

*на правах рукописи*

**Критченков Андрей Сергеевич**

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ  
АЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ К НИТРИЛЬНЫМ  
СУБСТРАТАМ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(II) И  
ПАЛЛАДИЕМ(II)**

02.00.01 – Неорганическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Научные руководители:** *доктор химических наук, доцент*  
Бокач Надежда Арсеньевна

**Официальные оппоненты:** *доктор химических наук, профессор*  
Островский Владимир Аронович  
*кандидат химических наук, доцент*  
Грачёва Елена Валерьевна

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_ часов на заседании совета Д \_\_\_\_\_ по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект, д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке  
им. А.М. Горького, 199034, СПбГУ, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

*д.х.н., проф.* Бальмаков М.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Присоединение 1,3-диполей к нитрилам открывает привлекательный путь для создания разнообразных пятичленных гетероциклических систем. Однако нитрилы являются достаточно инертными субстратами в реакциях с 1,3-диполярными реагентами. Координация нитрилов к металлоцентру модифицирует электронно-ядерную структуру нитрильного лиганда и повышает его реакционную способность (т.е. активирует нитрильный субстрат). Таким образом, активация нитрилов посредством их координации к металлоцентру позволяет осуществлять реакции, которые невозможны или труднореализуемы в традиционном органическом синтезе (например, циклоприсоединение ациклических нитронов к алкилцианидам). Преимущество активации путём координации нитрила к металлоцентру состоит в том, что образующийся продукт в подавляющем большинстве случаев можно декоординировать и выделить в свободном состоянии.

Металлопромотируемые реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (1,3-ДЦП) нитронов к координированным нитрилам носят общий характер и могут быть применены к широкому кругу нитрильных субстратов и нитронов. Однако в литературе отсутствуют сведения о металлопромотируемом 1,3-ДЦП достаточно инертных ациклических нитронов к диалкилцианамидным лигандам. При этом стоит отметить, что химия диалкилцианамидов  $\text{NCNAlk}_2$ , как координированных, так и свободных, имеет множество отличий от химии традиционных нитрильных субстратов  $\text{RCN}$  ( $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$ ).

Среди нитронов наименее изученными являются так называемые ациклические *кетонитроны*  $\text{R}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{R}'$ . В литературе описано 1,3-ДЦП этих диполей к алкенам и алкинам, однако не было ни одного примера реакций 1,3-ДЦП кетонитронов не только с нитрильными субстратами, но и вообще с тройной связью  $\text{C}\equiv\text{N}$ . При этом следует упомянуть, что в реакциях с алкенами и алкинами *кетонитроны* проявляют меньшую активность по сравнению с соответствующими *альдонитронами*.

В определении возможности и направления протекания металлопромотируемого процесса ключевую роль играет степень окисления металлоцентра и его положение в периодической системе элементов. Литературные данные свидетельствуют о том, что металлопромотируемое 1,3-ДЦП успешно протекает при использовании в качестве активатора нитрильного лиганда платины(II), платины(IV) и, в некоторых случаях, палладия(II). Хотя теоретические расчёты указывают на то, что платина(II) и палладий(II) активируют нитрильные лиганды в одинаковой степени по отношению к 1,3-ДЦП нитронов, однако экспериментальные данные, позволяющие сделать вывод о сходстве или различии в степени активации нитрильного субстрата данными металлоцентрами по отношению к ЦП диполей, в литературе отсутствуют.

Таким образом, (а) металлопромотируемое взаимодействие ациклических нитронов с диалкилцианамидными лигандами, (б) взаимодействие кето-

нитронов с нитрильными лигандами и (в) различия взаимодействия ациклических альдо- и кетонитронов с нитрильными комплексами палладия(II) и платины(II) оставались открытыми вопросами в координационной химии.

**Цель работы** состояла в выявлении закономерностей и специфики реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения ациклических альдо- и кетонитронов к нитрильным лигандам в комплексах платины и палладия.

**Научная новизна.** Установлено активирующие влияние платины(II) и палладия(II) на алкилцианидные и диалкилцианамидные лиганды в реакциях 1,3-ДЦП с ациклическими альдо- и кетонитронами. Выявлена более высокая степень активации нитрильного лиганда посредством палладия(II), чем посредством платины(II) в реакциях 1,3-ДЦП ациклических нитронов.

Предложен общий способ получения координированных и свободных 5-диалкиламино- и 3,3-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов путём промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП ациклических альдо- и кетонитронов к алкилцианидным и диалкилцианамидным лигандам и последующей декоординацией образованных гетероциклов.

Впервые выявлена обратимость металлопромотируемого 1,3-ДЦП на примере циклоприсоединения ациклических триарилкетонитронов к нитрильным лигандам.

Методом конкурентных реакций установлено, что реакционная способность диалкилцианамидных лигандов в реакциях 1,3-ДЦП ациклических альдонитронов, промотируемого платиной(II) и палладием(II), сопоставима с реакционной способностью бензонитрильного лиганда.

Обнаружена высокая реакционная способность кетонитронов по сравнению с альдонитронами в реакциях 1,3-ДЦП к нитрильным лигандам, промотируемых платиной(II) и палладием(II).

Доказано одинаковое влияние электронных эффектов заместителей в молекулах реагентов, как в случае промотируемого платиной(II), так и в случае промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП ациклических нитронов к нитрильным лигандам.

**Практическая ценность работы** состоит в том, что разработаны методы направленного синтеза 5-диалкиламино- и 3,3-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов и их комплексов платины(II) и палладия(II), которые могут выступать в качестве катализаторов различных реакций кросс-сочетания и гидросилилирования.

**Методика эксперимента и используемое оборудование.** Идентификацию всех выделенных соединений осуществляли на основании данных перечисленных ниже физико-химических методов. Элементный анализ проводили на приборе 185B Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer Hewlett Packard путём сжигания вещества в токе кислорода. Тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинах Merck 60 F<sub>254</sub> с нанесенным на них слоем силикагеля. Электроспрей масс-спектры были получены на приборе Bruker micrOTOF. Инфракрасные спектры в области 4000–400 см<sup>-1</sup> были записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в образцах, таблетиро-

ванных с КВт. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  были измерены на спектрометре Bruker DPX 300 при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ осуществлялся проф. М. Хаукка (Университет Йюенсуу, Финляндия), к.х.н. Ф.М. Долгушиным (ИОНХ РАН, Москва, РФ), доц. Г.Л. Старовой (Санкт-Петербург, Ресурсный центр РСТА СПбГУ).

