САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БОЛОТИН ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИДОКСИМОВ К НИТРИЛАМ, АКТИВИРОВАННЫМ ПЛАТИНОЙ

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Специальность 02.00.01 — Неорганическая химия

Научный руководитель:

д. х. н. Бокач Н. А.

Санкт-Петербург

2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

БЛАГОДАРНОСТИ.....4

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ И ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1 Введение.....5

1.2 Реакции кетоксимов с координированными нитрилами.....7

1.3 Промотируемые кетоксимами реакции для получения значимых классов органических и координационных соединений.....9

1.4 Реакции альдоксимов с координированными нитрилами.....14

1.5 Реакции функционализированных оксимов с координированными нитрилами.....15

1.6 Синтез 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов.....17

1.7 Цель настоящего исследования.....19

ГЛАВА 2. СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И АМИДОКСИМОВ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(IV). ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ 1,2,4-ОКСА-ДИАЗОЛОВ

2.1 Введение и цель исследования.....20

2.2 Нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрильным комплексам платины(IV).....20

2.3 Характеризация моно- и бис-*O*-иминоацилаидоксимных комплексов платины(IV)..... 23

2.4 Декоординация *O*-иминоациламидоксимов из бис-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(IV) и мониторинг их дальнейших превращений.....28

2.5 Характеризация *O*-иминоациламидоксимов.....30

2.6 Предполагаемый механизм образования 1,2,4-оксадиазолов.....31

2.7 Заключение.....33

ГЛАВА 3. СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И АМИДОКСИМОВ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(II)

3.1 Введение и цель исследования.....34

3.2 Нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрильным комплексам платины(II).....34

3.3 Хелатирование *O*-иминоациламидоксимов за счёт принудительной декоординации хлорид-аниона.....38

3.4 Различие реакционной способности амидоксимов и кетоксимов.....38

3.5 Различие реакционной способности диалкилцианамидов, арил- и алкилкарбонитрилов.....39
3.6 Различие реакционной способности *транс*- и *цис*-комплексов.....40
3.7 Характеризация *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II).....40
3.8 Заключение.....47

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ АМИДРАЗОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) ПУТЁМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ *O*-КАРБАМИДИНАМИДОКСИМОВ
4.1 Введение и цель исследования.....49
4.2 Реакция между диалкилцианамидными комплексами и ароматическими амидоксимами.....51
4.3 Реакция между диалкилцианамидными комплексами и ацетамидоксимом.....54
4.4 Предположительный механизм образования амидразоновых комплексов.....56
4.5 Характеризация *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II) и платины(IV) и амидразоновых комплексов платины(II).....57
4.6 Заключение.....63

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
5.1 Физические и физико-химические методы исследования.....64
5.2 Препаративная часть.....64
5.3 Экспериментальная часть к главе 2.....65
5.4 Экспериментальная часть к главе 3.....72
5.5 Экспериментальная часть к главе 4.....84

ГЛАВА 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....96

ГЛАВА 7. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....98

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....100

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....101

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена на Химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета (2012–2014 гг.) при финансовой поддержке СПбГУ [мероприятие 1 (12.37.133.2011), мероприятие 2 (12.38.781.2013) и специальная стипендия ректора для аспирантов (2013–2014 гг.)], РФФИ (гранты 11-03-00262, 12-03-00076 и 12-03-33071) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры» мероприятие 1.3.1 (госконтракт П1294 от 09.06.2010).

Автор работы бесконечно благодарен своей невесте Светлане Сивак за всестороннюю поддержку на протяжении многих лет, за неисчерпаемую мотивацию к учебной и научной работе и помощь во всех начинаниях. Автор также выражает благодарность своей маме Анне Дмитриевне Болотиной за то, что воспитала его ответственным и трудолюбивым человеком с неукротимой тягой к познанию нового. Помимо этого, автор глубоко признателен своим научным наставникам д.х.н. Надежде Арсеньевне Бокач и чл.-корр. РАН Вадиму Юрьевичу Кукушкину за обучение методологии металлопромотируемого органического синтеза, за помощь в написании научных статей, дипломной работы и кандидатской диссертации, а также за своевременное обеспечение интеллектуальными и материальными ресурсами. Автор также благодарен всему коллективу лаборатории металлопромотируемого синтеза за поддержку в исследовательской деятельности и обсуждение полученных результатов. В дополнение, автор выражает благодарность всем тем, кто принимал участие в физико-химическом анализе полученных соединений. В частности, проф. Матти Хаукка (Университет Йоенсуу, позже Ювяскюля) за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Павлу Владимировичу Гущину и с.н.с. Александру Даниловичу Мишареву за съёмку масс-спектров и вед. спец. Сергею Николаевичу Смирнову (а также всему РЦ «Магнито-резонансные методы исследования») за проведение кинетических экспериментов ЯМР ^{1}H и незамедлительную съёмку спектров короткоживущих веществ.

ГЛАВА 1
ВВЕДЕНИЕ И ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1 Введение

Нуклеофильное присоединение к нитрилам RCN представляет собой привлекательный путь к созданию новых органических и координационных соединений, которые могут иметь широкое лабораторное и промышленное применение. Реакционная способность нитрилов отражена в нескольких обзорах, в которых показано, что нитрилы, особенно содержащие донорные заместители, являются весьма нереакционноспособными по отношению к нуклеофильному присоединению [1-10]. Тем не менее их активность в рассматриваемых реакциях может быть существенно увеличена электрофильной активацией.

Нитрилы, содержащие сильные электроноакцепторные группы, например, перфоралкилы реагируют с нуклеофилами без дополнительной активации группы C≡N (**схема 1**, ***d***). Однако спектр образующихся продуктов взаимодействия таких нитрилов с нуклеофилами ограничен вследствие наличия в их структуре лишь сильно активирующих заместителей.

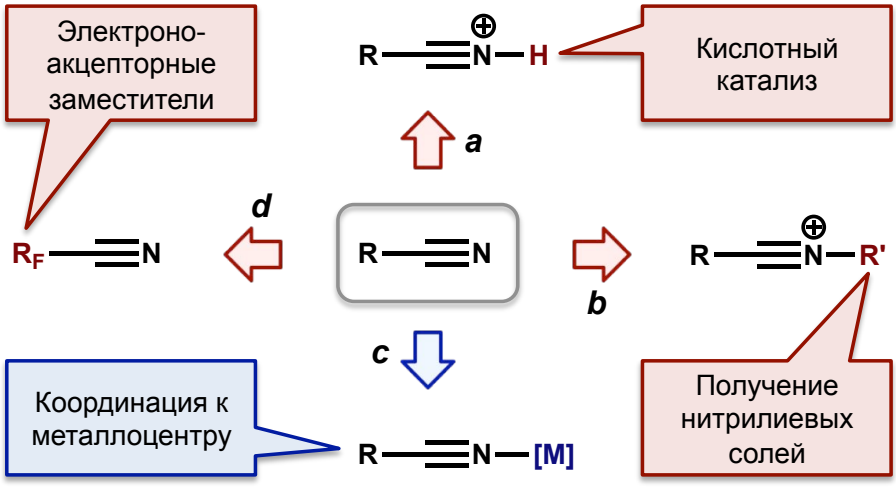


Схема 1. Способы активации связи C≡N в нитрилах.

Проведение реакций нуклеофильного присоединения к нитрилам, содержащим донорные заместители, существенно затруднено, и для их реализации необходима дополнительная активация. Среди известных путей электрофильной активации связи C≡N наиболее изученными являются реакции, катализируемые кислотами (реакция Пиннера, **схема 1**, ***a***), получение нитрилиевых солей (**схема 1**, ***b***) и координация нитрила к металлоцентру (**схема 1**, ***c***) [10].

Активация нитрилов за счёт координации к катионам металлов является эффективным методом ускорения реакций нуклеофильного присоединения. Подобная активация приводит к увеличению скорости данного типа взаимодействий примерно в 10^6–10^{10} раз по сравнению с реакциями со свободными нитрилами, а в некоторых случаях реакция ускоряется в 10^{18} раз [5, 8, 11, 12].

На сегодняшний день известно большое количество металлпромотируемых и металлкатализируемых реакций нуклеофильного присоединения к нитрилам, приводящих к образованию новых связей C–O, C–N, C–C и C–P. Данные реакции охватывают широкий круг нуклеофилов, таких как *O*-нуклеофилы (вода, спирты, оксимы, гидроксиламины и гидроксамовые кислоты), *N*-нуклеофилы (аммиак, амины, гидразины, гидразоны, гидроксиламины, имины и сульфимиды), *C*-нуклеофилы (1,3-дикетоны, алифатические нитрилы и иные CH-кислоты) и *P*-нуклеофилы (фосфины) [8]. Помимо этого, известны реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к координированным нитрилам, приводящие к образованию пятичленных гетероциклов. Данные реакции известны для азидов, нитронов и нитрилоксидов [8, 10].

