-RR'pzH)<sub>2</sub>] с выделением свободного пропионитрила EtCN (образование последнего было подтверждено с помощью метода ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии) при кипячении и перемешивании в течение 1–44 ч (или в течение 20–120 ч при комнатной температуре) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (схема 7, В).

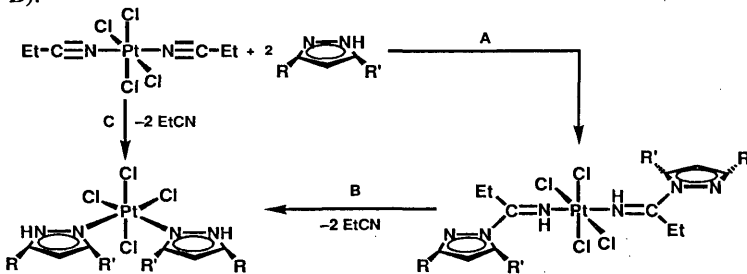


Схема 7

Наиболее примечательно, что данное явление наблюдалось также и в твердой фазе при нагревании пиразолилиминных комплексов до 140–160 °С (схема 8). Протекание этого процесса было подтверждено с помощью метода ТГ (рисунок 7). Образующиеся продукты идентифицировались с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии.

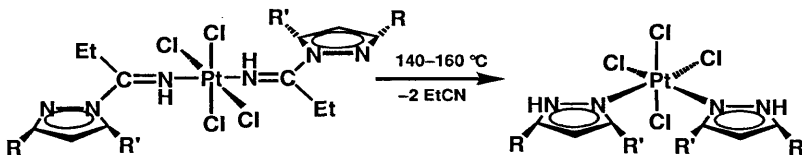


Схема 8

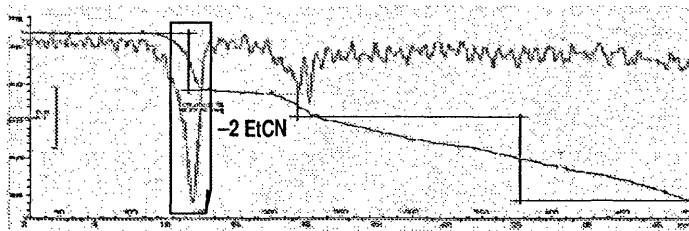


Рисунок 7

В результате проведенных исследований было установлено, что классическая реакция замещения координированных нитрилов может протекать по необычному пути, а именно через стадию присоединения гетротицикла к координированному нитрилу, с последующим элиминированием RCN из координационной сферы комплекса. Таким образом, предшествующие работы, посвященные синтезу пиразолсодержащих комплексов путем замещения координированных нитрилов, должны быть проанализированы с новых позиций, а возможность последовательного сочетания и элиминирования должна быть учтена при дальнейших исследованиях.

Изучение устойчивости *открытоцепных* пиразолилиминных комплексов платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}]_2$ , полученных восстановлением соответствующих комплексов платины(IV), показало, что они также являются нестабильными в растворе и при выдерживании в растворе  $\text{CDCl}_3$  или ацетона- $d_6$  с течением времени постепенно разлагаются с образованием смеси нитрильного комплекса платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{EtCN})_2]$  и двух молей свободного пиразола, с последующим их взаимодействием в соответствии со схемой 6.

Также было обнаружено, что связь нитрил–пиразол в пиразолилиминных комплексах платины(IV) является лабильной, в результате чего пиразольные фрагменты могут обмениваться на другие частицы, например, другие пиразолы, отличные от входящего в состав лиганда, а также ацетоксим с образованием продуктов замещения при атоме углерода (схема 9).

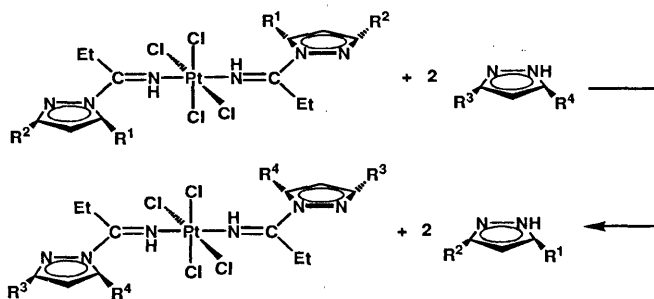


Схема 9

Данная реакция обмена представляется привлекательной в качестве потенциального способа синтеза новых соединений, недоступных при непосредственном взаимодействии со свободными или координированными нитрилами.