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Работа выполнена на Химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета (2010–2012 гг.) при поддержке РФФИ (гранты 08-03-00247 и 11-03-00262) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры» (госконтракт П 1294 от 09/06/10) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, «Органический синтез на основе растительного сырья. Металлокомплексный катализ в зелёной химии» (соглашение № 14.В37.21.0794 от 03.09.2012).

**На защиту выносятся следующие положения:**

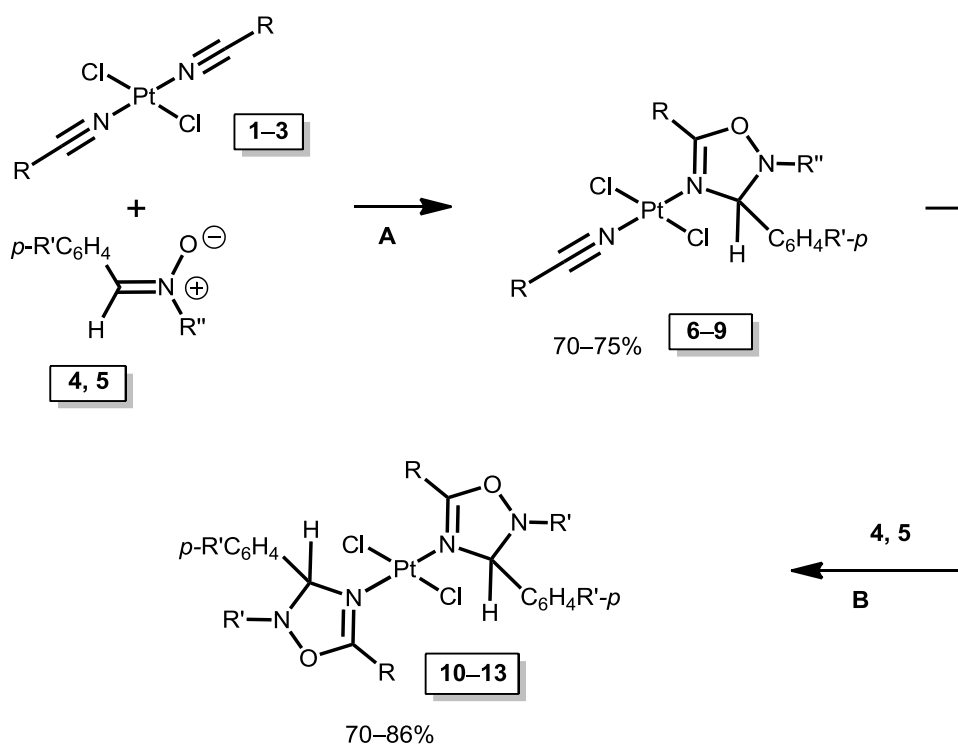
1. Промотирующая роль платины(II) и палладия(II) в реакциях 1,3-ДЦП ациклических альдо- и кетонитронов к алкилцианидным и диметилцианамидным лигандам;
2. Более высокая степень активации нитрильного лиганда посредством палладия(II), чем посредством платины(II) в реакциях 1,3-ДЦП ациклических нитронов;
3. Обратимость металлопромотируемого 1,3-ДЦП ациклических нитронов к нитрильным лигандам;
4. Сопоставимая реакционная способность диалкилцианамидных и бензонитрильного лигандов в реакциях 1,3-ДЦП ациклических альдонитронов, промотируемых платиной(II) и палладием(II);
5. Более высокая реакционная способность кетонитронов по сравнению с альдонитронами в промотируемых платиной(II) и палладием(II) реакциях 1,3-ДЦП к нитрильным лигандам;
6. Общий способ получения координированных и свободных 5-диалкиламино- и 3,3-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов путём промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП ациклических альдо- и кетонитронов к алкилцианидным и диалкилцианамидным лигандам и последующей декоординацией образованных гетероциклов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и приложений (16 страниц). Материалы диссертации изложены на 132 страницах. Работа иллюстрирована 48 рисунками, содержит 20 схем. Список литературы включает 97 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**1,3-Диполярное циклоприсоединение ациклических альдонитронов к диалкилцианамидным лигандам, промотируемое платиной(II).** Металлопромотируемые реакции ациклических альдонитронов с диалкилцианамидными субстратами не были описаны в литературе. Нами было изучено взаимодействие ациклических альдонитронов  $Z-p$ - $R^1C_6H_4CH=N(O)R^{2'}$  ( $R^1 = R^2 = Me$  (**4**);  $R^1 = MeO$ ,  $R^{2'} = PhCH_2$  (**5**)) с диалкилцианамидными лигандами в комплексах *транс*- $[PtCl_2(RCN)_2]$  [ $R = NMe_2$  (**1**),  $NEt_2$  (**2**),  $NC_5H_{10}$  (**3**)]. Реакции протекают ступенчато в мягких условиях при комнатной температуре с образованием продуктов *моно*-ЦП **6–9** на первой стадии, которые затем на второй стадии конвертируются в продукты *бис*-ЦП **10–13** (Схема 1).

Схема 1

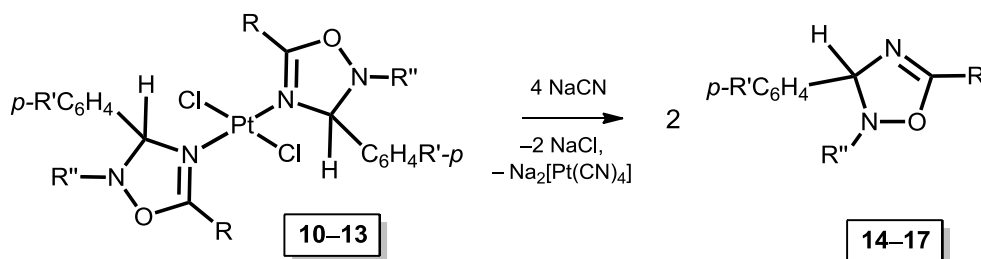


$R^1/R^2/R^{2'} = NMe_2/Me/Me$  (**6**, **10**),  $NEt_2/Me/Me$  (**7**, **11**),  $NC_5H_{10}/Me/Me$  (**8**, **12**),  $NMe_2/MeO/CH_2C_6H_5$  (**9**, **13**).