Несмотря на то, что нуклеофильное присоединение к нитрильным комплексам металлов изучается уже на протяжении почти ста лет, лишь в последние два десятилетия оно было распространено на *HON*-нуклеофилы [10]. В частности, реакции между координированными к кинетически инертным металлоцентрам (платине [13-16] или родию [17, 18]) нитрилами и *HON*-нуклеофилами, такими как «простые» оксимы [13-15, 17-23], 1,2-диоксимы [24] и функционализированные оксимы [25-30], приводят к образованию связи C–O{N}, в результате атаки *HO* группы по связи C≡N (**схема 2**).

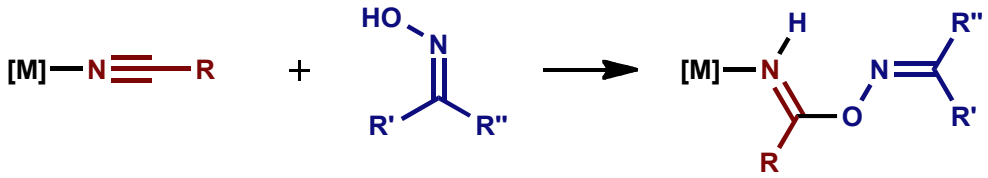


Схема 2. Сочетание оксимов с нитрильными лигандами в комплексах металлов, приводящее к координированным *O*-иминоацилоксимам.

Более того, проводимые в присутствии лабильных металлоцентров (Co^{II} [31], Ni^{II} [22, 23, 32-37] и Zn^{II} [38]), данные реакции имеют большое прикладное значение, так как приводят к значимым классам органических соединений, таких как амидины [31], ациламиды [32], 1,3,5-триазапентадиены [32-36, 39, 40], карбоксамиды [38, 41-45], фталоцианины [23, 46] и 1,2,4-оксадиазолы [30, 47, 48].

1.2 Реакции кетоксимов с координированными нитрилами

Характер образующихся продуктов и способ проведения реакции сочетания оксимов с нитрильными комплексами зависит от природы металлоцентра. Если в качестве активатора используется инертный металлоцентр, например, платина(IV) [16, 21, 24] или рений(IV) [49], образуются комплексы с монодентатно координированным *O*-иминоацилоксимом, который имеет *E*-конфигурацию координированной иминогруппы с внутримолекулярной водородной связью между атомом водорода иминогруппы и оксимным атомом азота (**схема 3**). Реакции оксимов с комплексами *транс*-$[PtCl_4(RCN)_2]$ (R = Me, Et, Ph), $[PtCl_5(EtCN)]$ и *цис*-$[ReCl_4(MeCN)_2]$ протекают в мягких условиях почти с количественными выходами. Авторами работ [16, 21, 24, 49] было также показано, что оксимы не реагируют со свободными нитрилами, что свидетельствует о необходимости активации нитрила.

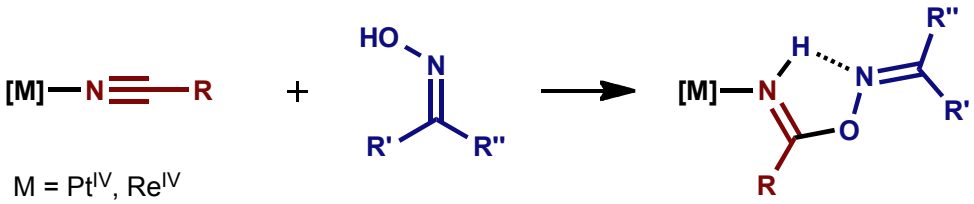


Схема 3. Сочетание оксимов с нитрильными комплексами платины(IV) и рения(IV).

При использовании относительно лабильных металлоцентров, таких как ванадий(IV) [50, 51], родий(III) [17, 18], никель(II) [37, 52] или палладий(II) [20] реакция протекает с образованием хелатных комплексов, в которых *O*-иминоацилоксим координирован к металлу двумя атомами азота. В данном случае реакцию возможно реализовать двумя способами: исходя из оксима и нитрильного комплекса металла или из нитрила и оксимного комплекса. Оба варианта приводят к одному и тому же продукту (**схема 4**). Предполагается, что сначала происходит образование комплекса металла, содержащего нитрил и оксим в *цис*-положении друг к другу, затем – внутрисферное сочетание пространственно сближенных оксима и нитрила; последний активируется за счёт координации.

Таким образом, от природы металлоцентра зависит способ координации образующегося *O*-иминоацилоксима и возможность встречного синтеза из нитрилов и оксимных комплексов металлов.

Другим важным фактором, влияющим на протекание реакции, является степень окисления металлоцентра. Важность данного фактора наглядно проявляется в сравнении реакций сочетания оксимов с нитрилами на платине(IV) [16, 24, 25] и платине(II) [14, 15, 19]. Оксимы легко реагируют с нитрильными комплексами платины(IV), давая продукты реакции с

почти количественными выходами даже при комнатной температуре, в то время как на платине(II) протекание подобных реакций затруднено даже в более жёстких условиях.

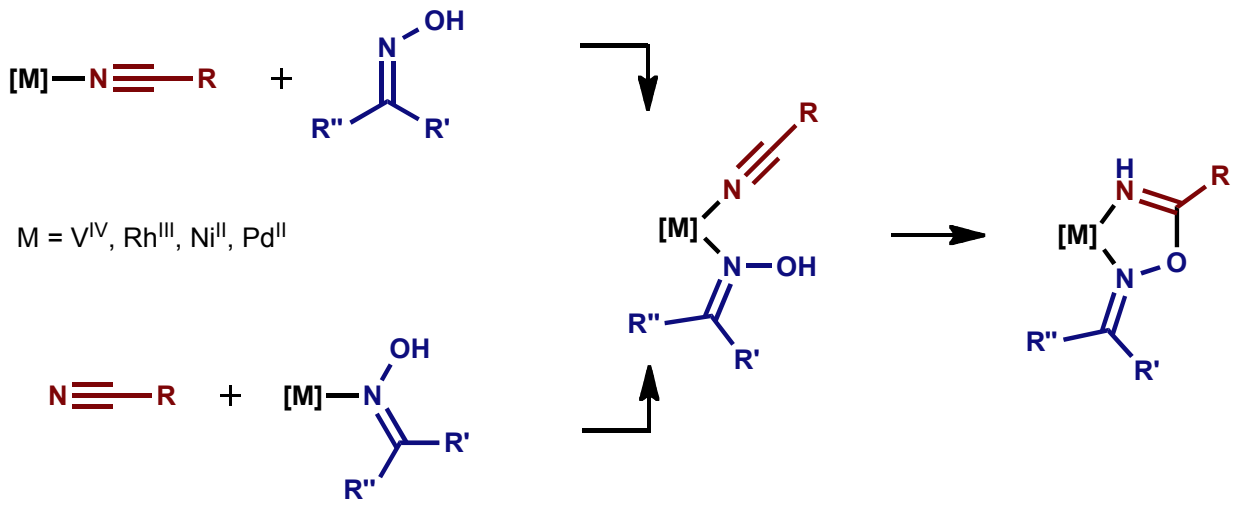


Схема 4. Сочетание оксимов с нитрилами в присутствии ванадия(IV), родия(III), никеля(II) и палладия(II).

В работе [19] показано, что активация алифатических и ароматических нитрилов платиной(II) недостаточна для успешного нуклеофильного присоединения кетоксимов $R'_2C{=}NOH$ (R'_2 = Me_2, C_4H_8) к нитрильным лигандам. Лишь при использовании диалкилцианамидных комплексов *цис*-$[Pt(NCNR_2)_2(PPh_3)_2]^{2+}$ (R = Me, Et) были получены хелатные продукты моносочетания, причём для протекания реакции была необходима дополнительная электрофильная активация диалкилцианамида катионами Ag^+ или Cu^{2+}, которые, по предположению авторов, связываются с группой NR_2 (**схема 5**) [19].