### Структурные аспекты тетразольных комплексов платины(IV)

Исследовано взаимодействие нитрильных комплексов платины(IV) с крайними представителями пятичленных азогетероциклов, содержащими минимальное и максимальное число атомов азота в цикле, а именно пирролами и тетразолами. Установлено, что в случае пиррола наблюдается окисление исходного гетероцикла, а в случае тетразола – реакция замещения нитрильных лигандов на тетразолы. Последняя реакция представляет отдельный интерес, поскольку взаимодействие нитрильного комплекса платины(IV) с 5-метил-1*H*-тетразолом приводит к образованию тетразольного комплекса, в котором тетразол координирован необычным образом, а именно через N<sup>1</sup>-атом азота (схема 10, А). Полученный комплекс в растворе при 20–25 °С изомеризуется в соответствующий комплекс с N<sup>2</sup>-координированными тетразолами (схема 10, В). Необходимо отметить, что комплексы с N<sup>1</sup>-координированными тетразолами, а также обнаруженное явление связевой изомерии тетразольных комплексов, ранее известны не были.

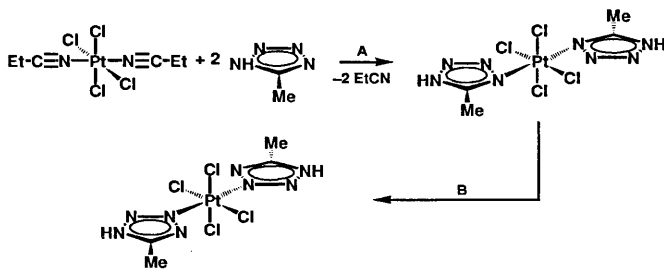
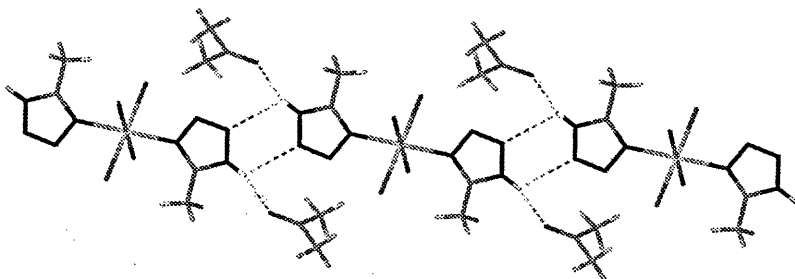


Схема 10

Рисунок 8. Структура соединения *транс*-[PtCl<sub>4</sub>(5-Me-1H-tz-N<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].

Комплекс с N<sup>1</sup>-координированными тетразолами был структурно охарактеризован и это соединение, как было установлено, проявляет новый тип комплиментарного водородного связывания между тетразольными лигандами в твердой фазе, образуя бесконечные одномерные цепочки (рисунок 8).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Пиразолы 3,5-RR'pzH присоединяются к координированным нитрилам в комплексах  $[\text{PtCl}_n(\text{EtCN})_2]$  ( $n = 2, 4$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре в течение 2 ч с образованием пиразолилиминных производных платины *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})\}_2]$  и  $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz}-\kappa^2\text{N},\text{N})\}]$ . Строение данных соединений зависит от степени окисления металлоцентра: в случае комплексов платины(IV) образуются комплексы с *открытоцепными* лигандами  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})$ , а в случае комплексов платины(II) наблюдается выраженная тенденция к образованию *хелатных* форм  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz}-\kappa^2\text{N},\text{N})$ . Увеличение времени проведения реакции *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{EtCN})_2]$  с пиразолами 3,5-RR'pzH в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (22–122 ч), либо её осуществление при повышенной температуре (40 °С, 2–45 ч) или при воздействии фокусированного микроволнового облучения (200 Вт, 40 °С, 0,5–12 ч) приводит к количественному образованию пиразольных комплексов *цис*- $[\text{PtCl}_4(3,5\text{-RR}'\text{pzH})_2]$ .

2) Совокупность металлопрототируемого присоединения пиразолов 3,5-RR'pzH к координированным нитрилам, восстановления образующихся комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})\}_2]$  до соответствующих соединений платины(II) *транс*- $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})\}_2]$  и последующего выделения  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})$  в свободном состоянии путем замещения 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном может служить общим методом синтеза такого малоизученного класса соединений как пиразолилиминны.