Следует особо отметить, что взаимодействие данных ациклических альдонитронов со свободными диалкилцианамидами не протекает, таким образом, изученный процесс ЦП является металлопромотируемым. Выявлено, что координация настолько сильно активировывает нитрильный лиганд, что активации посредством связывания с платиной(II) достаточно для протекания данных реакций циклоприсоединения.

Проведена декоординация гетероциклических лигандов из продуктов бис-ЦП путём действия цианидом натрия и получены свободные 5-диалкиламино-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы **14–17** (Схема 2).

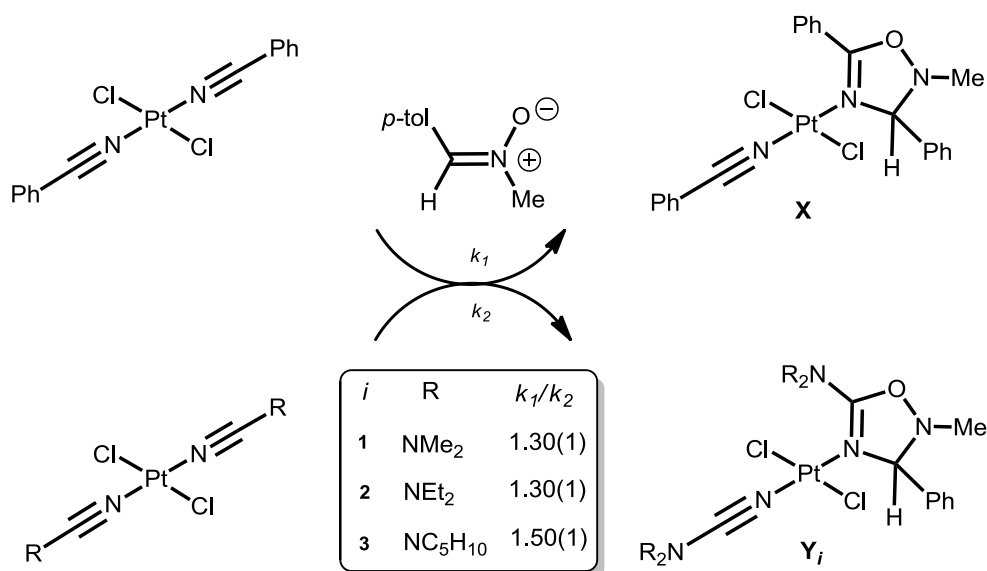
Схема 2



$R^1/R^2/R^3 = \text{NMe}_2/\text{Me}/\text{Me}$  (**14**),  $\text{NEt}_2/\text{Me}/\text{Me}$  (**15**),  $\text{NC}_5\text{H}_{10}/\text{Me}/\text{Me}$  (**16**),  $\text{NMe}_2/\text{MeO}/\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**17**).

С помощью метода конкурирующих реакций (Схема 3) установлено, что диполярность внутрисферных диалкилцианамидов (содержащих донорный заместитель  $\text{NAlk}_2$ ) по отношению к ациклическим альдонитронам в реакциях 1,3-ДЦП, промотируемого платиной(II), сопоставима с диполярностью внутрисферного бензонитрила, содержащего в своей структуре слабый акцепторный заместитель Ph.

Схема 3



Также установлено, что диалкилцианамидные лиганды  $\text{NCNAlk}_2$  (несущие мощный донорный заместитель при нитрильной группе  $\text{NAlk}_2$ ) в их комплексах платины(II) более диполярнофильны, чем традиционные нитрильные лиганды  $\text{NCR}$ , содержащие умеренно донорные (Me, Et) заместители при группе CN.

Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования, включающим элементный анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР, ЭСИ масс-спектрометрию высокого разрешения. Строение четырёх комплексов в твёрдой фазе изучено методом РСА (Рисунок 1).