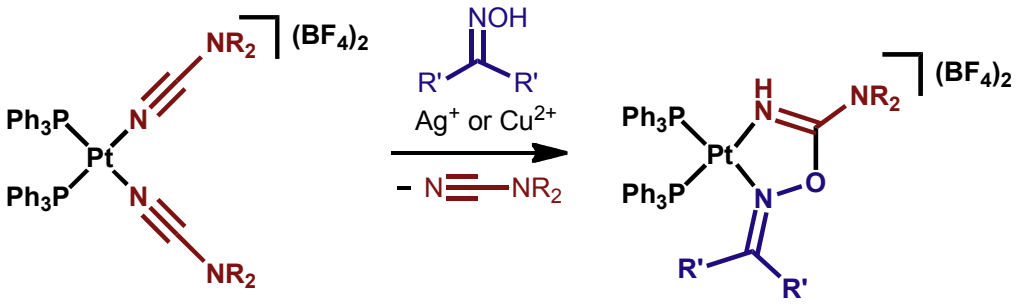


Схема 5. Катализируемое кислотами Льюиса сочетание кетоксимов с нитрильными комплексами платины(II).

Позднее сочетание оксимов с нитрильными лигандами было распространено на нитрилы RCN (R – электроноакцепторные группы Ph, CH_2Cl и CH_2CO_2Me). Реакция протекала при 40–

50 ºC и/или микроволновом облучении с образованием монодентатно координированных *O*-иминоацилоксимов с умеренными выходами (**схема 6**) [14, 15].

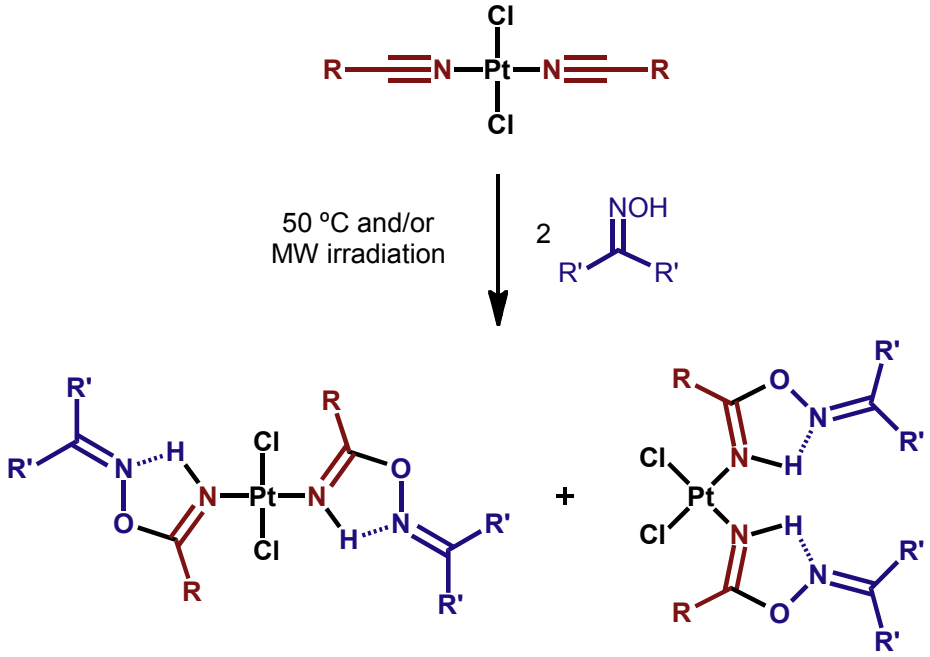


Схема 6. Индуцированное микроволновым излучением сочетание кетоксимов с нитрильными лигандами в комплексах платины(II).

Результаты экспериментов и теоретических расчётов позволили установить основные движущие силы рассматриваемой реакции сочетания [21, 53, 54]. С одной стороны, превращение ускоряется за счёт электрофильной активации нитрила, например, металлами в высоких степенях окисления (Pt^{IV} [16, 25, 27], Re^{IV} [16, 25, 27, 49] и Rh^{III} [17, 18]) или мощными электроноакцепторными заместителями, такими как перфторированные алкилы [55]. С другой стороны, принципиально иным способом ускорения сочетания является увеличение нуклеофильности оксима. Тем не менее использование оксимов с бóльшей нуклеофильностью ранее почти не изучалось.

1.3 Промотируемые кетоксимами реакции для получения значимых классов органических и координационных соединений

Реакции сочетания кетоксимов с нитрилами в присутствии лабильных металлоцентров приводят к получению промышленно и лабораторно значимых соединений. Так, было обнаружено, что взаимодействие кетоксимов со стерически незагруженными алифатическими нитрилами в присутствии шестиводного нитрата кобальта(II) приводит к образованию нитратов амидинов (**схема 7**) [31].

Амидины представляют значимый класс органических веществ, широко используемых в качестве оснований [56], прекурсоров для синтеза гетероциклических соединений [56], биологически активных соединений [56] и энантиоселективных катализаторов [57]. Комплексы амидинов применяются во многих промышленных процессах [58], а также в качестве противораковых препаратов [6]. Прямой синтез амидинов из нитрилов и аминов в относительно мягких условиях возможен лишь для ограниченного числа нитрилов, содержащих мощные акцепторные группы. Если нитрил содержит донорные заместители, то прямой синтез амидинов из нитрилов и аминов невозможен [31].

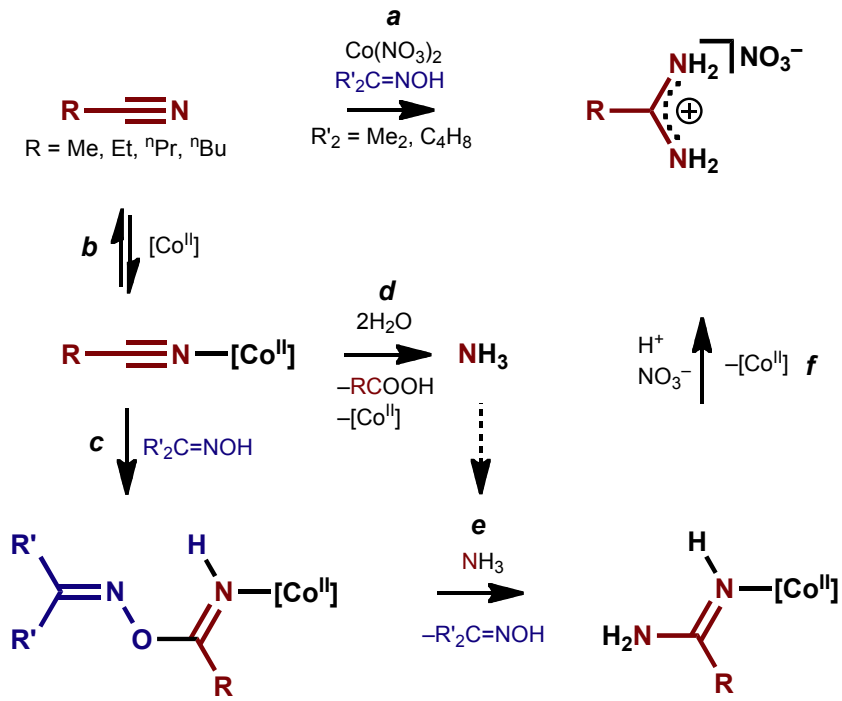


Схема 7. Синтез амидинов, промотируемый кетоксимами и нитратом кобальта(II).

Сообщалось [31], что нитрилы, содержащие донорные заместители, аминируются при 50 ºС в присутствии кетоксимов и нитрата кобальта (**схема 7**, ***a***). Но реакция не протекала, если в реакционной смеси присутствовал только один из активирующих агентов – кетоксим или соль кобальта(II). Предположительный механизм реакции изображён на **схеме 7**. Первым шагом является координация нитрила к металлоцентру (**схема 7**, ***b***), затем реакция протекает по двум направлениям.

С одной стороны, нитрил, активированный координацией к кобальту(II), взаимодействует с кетоксимом с образованием *O*-иминоацилкетоксимного комплекса кобальта(II) (**схема 7**, ***c***). С другой стороны, нитрил претерпевает гидролиз до карбоновой кислоты и аммиака (**схема 7**, ***d***). Затем происходит реакция нуклеофильного замещения кетоксима на аммиак с образованием амидинового комплекса (**схема 7**, ***e***). Заключительным

этапом является декоординация амидинового лиганда за счёт его протонирования с образованием амидиниевой соли, выпадающей в условиях реакции в осадок (**схема 7**, ***f***) [31].

Аналогичная реакция в присутствии никеля(II) при 100 ºС, протекает дальше [33] (**схема 8**). Образующиеся амидины (**схема 8**, ***a***) реагируют с координированными к металлоцентру нитрилами с образованием хелатных 1,3,5-триазапентадиеновых комплексов никеля (**схема 8**, ***b***).