3) Свободные пиразолилиминны  $\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})$  в течение 12–24 ч при 20–25 °С расщепляются с образованием RCN и 3,5-RR'pzH. Этот факт свидетельствует о том, что присоединение пиразолов к координированным нитрилам прототируется платиной(IV), а образующиеся иминолиганды стабилизируются в результате координации к металлоцентру.

4) Нагревание пиразолилиминных комплексов *транс*- $[\text{PtCl}_n\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})\}_2]$  ( $n = 2, 4$ ) в растворе (1–44 ч, 40 °С,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) или твердой фазе (140–170 °С) приводит к их количественному превращению в комплексы *цис*- $[\text{PtCl}_n(3,5\text{-RR}'\text{pzH})_2]$  и элиминированию нитрила EtCN из координационной сферы комплексов.

5) Взаимодействие пиразолилиминных комплексов платины(IV) *транс*- $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})(3,5\text{-RR}'\text{pz})\}_2]$  с такими нуклеофилами, как ацетоксим или пиразолы, отличные от такового входящего в состав лиганда, приводит к количественному обмену пиразольного фрагмента пиразолилиминного лиганда на соответствующий нуклеофил.

В рамках диссертационной работы синтезировано и охарактеризовано с помощью физико-химических методов 31 новое соединение, из которых 16 — также с помощью РСА.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО  
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

**Статьи**

1) *Khripun A. V., Kukushkin V. Yu., Selivanov S. I., Haukka M., Pombeiro A. J. L.* Unusual reaction between (Nitrile)Pt complexes and pyrazoles: substitution proceeds via metal-mediated nitrile-pyrazole coupling followed by elimination of the nitrile // *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45. P. 5073–5083.

2) *Khripun A. V., Kukushkin V. Yu., Koldobskii G. I., Haukka M.* An extended 1D network formed by complementary hydrogen bonding between Pt(IV)-complexed tetrazoles // *Inorganic Chemistry Communications*. 2006. Vol. 9. P. 1215–1217.

3) *Khripun A. V., Selivanov S. I., Kukushkin V. Yu., Haukka M.* Hydrogen bonding patterns in pyrazole Pt(II- and IV) chloride complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2006. Vol. 359. P. 320–326.

4) *Khripun A. V., Haukka M., Kukushkin V. Yu.* trans-Tetrachlorobis[(E)-acetone O-propanimidoyloxime-N']platinum(IV). *Acta Crystallographica, Section E*. 2006. Vol. 62. P. m3364–m3366.

5) *Хрипун А. В., Хаукка М., Кукушкин В. Ю.* Направленный синтез изомерно чистых пиразольных комплексов платины // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2006. № 2. С. 242–249.

6) *Khripun A. V., Haukka M., Nikolaeva D. N., Kukushkin V. Yu.* fac-Trichloro(pyrazolato)bis(pyrazole)platinum(IV) // *Acta Crystallographica, Section E*. 2005. Vol. 61. P. m2069–m2071.

**Тезисы докладов**

7) *Khripun A. V., Kukushkin V. Yu.* Addition of pyrazoles to metal-activated organonitriles // *V<sup>th</sup> Conference on Cluster Chemistry and Polynuclear Compounds "Clusters-2006"*: тез. докл. Астрахань, сентябрь 2006 г. С. P41.

8) *Хрипун А. В., Кукушкин В. Ю.* Необычная реакция сочетания координированных органонитрилов с пиразолами // *Международная конференция "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности"*: тез. докл. Санкт-Петербург, июнь 2006 г. С. 133.

9) *Хрипун А. В., Кукушкин В. Ю.* Взаимодействие слабых ароматических NH-нуклеофилов с координированными нитрилами // *I Всероссийская школа-конференция "Молодые ученые — новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность"*: тез. докл. Иваново, сентябрь 2005 г. С. 43.

10) *Хрипун А. В., Кукушкин В. Ю.* Металлопрототируемое спаривание нитрилов и азотистых гетероциклов // *XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*: тез. докл. Кишинев, Молдова, июнь 2005 г. С. 204–207.





Подписано в печать 13.11.2006

Формат бумаги 60 × 84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 3875.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр.26