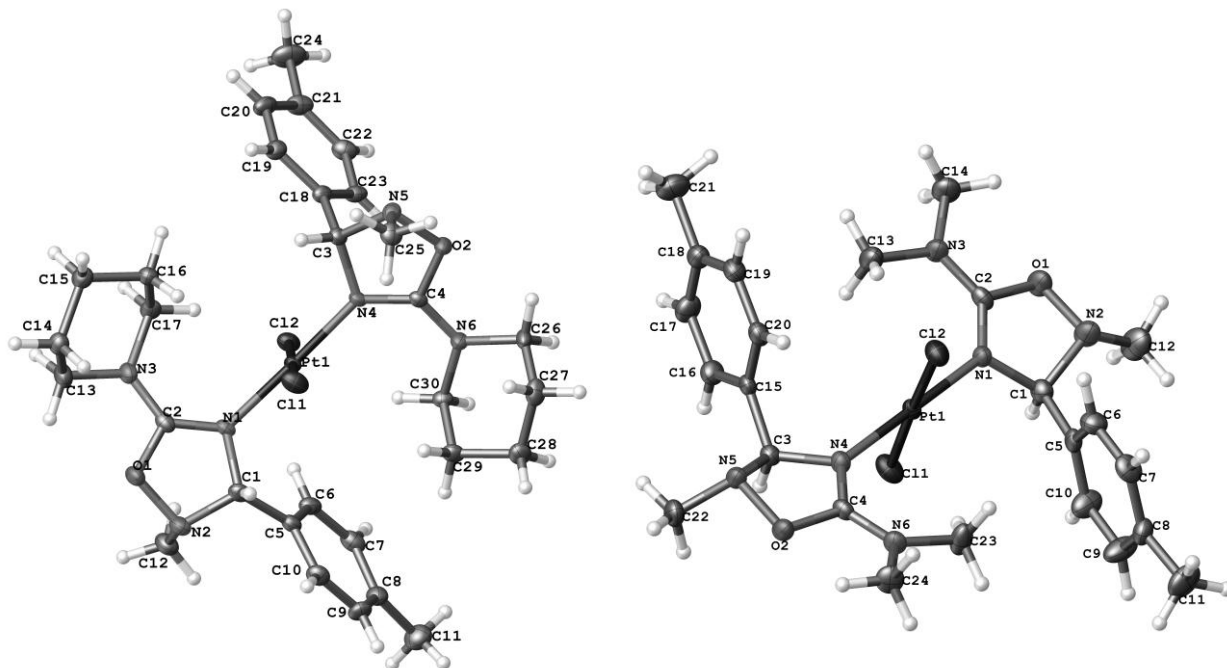
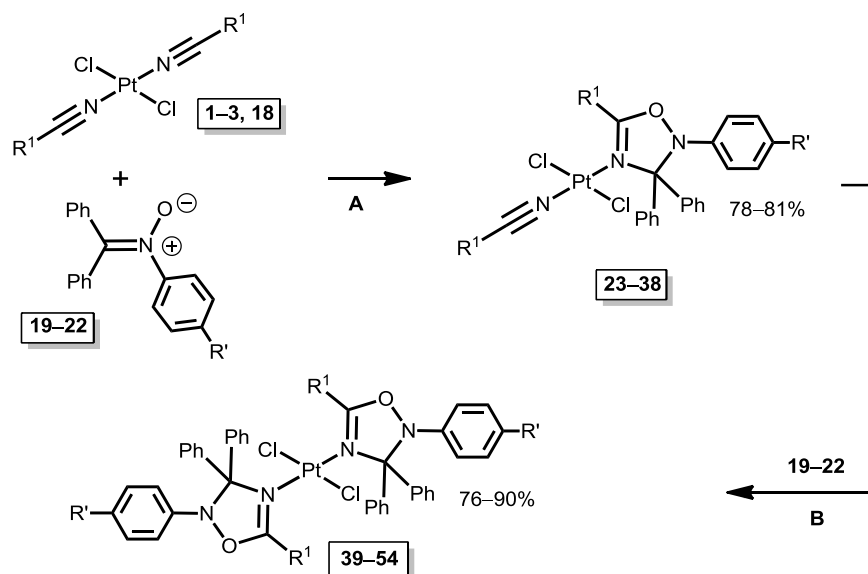


Рисунок 1. Молекулярная структура продуктов бис-ЦП.

**1,3-Диполярное циклоприсоединение ациклических кетонитронов к нитрильным лигандам, промотируемое платиной(II).** 1,3-ДЦП малоизученных триарилкетонитронов к нитрильным субстратам не описано в литературе. Попытки безметалльного проведения 1,3-ДЦП триарилкетонитронов как к традиционным, так и пушпульным нитрилам не увенчались успехом. Нами были проведены реакции 1,3-ДЦП между нитрильными лигандами в комплексах *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(RCN)<sub>2</sub>], где R = NMe<sub>2</sub> (**1**), NEt<sub>2</sub> (**2**), NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**3**), Et (**18**) и *C,C*-дифенилкетонитронами Ph<sub>2</sub>C=N(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R'-*p* где R' = H (**19**), Me (**20**), Cl (**21**), OMe (**22**) (Схема 4).



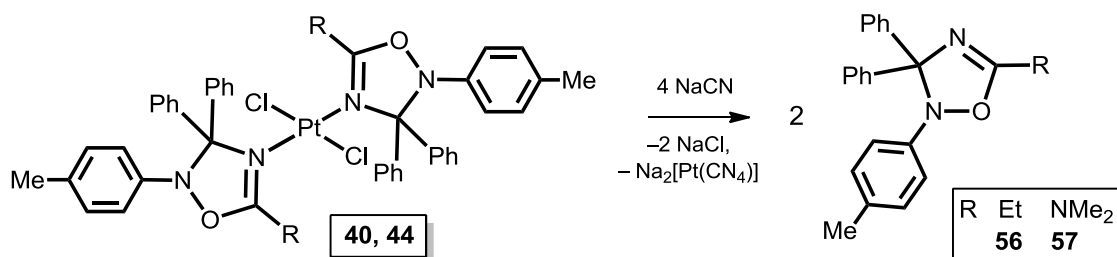
### Схема 4



$R^1/R^2 = Et/H$  (23, 39),  $Et/Me$  (24, 40),  $Et/Cl$  (25, 41),  $Et/OMe$  (26, 42),  $NMe_2/H$  (27, 43),  $NMe_2/Me$  (28, 44),  $NMe_2/Cl$  (29, 45),  $NMe_2/OMe$  (30, 46),  $NEt_2/H$  (31, 47),  $NEt_2/Me$  (32, 48),  $NEt_2/Cl$  (33, 49),  $NEt_2/OMe$  (34, 50),  $NC_5H_{10}/H$  (35, 51),  $NC_5H_{10}/Me$  (36, 52),  $NC_5H_{10}/Cl$  (37, 53),  $NC_5H_{10}/OMe$  (38, 54).

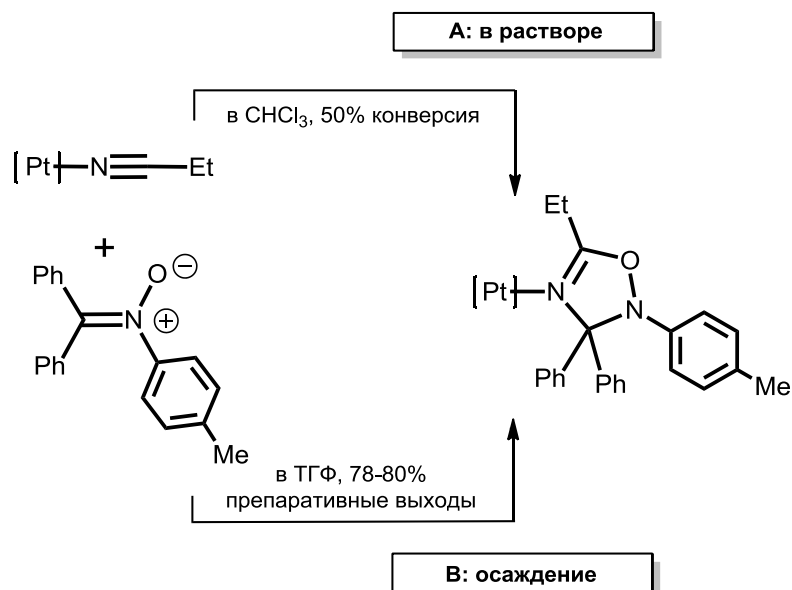
Реакции протекают при комнатной температуре с образованием на первой стадии продуктов *моно-ЦП* 23–38, переходящих продукты *бис-ЦП* 39–54 на второй стадии (Схема 4). Из продуктов *бис-ЦП* 40 и 41 путём действия цианидом натрия проведена декоординация гетероциклических лигандов и получены свободные 3,3-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы 56 и 57 (Схема 5).