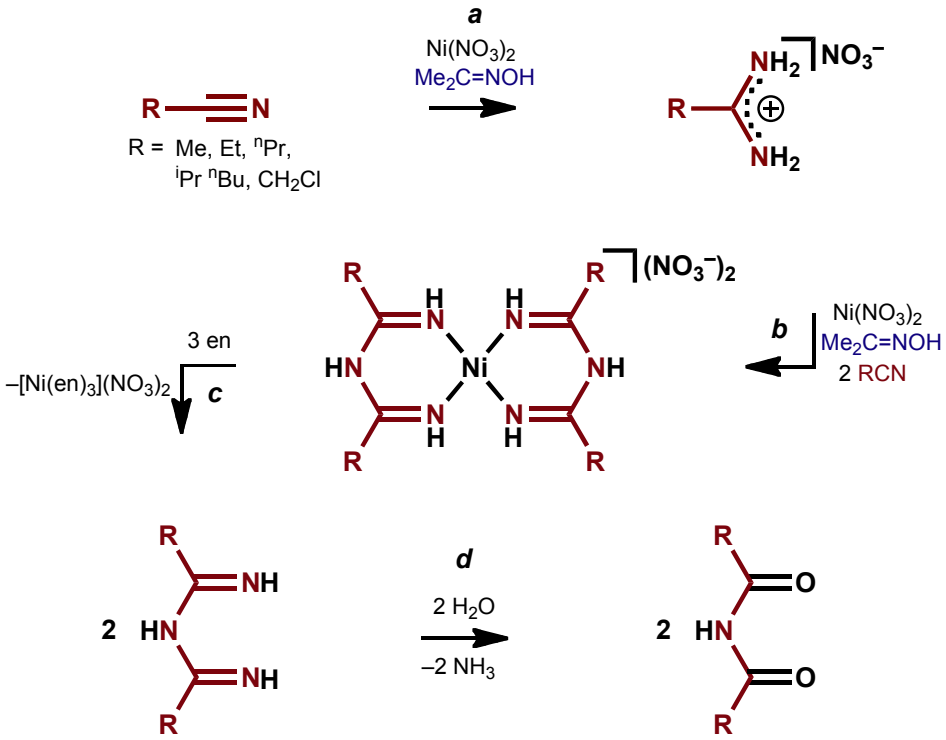


Схема 8. Синтез 1,3,5-триазапентадиеновых комплексов никеля(II) и ациламидов.

Полученные лиганды могут быть в мягких условиях декоординированы и выделены в чистом виде (**схема 8**, ***c***). При декоординации в присутствии воды триазапентадиены претерпевают гидролиз до ациламидов (**схема 8**, ***d***). В последнее десятилетие химия триазапентадиенов и их комплексов является бурно развивающейся областью науки [39] вследствие важности данных соединений как для фармакологии (обладают спектром биологической активности [39]), так и для органической химии (являются прекурсорами для синтеза гетероциклов [39] и катализаторами в реакциях конденсации [59]).

Позднее в данную реакцию в присутствии палладия(II) были вовлечены ароматические нитрилы [35]. Были получены бис-1,3,5-триазапентадиеновые комплексе палладия(II), лиганды в свободном виде не выделены.

Важной реакцией является промотируемый кетоксимами гидролиз нитрилов до амидов. В присутствии каталитических количеств хлорида цинка(II) и кетоксима (0.65 и 2.75 мол%

соответственно) нитрилы в присутсвии воды успешно и в мягких условиях превращаются в карбоксамиды (**схема 9**, ***a***) [38]. При использовании только одного из компонентов каталитической системы – кетоксима или хлорида цинка(II) реакция не протекает. Детально механизм данной реакции не изучался, однако авторы предположили, что на первом этапе происходит сочетание оксима с нитрилом внутри координационной сферы цинка(II) (**схема 9**, ***b***), затем получившийся *O*-иминоацилкетоксим претерпевает гидролиз до амида с регенерацией оксима (**схема 9**, ***c***).

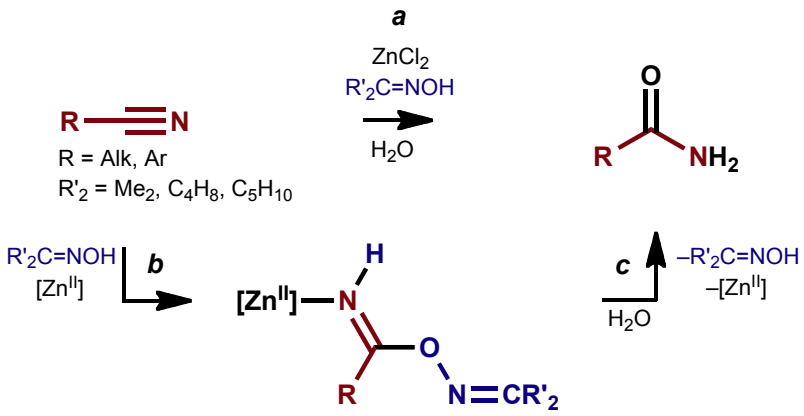


Схема 9. Промотируемый системой цинк(II)-кетоксим гидролиз нитрилов.

Позднее удалось уточнить предполагаемый механизм реакции гидролиза в присутствии никеля(II) [22]. Фталодинитрил претерпевает гидролиз до соответствующего амида в присутствии солей никеля(II) и пропан-2-оноксима. Образуется комплекс никеля(II) с двумя координированными амидами (**Схема 10**, ***a***). Интермедиат был идентифицирован, он является продуктом сочетания 4 экв оксима с 2 экв нитрила, который тридентатно координируется к металлоцентру (**схема 10**, ***b***) и далее претерпевает гидролиз с образованием амида (**схема 10**, ***c***) [22].

Наиболее примечательными промотируемыми оксимами превращениями нитрилов являются получение фталоцианинов и их комплексов. Фталоцианины имеют огромную промышленную значимость вследствие большого числа способов их применения, в том числе в современных технологиях [23]. Большинство способов получения фталоцианинов основано на темплатном синтезе в присутствии металлов и замещенных фталодинитрилов. В большинстве случаев реакции протекают в жёстких условиях (100–200 ºC) [23]. В присутствии солей никеля и кетоксима удаётся получить фталоцианины в существенно более мягких условиях (65–100 ºC) [23] (**схема 11**, ***c***).

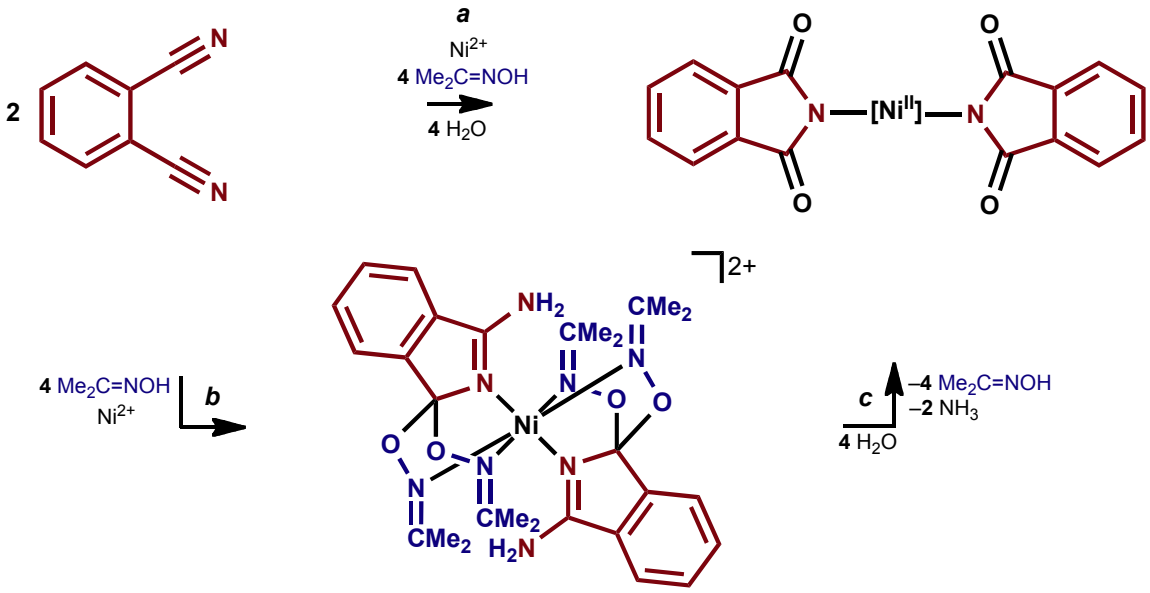


Схема 10. Гидролиз фталонитрила и идентифицированный интермедиат.