### Схема 5



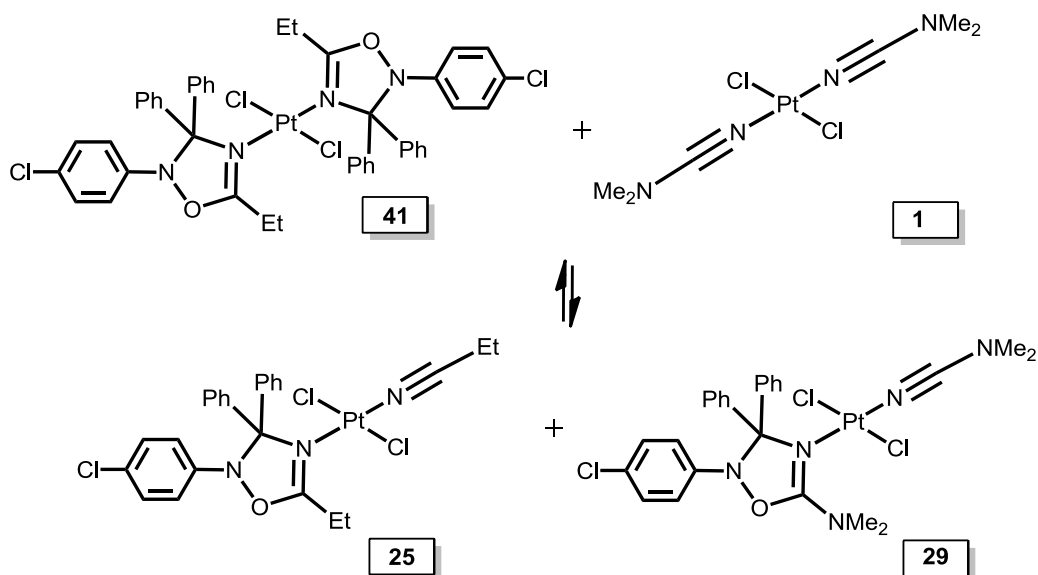
Установлено, что степень конверсии продуктов *моно-ЦП* 23–38 в соответствующие бисциклоаддукты зависит от природы используемого растворителя, определяющего растворимость продукта *бис-ЦП* 39–54. Таким образом, процесс, протекающий в условиях В (Схема б) происходит быстрее и с большей степенью конверсии в тех растворителях, в которых бисциклоаддукт выпадает в осадок.

## Схема 6



Это экспериментальное наблюдение косвенно указало на обратимость изучаемого металлопрототируемого 1,3-ДЦП, которая была подтверждена экспериментально. Так, например, комплекс **41**, взаимодействуя с комплексом **1** образует соединения **25** и **29** (Схема 7). Кроме того, комплекс **41** под действием нитрона **20** конвертируется последовательно в комплекс **55**, а затем в комплекс **40** (Схема 8).

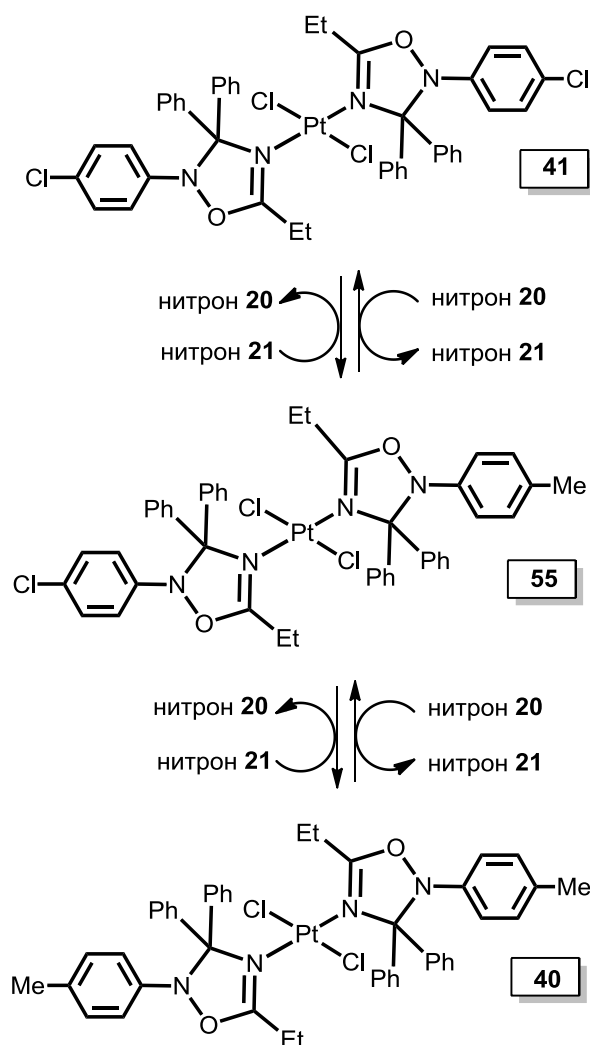
## Схема 7



Также был проведён холостой опыт, указывающий на то, что обратимость 1,3-дипольного циклоприсоединения кетонитров к изучаемым нитрильным субстратам является *металлопрототируемой*. Так, длительное

перемешивание нитрона **20** или нитрила  $\text{NCNMe}_2$  со свободным 5-этил-3,3-дифенил-2-(*para*-толил)-2,3-дигидро[1,2,4]оксадиазолом **56** или 5-(диметиламино)-3,3-дифенил-2-(*para*-толил)-2,3-дигидро[1,2,4]оксадиазолом **57** при  $35^\circ\text{C}$  не сопровождается образованием других гетероциклов (ЯМР  $^1\text{H}$  и ЭСИ-МС мониторинг), и исходные соединения остаются непрореагировавшими.

Схема 8



Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования, включающим элементный анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию. Строение двух комплексов в твёрдой фазе изучено методом РСА (Рисунок 2).

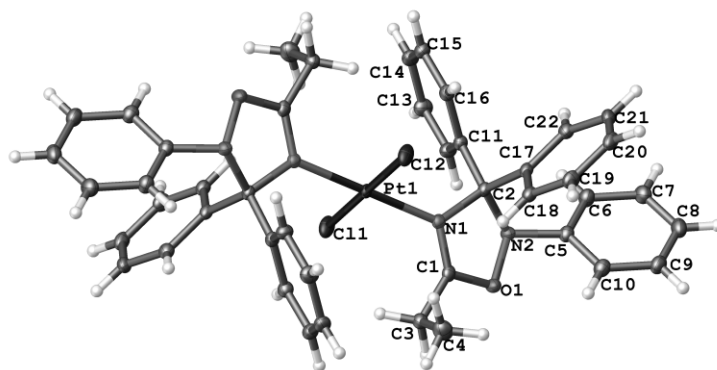
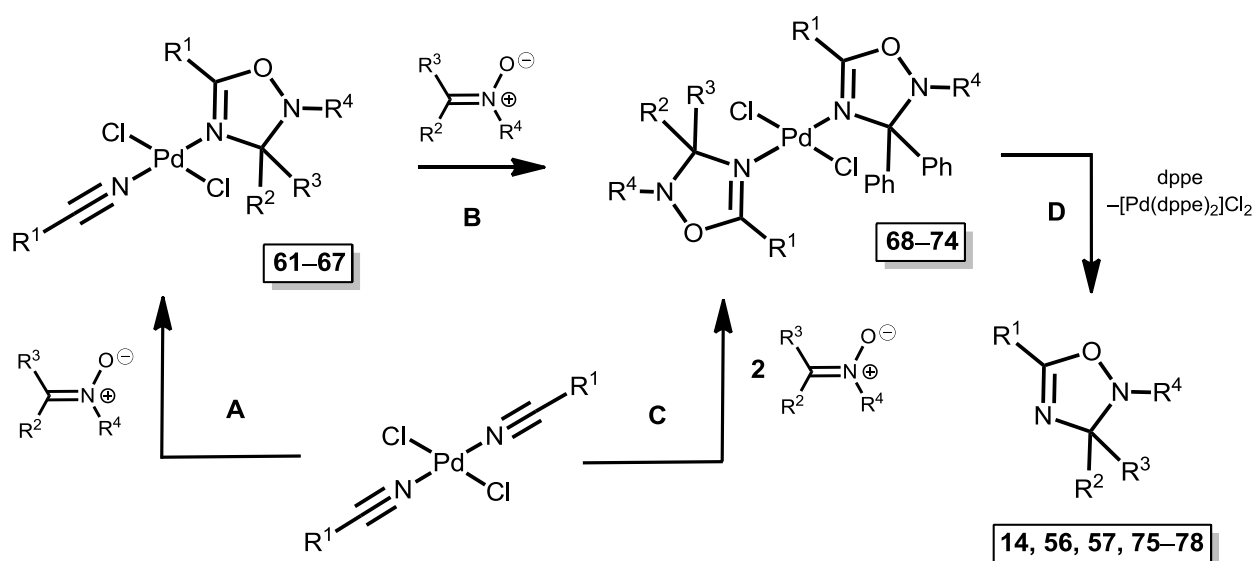


Рисунок 2. Молекулярная структура продукта бис-ЦП 39.

**1,3-Диполярное циклоприсоединение ациклических нитронов к нитрильным лигандам, промотируемое палладием(II).** Для сравнения влияния металлоцентра (платина(II)/палладий(II)) на 1,3-ДЦП ациклических нитронов к нитрильным лигандам были проведены реакции комплексов  $[\text{PdCl}_2(\text{NCR}^1)_2]$  ( $\text{R}^1 = \text{Et}$  **59**,  $\text{NMe}_2$  **58**,  $\text{Ph}$  **60**) и кетонитронов  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{R}^4$  ( $\text{R}^4 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$  **20**,  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$  **21**), а также альдонитрона  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{O})\text{Me}$  **4** (Схема 9).

Схема 9



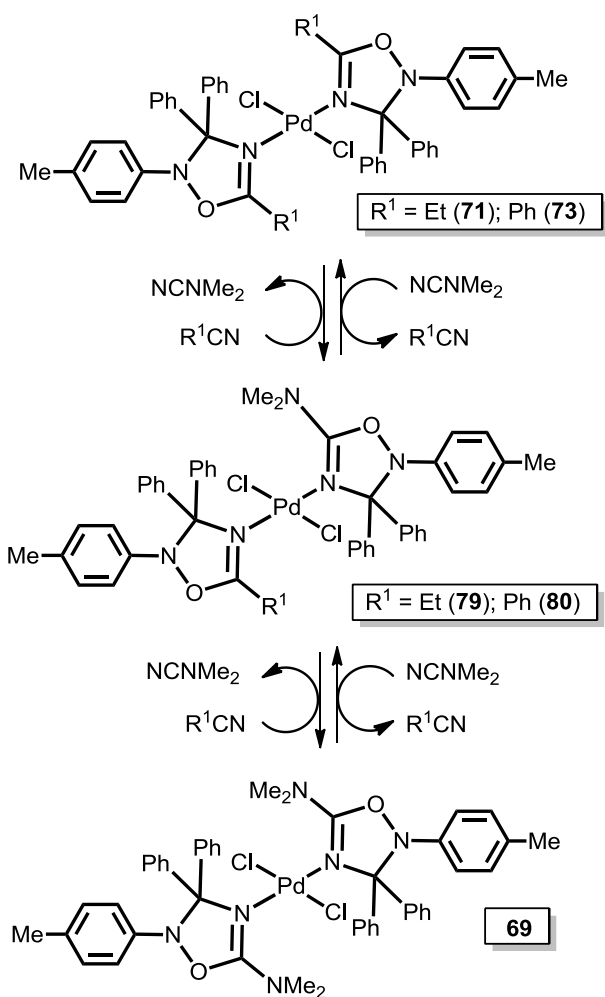
$\text{R}^1/\text{R}^2/\text{R}^3/\text{R}^4 = \text{NMe}_2/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$  (**61**, **68**, **57**),  $\text{NMe}_2/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$  (**62**, **69**, **75**),  $\text{NMe}_2/\text{H}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p/\text{Me}$  (**63**, **70**, **14**),  $\text{Et}/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$  (**64**, **71**, **56**),  $\text{Et}/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$  (**65**, **72**, **76**),  $\text{Ph}/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$  (**66**, **73**, **77**),  $\text{Ph}/\text{Ph}/\text{Ph}/\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$  (**67**, **74**, **78**).