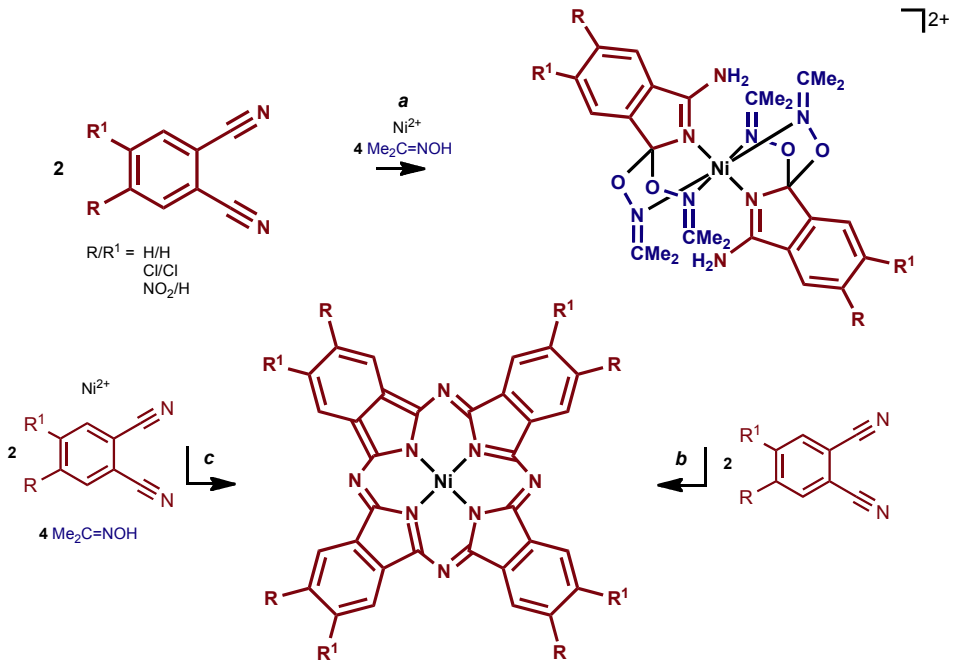


Схема 11. Промотируемый оксимами синтез фталоцианинов.

Авторам работы [23] удалось выделить интермедиат данной реакции, представляющий собой комплекс никеля с двумя тридентатными лигандами, полученными сочетанием фталодинитрила и кетоксима в соотношении 1:2, аналогичный описанному на **схеме 10** (**схема 11**, ***a***), который претерпевает превращение во фталоцианиновый комплекс никеля(II) в присутствии дополнительных 2 экв фталодинитрила (**схема 11**, ***b***). Им также удалось синтезировать свободные фталоцианины в отсутствие металла из фталодинитрила при промотировании реакции кетоксимами [23].

1.4 Реакции альдоксимов с координированными нитрилами

Несмотря на то, что обычно альдоксимы и кетоксимы проявляют схожие нуклеофильные свойства, конечными продуктами металлопромотируемого сочетания альдоксимов с нитрилами являются не *O*-иминоацилальдоксимы. Было обнаружено [13, 43-45, 60-63], что образующиеся координированные имины RC(H)=NOC(=NH)R' (**схема 12**, ***a***) претерпевают распад на нитрил RCN и амид $R'CONH_2$ (**схема 12**, ***b*** и ***c***). В зависимости от условий проведения реакции удаётся получить как нитрил R'CN, так и соответсвующий амид $R'CONH_2$ в результате последующей каталитической гидратации образующегося нитрила (**схема 12**, ***d***).

Впервые данный процесс удалось наблюдать учёным СПбГУ (**схема 13**) [13]. Было обнаружено, что продукты присоединения альдоксимов к пропионитрильному комплексу платины(IV) *транс*-$[PtCl_4(EtCN)_2]$ (**схема 13**, **A**) не устойчивы и даже в мягких условиях претерпевают распад на нитрил (**схема 13**, **C**) и карбоксамидный комплекс платины(IV) (**схема 13**, **B**).

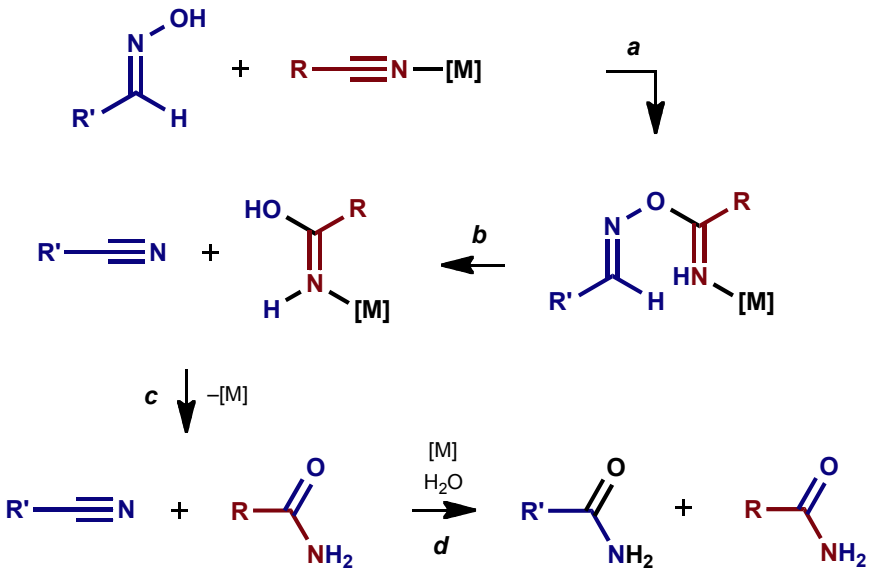


Схема 12. Взаимодействие альдоксимов с нитрильными комплексами и дальнейший распад *O*-иминоацилальдоксимов.

За последние пять лет металлопромотируемая дегидратация альдоксимов в присутствии нитрилов получила широкое распространение и была реализована в каталитических вариантах с использованием металлоцентров Pd^{II} [61, 62], Rh^{I} [44], In^{III} [43], Cu^{II} [45, 60], Ni^{II} [60], Co^{II} [60], Zn^{II} [60], Fe^{II} [60], Mn^{II} [60] и Mo^{VI} [63]. Данные реакции нашли применение в двух направлениях: получение карбоксамидов $R'CONH_2$ из альдоксимов R'C(H)NOH (**Схема 12**, ***a*–*d***) и синтез карбоксамидов $RCONH_2$ из нитрилов RCN (**Схема 12**, ***a*–*c***).

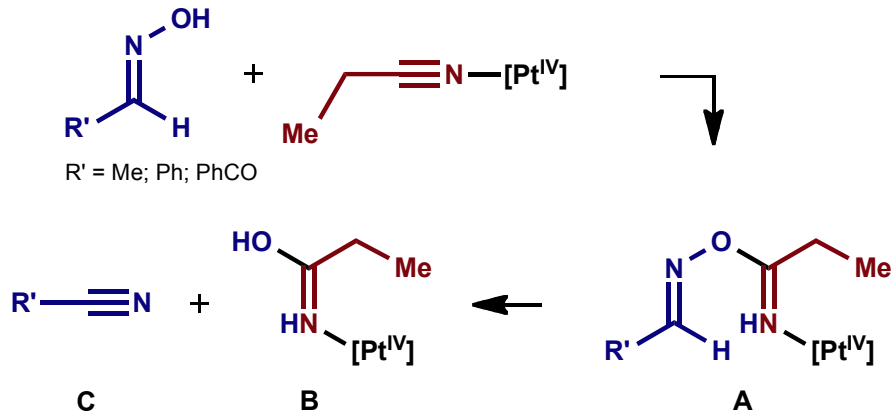


Схема 13. Взаимодействие альдоксимов с пропионитрильным комплексом платины(IV) и распад образующегося имина.

Катализируемый металлами процесс дегидратации альдоксимов R'C(H)NOH с получением нитрилов R'CN удалось реализовать без участия нитрила RCN как в гомогенном варианте при катализе комплексами Re^{VII} [64], так и в гетерогенном варианте при использовании цеолитов, содержащих в своём составе ионы лантаноидов [65].

1.5 Реакции функционализированных оксимов с координированными нитрилами

Металлопромотируемое сочетание функционализированных оксимов с нитрилами является существенно менее изученной областью координационной химии. До настоящего исследования существовало только пять работ, посвящённых изучению данных реакций [27, 30, 47, 48, 66], они охватывали три типа функционализированных оксимов: метоксиоксимы $RC(OCH_3)$=NOH [66], хлороксимы RC(Cl)=NOH [27] и амидоксимы $RC(NH_2)$=NOH [30, 47, 48].