Реакции протекают ступенчато в мягких условиях при комнатной температуре с образованием на первой стадии продуктов моно-ЦП **61–67**, которые затем на второй стадии конвертируются в продукты бис-ЦП **68–74** (Схема 9). Действием на комплексы **68–74** двумя эквивалентами 1,2-

(дифенилфосфино)этана в мягких условиях с почти количественными выходами были получены некоординированными гетероциклы **14**, **56**, **75–78**.

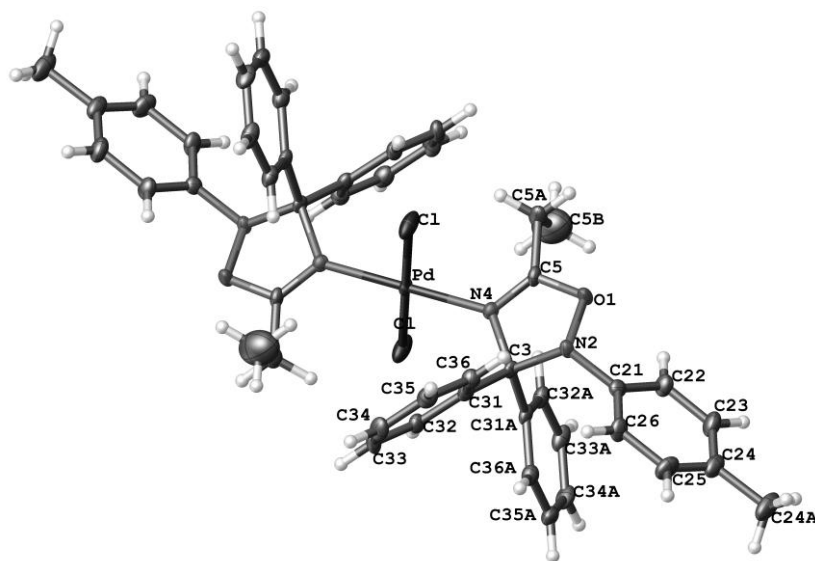
Сравнение данных, полученных для промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП с данными для аналогичных систем с платиной(II) отчётливо указывает на то, что в идентичных условиях палладий(II) обеспечивает значительно большую активацию нитрильных лигандов для 1,3-ДЦП нитронов, чем платина(II). Кроме того, было установлено, что для промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП наблюдается такое же влияние природы заместителей в молекулах реагентов, как и в случае 1,3-ДЦП промотируемого платиной(II). Так, например, бензонитрильный и диалкилцианамидные лиганды оказались более диполярфильными, чем алкилцианидные лиганды как в комплексах платины(II), так и в комплексах палладия(II). Кетонитроны в реакциях промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП являются более реакционно способными, чем альдонитроны. Кроме того, 1,3-ДЦП кетонитронов к нитрильным лигандам в комплексах  $[PdCl_2(NCR^1)_2]$  также, как и в случае соответствующих платиновых комплексов, является обратимым процессом, что было доказано согласно Схеме 10:

**Схема 10**



Таким образом, нам удалось разработать простую двустадийную методику синтеза ранее неизвестных 3,3-диарил-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов путём Pd<sup>II</sup>-прототируемого образования координированных гетероциклов с последующей их декоординацией 1,2-(дифенилфосфино)этаном (Схема 9). Методика, основанная на использовании в качестве металлоцентра Pd<sup>II</sup>, имеет очевидные преимущества по сравнению с методикой, в которой используется Pt<sup>II</sup>. Действительно, палладий(II) обеспечивает более высокую степень активации нитрильных лигандов для 1,3-ДЦП нитронов, в результате чего оно протекает в более мягких условиях. Кроме того, декоординация 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазольных лигандов из их комплексов палладия(II) протекает значительно легче, чем из соответствующих комплексов платины(II). Также следует подчеркнуть, что «палладиевый» способ является более безопасным (поскольку не предполагает использования высокотоксичных цианидов) и экономичным по сравнению с «платиновым» способом.

Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования, включающим элементный анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР, ЭСИ масс-спектрометрию высокого разрешения. Строение одного из комплексов в твёрдой фазе изучено с помощью метода РСА (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Молекулярная структура продукта **71**.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Неосуществимое в отсутствие металлоцентра 1,3-ДЦП ациклических альдо- и кетонитронов к диалкилцианамидным лигандам эффективно промотируется платиной(II) и палладием(II). В реакциях 1,3-ДЦП с нитронами, диалкилцианамидные лиганды (содержащие мощный донор  $\text{NR}_2$ ) более активны, чем традиционные нитрильные лиганды, содержащие более слабые донорные (Me, Et) заместители. Внутрисферные диалкилцианамидные лиганды характеризуются диполярофильностью, близкой к диполярофильности бензонитрильного лиганда, содержащего слабый акцептор Ph;

2. Нитрильные лиганды  $\text{RCN}$  ( $\text{R} = \text{Alk}$ , для комплексов платины(II);  $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}$ , для комплексов палладия(II)) вступают в реакции 1,3-ДЦП с ациклическими кетонитронами в мягких условиях. Данный процесс является металлопромотируемым, т.к. без участия металлоцентра не протекает. В реакциях промотируемого платиной(II) и палладием(II) 1,3-ДЦП к нитрильным лигандам, кетонитроны более активны, чем соответствующие альдонитроны;

3. Промотируемое платиной(II) и палладием(II) 1,3-ДЦП кетонитронов к нитрильным лигандам является обратимым процессом, причём реакция *ретро*-циклоприсоединения также промотируется металлоцентром;

4. Палладий(II) обеспечивает значительно большую активацию нитрильных лигандов по отношению к 1,3-ДЦП нитронов, чем платина(II). Для промотируемого палладием(II) 1,3-ДЦП наблюдается такое же влияние природы заместителей в молекулах реагентов, как и в случае 1,3-ДЦП промотируемого платиной(II);

5. Предложен удобный, экономичный и безопасный «палладиевый» способ получения 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов, заключающийся в проведении 1,3-ДЦП нитронов к нитрильным лигандам в комплексах палладия(II) с последующей декоординацией образовавшихся гетероциклов. Обе стадии данного способа протекают в мягких условиях с высокими выходами. Декоординация 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазольных лигандов из комплексов палладия(II) достигается значительно легче, чем из соответствующих комплексов платины(II).

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО  
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

**Статьи**

1. Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Haukka M., Kukushkin V.Yu. Unexpectedly Efficient Activation of Push-pull Nitriles by a Pt<sup>II</sup> Center toward Dipolar Cycloaddition of Z-nitrones // *Dalton Trans.*, 2011. Vol. 40. № 16. P. 4175–4182.
2. Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Dolgushin F.M., Molchanov A.P., Tung T.Q., Kukushkin V.Yu. Facile and Reversible 1,3-Dipolar Cycloaddition of Aryl Ketonitrones to Platinum(II)-Bound Nitriles: Synthetic, Structural, and Theoretical Studies // *Organometallics*, 2011. Vol. 31. № 2. P. 687–699.
3. Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Starova G.L., Kukushkin V.Yu. A Palladium(II) Center Activates Nitrile Ligands toward 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrones Substantially More than the Corresponding Platinum(II) Center // *Inorg. Chem.*, 2012. Vol. 51. № 21. P. 11971–11979.
4. Kritchenkov A.S., Gurzhiy V.V., Bokach N.A. Molecular Structure of 1:1 Associate Dichlorobis-(N,N-3(4-chlorophenyl)-N,N<sup>2</sup>-trimethyl-2,3-dihydro-1,2,4-oxadiazole-5-amine) platinum(II):*p*-chlorobenzaldehyde // *Acta Cryst., Sec. E*, 2013, P. m446–m447.
5. Kritchenkov A.S., Lavnevich L.V., Starova G.L., Bokach N.A. Dichlorobis-(N,N-3(4-methoxyphenyl)-5-piperidyl-2,3-dihydro-1,2,4-oxadiazole-5-amine) platinum(II) Complex // *Acta Cryst., Sec. E*, 2013, m435–m436.

**Статьи по смежным темам, опубликованные за время обучения в аспирантуре**

6. Kritchenkov A.S., Luzyanin K.V., Bokach N.A., Kuznetsov M.L., Gurzhiy V.V., Kukushkin V.Yu. Selective Nucleophilic Oxygenation of Palladium-Bound Isocyanide Ligands: Route to Imine Complexes That Serve as Efficient Catalysts for Copper-/Phosphine-Free Sonogashira Reactions // *Organometallics*, 2013. Vol. 32. № 6. P. 1979–1987.
7. Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. Fullerene Bromides C<sub>70</sub>Br<sub>n</sub> (n = 8, 10, 14) Synthesis and Identification and Phase Equilibria in the C<sub>70</sub>Br<sub>n</sub> (n = 8, 10, 14)/Solvent Systems // *J. Chem. Eng. Data*, 2013. Vol. 58. P. 570–575.

**Тезисы докладов**

8. Критченков А.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов к диалкилцианамидам, промотируемое платиной(II) // *X Международный семинар по магнитному резонансу: тез. докл.*, Ростов на Дону, март 2010 г., С. 70.



9. *Критченков А.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.* Металлопрототируемое [2+3]-циклоприсоединение нитронов к пушпульным нитрилам // *Всероссийская конференция-школа «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века»*: тез. докл., Санкт-Петербург, март 2010 г., С. 33.

10. *Критченков А.С., Бокач Н.А., Изотова Ю.А., Мильцов С.А., Чулкова Т.Г.* Синтез оксадиазолиновых комплексов платины(II) – потенциальных биологически активных веществ // *Международная конференция "ChemWasteChem"*: тез. докл., Санкт-Петербург, июль 2010 г., С. 323.

11. *Kritchenkov A. S., Bokach N. A., Kukushkin V. Yu.* Triaryl ketonitrones are efficiently added to Pt(II)-bond nitriles. Recognition of reversibility of metal-mediated cycloaddition // *Международный конгресс по органической химии, посвящённый 150-летию основания теории А.М. Бутлерова*: тез. докл., Казань, сентябрь 2011 г., С. 430.

12. *Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu.* Triaryl ketonitrones are efficiently added to Pt(II)-bond nitriles. Recognition of reversibility of metal-mediated cycloaddition // *VI Всероссийская конференция по химии молодых учёных, студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев-2012»*: тез. докл., Санкт-Петербург, апрель 2012 г., С. 79.

13. *Kritchenkov A. S., Bokach N. A., Kukushkin V. Yu.* Platinum(II)- and palladium(II)-mediated cycloaddition of acyclic nitrones to nitrile ligands // *XXV International Conference on Organometallic Chemistry*: тез. докл., Лиссабон, сентябрь 2012 г., С. 80.

14. *Kritchenkov A. S., Bokach N. A., Kukushkin V. Yu.* Palladium(II) imino complexes that serve as efficient catalysts in copper-/phosphine-free Sonogashira reaction // *Международная конференция OrgChem-2013*: тез. докл., Санкт-Петербург, июнь 2013 г., С. 99.

---

Подписано к печати \_\_\_\_ \_\_ 2013 г.

Формат бумаги 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.

Печ. л. 1,0. Тираж \_\_\_\_ экз. Заказ \_\_\_\_\_.

---

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф,

Университетский пр., 26.

Тел.: (812) 428–40–43, 428–69–19