Сочетание метоксиоксимов и хлорксимов с нитрильными комплексами платины(IV) приводит к образованию комплексов с двумя монодентатно координированными *O*-иминоацилоксимами (**схема 14**). Реакции с метоксиоксимами протекают за 15 мин при 20–45 ºC [66], с хлорксимами за более длительное время (38–240 ч) при 45 ºC [27].

Реакции сочетания амидоксимов с нитрилами известны как для инертного металлоцентра – платины(IV) [27], так и лабильного – цинка(II) [30, 47, 48]. Также известна подобная реакция в безметалльном варианте с перфторированными алифатическими нитрилами, речь о которых пойдёт ниже [55]. Единственным примером сочетания амидоксима с нитрилом, координированным к платине(IV), была гетерогенная реакция между ацетонитрильным комплексом *транс*-$[PtCl_4(MeCN)_2]$ и бензамидоксимом $PhC(NH_2)$=NOH при 56 ºC в течение 27 ч, которая приводила к иминокомплексу платины(IV), содержащему два монодентатно координированных *O*-иминоациламидоксимных лиганда (**схема 15**) [27]. Взаимодействие

амидоксимов с нитрилами интересно тем, что приводит к 3,5-дизамещенным 1,2,4-оксадиазолам [30, 47, 48, 67].

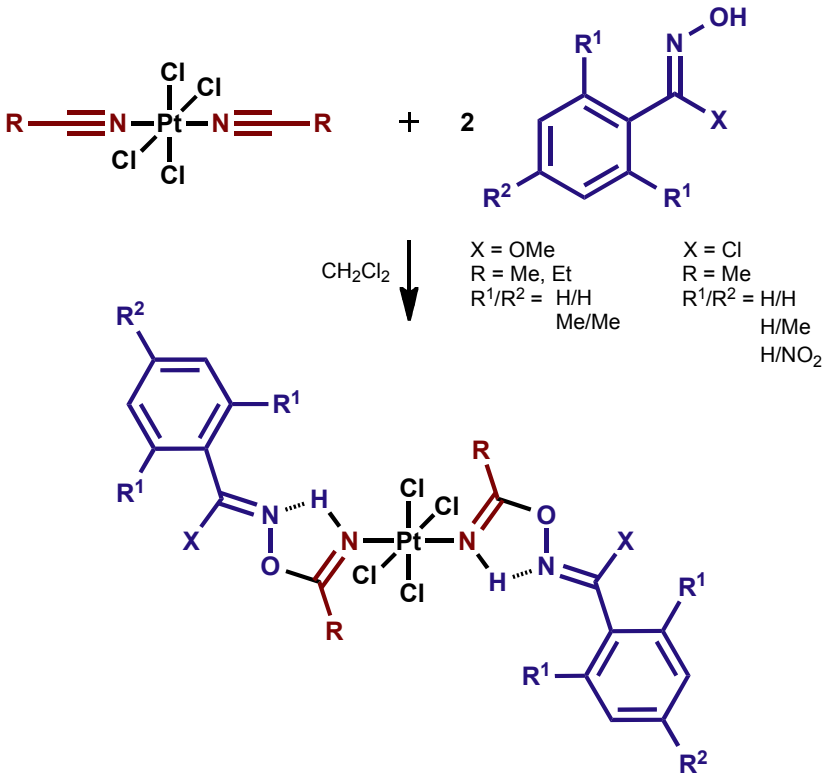


Схема 14. Сочетание функционализированных оксимов с нитрильными комплексами платины(IV).

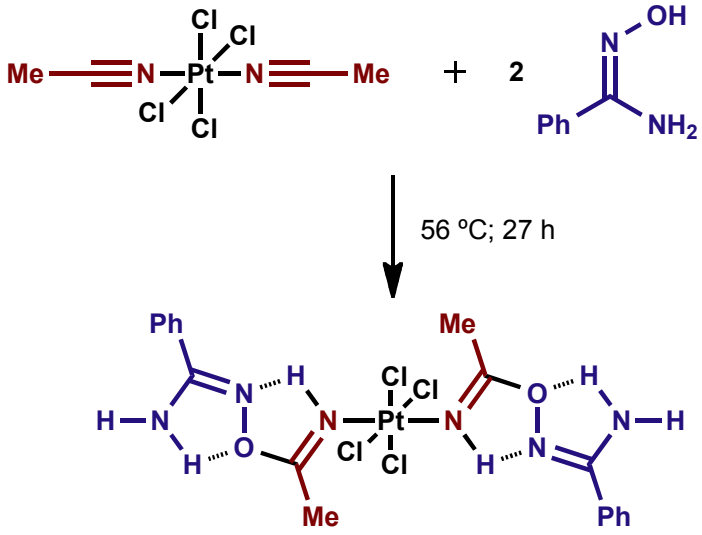


Схема 15. Известный пример сочетания амидоксима с нитрильным комплексом платины(IV).

1.6 Синтез 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов

Производные 1,2,4-оксадиазолов представляют собой значимый класс пятичленных гетероциклов, их разностороннее применение в химии отражено в обзорах [68-71]. Возрастающее количество публикаций, касающихся данных соединений, связано с важностью 1,2,4-оксадиазолов как в химии материалов (входят в состав полимеров [68], жидких кристаллов и ионных жидкостей [68, 72-74], люминесцентных [68, 72] и оптоэлектронных материалов [68], а также ингибиторов коррозии) [75], так и в фармакологии [68, 76] (используются в качестве противодиабетических [68], противовоспалительных [68, 77], противомикробных [68, 73, 78, 79] и противораковых препаратов [68, 76, 80, 81], а также в качестве иммуносупрессоров [68, 73], фунгицидов и ларвицидов [82]). Среди всех известных способов получения 1,2,4-оксадиазолов можно выделить два основных направления: 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов к нитрилам (**схема 16**, ***a***) и взаимодействие амидоксимов с активированными карбоновыми кислотами и многими их производными (**схема 16**, ***c***), в том числе с нитрилами (**схема 16**, ***d***) [68].

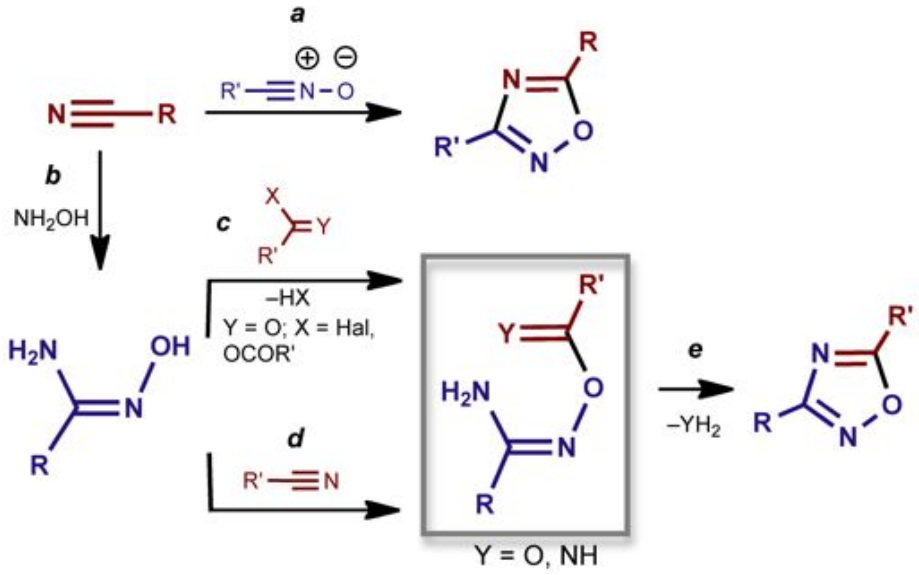


Схема 16. Основные пути получения 1,2,4-оксадиазолов.

O-Ациламидоксимы, являющиеся интермедиатами в реакции образования рассматриваемых гетероциклов из амидоксимов и галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот (**схема 16**, изображение в рамке, Y = O), хорошо изучены [83-85]. Однако *O*-иминоациламидоксимы (**схема 16**, изображение в рамке, Y = NH), предположительно, являющиеся интермедиатами в реакции образования 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов и нитрилов, ранее детектированы не были.

Синтез 1,2,4-оксадиазолов, основанный на реакции нитрилов с амидоксимами, протекает в весьма жёстких условиях (100–180 ºС) [86]. Условия реакции могут быть существенно смягчены (до 20–80 ºС), если проводить её в присутствии хлорида цинка и сильной кислоты [HCl или *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК)] [30, 47, 48]. Помимо этого, известен пример активации нитрилов путём получения из них нитрилиевых солей [67]. В этом случае, реакция протекает с образованием 1,2,4-оксадиазолов, и промежуточные нестабильные иминиевые соли удалось детектировать.

Авторы работы [47] применили систему $ZnCl_2$ + ПТСК для ускорения сочетания амидоксимов с нитрилами и предположили, что Zn^{II} способствует отщеплению аммиака от амидоксима, образуется нитрилоксид, который затем реагирует с нитрилом как 1,3-диполь (**схема 17**, ***a***).

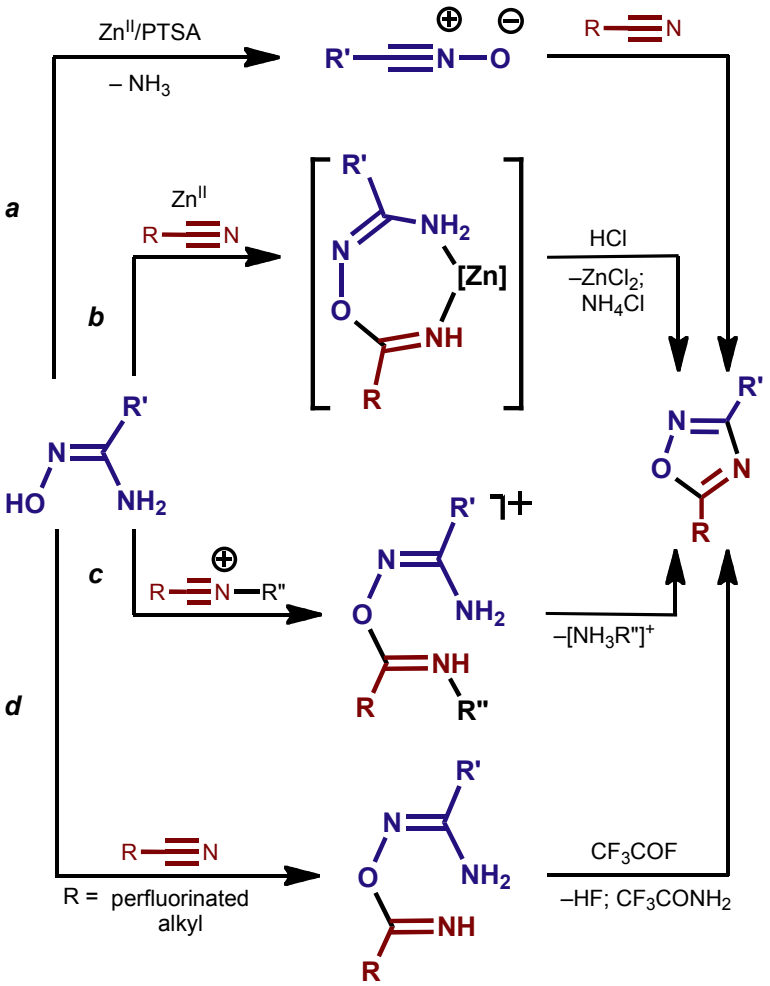


Схема 17. Ранее предполагаемые механизмы образования 1,2,4-оксадиазолов из нитрилов и амидоксимов.

Авторы работы [30] изучили схожую каталитическую систему ($ZnCl_2$ + HCl) с помощью спектроскопии ЯМР ^{15}N и, несмотря на то, что ни один из интермедиатов не был выделен в

чистом виде, предложили иной механизм образования 1,2,4-оксадиазолов. С их точки зрения, сочетание амидоксима с нитрилом происходит внутри координационной сферы цинка с образованием бидентатного лиганда, а кислота необходима для декоординации одного из нуклеофильных центров образующегося иминоацилированного амидоксима (**схема 17**, ***b***). Затем происходит циклизация полученного лиганда внутри комплекса с выделением оксадиазола в свободном виде. В работе [67] было изучено взаимодействие нитрилиевых солей с нитрилами. Образующиеся иминиевые соли обладали умеренной стабильностью и претерпевали циклизацию при повышенных температурах с образованием 1,2,4-оксадиазола и соли аммония (**схема 17**, ***c***). В работе [55] синтезировали *O*-иминоациламидоксимы исходя из амидоксимов и нитрилов, содержащих сильные электроноакцепторные группы (перфторированные алкилы). Полученные имины не претерпевали самопроизвольной циклизации, однако 1,2,4-оксадиазолы удалось получить, воздействуя на имины CF_3COF (**схема 17**, ***d***).

1.7 Цель настоящего исследования

На основании анализа литературных данных, мы поставили перед собой **цель исследовать реакции нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрилам, координированным к платине(II) и платине(IV) и изучить дальнейшие превращения продуктов сочетания.** В рамках данного исследования планировалось не только расширить спектр известных металлопромотируемых реакций сочетания нитрилов с нуклеофилами, но и более детально изучить механизм образования 1,2,4-оксадиазолов, а также сравнить реакционную способность амидоксимов и кетоксимов. Помимо этого, мы планировали исследовать возможность дальнейших химических превращений полученных продуктов сочетания, что внесло бы дополнительный вклад в уже имеющиеся знания в координационной и органической химии.

ГЛАВА 2
СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И АМИДОКСИМОВ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(IV). ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

2.1 Введение и цель исследования

Целью настоящего раздела было получение стабилизированных металлом *O*-иминоациламидоксимов, путём взаимодействия амидоксимов с нитрильными комплексами и превращение полученных иминов в 1,2,4-оксадиазолы.

В рамках поставленных целей нами были сформулированы следующие **задачи**: оптимизировать методику получения комплексов платины(IV), содержащих в качестве лигандов *O*-иминоациламидоксимы, из амидоксимов и нитрильных комплексов платины(IV); охарактеризовать все полученные комплексы; декоординировать иминолиганды; по возможности охарактеризовать свободные имины и изучить их дальнейшие превращения, в том числе, в 1,2,4-оксадиазолы.

2.2 Нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрильным комплексам платины(IV)

В качестве объектов исследования нами были выбраны комплексы *транс*-$[PtCl_4(EtCN)_2]$ **1**, *транс*-$[PtCl_4(PhCN)_2]$ **2**, *транс*-$[PtCl_4(Me_2NCN)_2]$ **3** и амидоксимы $MeC(NH_2)$=NOH **4**, $PhCH_2C(NH_2)$=NOH **5**, $PhC(NH_2)$=NOH **6** (**Рисунок 1**).

Реакция амидоксимов **4**–**6** с комплексами **1**–**3** протекает быстро (менее чем за 10 мин) при комнатной температуре при соотношении реагентов 1:1 и 2:1 с образованием иминокомплексов **7**–**17** (**схема 18**). Соединения **1** и **2** реагируют с 1 экв амидоксимов **5** и **6** (во всех возможных комбинациях) с образованием продуктов моносочетания **7**–**10** (**схема 18**, ***а***) с препаративными выходами 81–95% после очистки с помощью колоночной хроматографии. Комплекс **9** и несколько неидентифицированных побочных продуктов имели близкие времена удерживания, его не удалось получить в чистом виде, поэтому он был охарактеризован в смеси с данными продуктами.

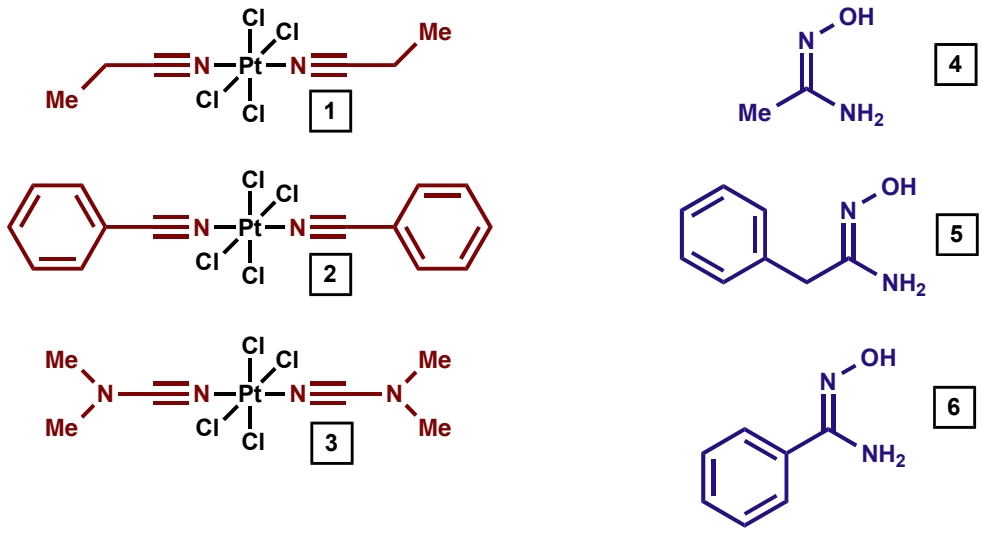
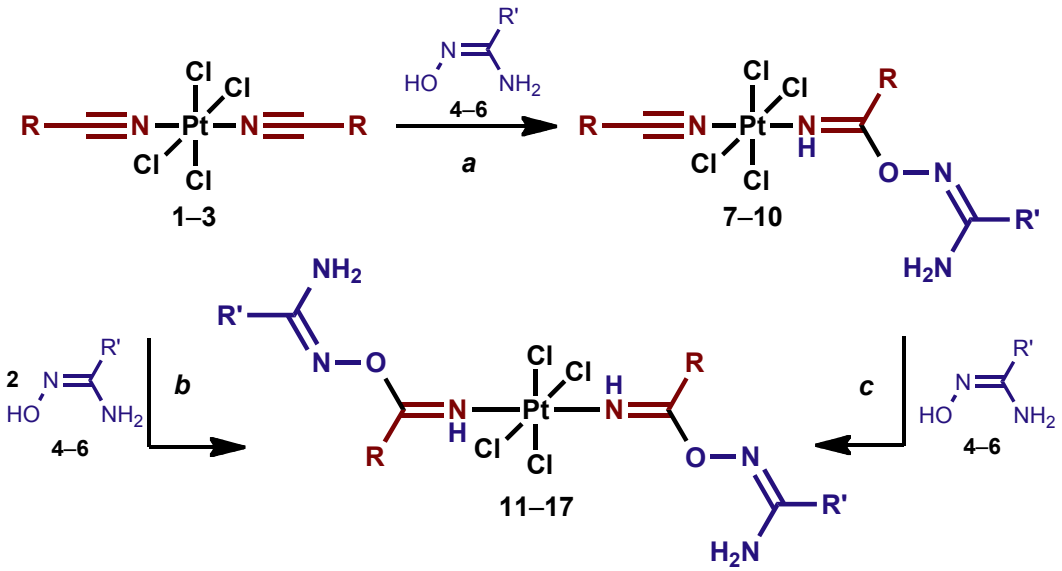


Рисунок 1. Выбранные объекты исследования.



№ соединения	R	R'	Выход (%)
7	Et	CH_2Ph	81
8	Et	Ph	95
9	NMe_2	CH_2Ph	100 (ЯМР)
10	NMe_2	Ph	85
11	Et	Me	81
12	Et	CH_2Ph	91
13	Et	Ph	84
14	Ph	Ph	72
15	NMe_2	Me	79
16	NMe_2	CH_2Ph	80
17	NMe_2	Ph	85

Схема 18. Синтетические превращения комплексов платины(IV).

Соединения *транс*-[$PtCl_4$(RCN){H*N*=C(R)ONC(Me)NH_2}] (R = Et, NMe_2), полученные путём взаимодействия комплексов **1** и **3** с 1 экв амидоксима **4**, разлагаются на силикагеле и не могут быть очищены с помощью колоночной хроматографии. Несмотря на это, образование данных комплексов было подтверждено данными электроспрей-масс-спектрометрии высокого разрешения (ЭСИ-МС-ВР): для соединения с R = Et обнаружены сигналы 484.004 $[M - Cl]^+$ (вычислено 484.011) и 466.935 $[M - EtCN + H]^+$ (вычислено 466.943), для соединения с R = NMe_2 обнаружен сигнал 514.026 $[M - Cl]^+$ (вычислено 514.032).

Продукты моносочетания бензонитрильного комплекса **2** с амидоксимами **4**–**6** детектированы не были вследствие крайне низкой растворимости исходного комплекса в большинстве органических растворителей. Например, прибавление в течение 6 ч раствора амидоксима **6** в нитрометане к интенсивно перемешиваемой суспензии комплекса **2** в нитрометане в соотношении 1:1 приводило к образованию продукта биссочетания **14** и исходного комплекса **2** в соотношении ~1:1.

При взаимодействии комплексов **7**–**10** с дополнительным эквивалентом соответствующего амидоксима были получены соответствующие продукты биссочетания **12**, **13**, **16** и **17** (**схема 18**, ***c***). Другим методом получения продуктов биссочетания является реакция комплексов **1**–**3** с 2 экв амидоксимов **4**–**6**. Менее чем за 10 мин при комнатной температуре образуются продукты реакции с препаративными выходами 72–91% после колоночной хроматографии (**схема 18**, ***b***). Реакция бензонитрильного комплекса **2** с алифатическими амидоксимами **4**, **6** в наиболее часто используемых органических растворителях (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, Me_2CO, $MeNO_2$, MeOH и EtOH), даже при интенсивном перемешивании и ультразвуковом диспергировании суспензии, приводит к смеси неидентифицированных продуктов. В ЭСИ-МС-ВР спектрах продукта сочетания обнаружено не было, и в реакционной смеси был зафиксирован бензонитрил.

Взаимодействия между амидоксимами **4**–**6** и свободными нитрилами EtCN, PhCN и Me_2NCN в CD_2Cl_2 и $(CD_3)_2SO$ при комнатной температуре не наблюдается даже по истечении 7 д. Данные опыты подтверждают, что нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрилам является процессом, промотируемым платиной(IV).

Итак, реакция сочетания амидоксимов с нитрильными комплексами платины(IV) протекает в гомогенных условиях менее чем за 10 мин при комнатной температуре, в то время как сочетание кетоксимов с подобными комплексами протекает за 10 мин лишь при 55–60 ºC [16]. Мы связываем данные различия в скорости реакции с +*M*-эффектом группы NH_2, приводящим к увеличению нуклеофильности оксимной группы =NOH.

2.3 Характеризация моно- и бис-*O*-иминоацилаидоксимных комплексов платины(IV)

Все полученные иминокомплексы платины(IV) были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, который включал в себя

- инфракрасную спектроскопию в области 4000–400 $см^{-1}$ (ИК);
- спектроскопию ЯМР ^{1}H и ^{13}C с развязкой от протонов (ЯМР ^{1}H и ЯМР $^{13}C\{H\}$, соответственно);
- масс-спектрометрию высокого разрешения с электроспрей-ионизацией (ЭСИ-МС-ВР);
- элементный анализ (ЭА);
- тонкослойную хроматографию (ТСХ);
- монокристальный рентгеноструктурный анализ (РСА) (для некоторых образцов);
- измерение температуры разложения в твёрдой фазе.

В зависимости от природы нитрила, входящего в состав исходного комплекса платины(IV), образующиеся в реакции координированные имины существуют в разных конфигурациях относительно иминогруппы (**рисунок 2**). Продукты сочетания амидоксимов с комплексами **1** и **2**, содержащими в своём составе *обычные* (алкил- и арилкарбонитрилы) нитрилы (**7**, **8**, **11**–**14**), имеют *E*-конфигурацию относительно иминогруппы, в то время как диметилцианамидные производные **9**, **10**, **15**–**17** имеют *Z*-конфигурацию. Различие в конфигурациях продуктов было подтверждено с помощью методов ЯМР ^{1}H, ИК и РСА.

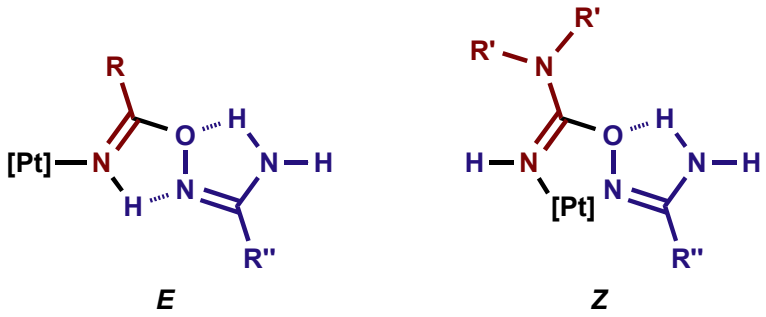


Рисунок 2. Различные конфигурации лигандов в иминокомплексах **7**–**17**.

В ИК спектрах соединений **9**, **10** и **15**–**17** координированные к платине(IV) имины содержат полосы средней и высокой интенсивности в области 3362–3329 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связей $N_{имин}$–H. В то же время соединения **7**, **8**, **11**–**14** имеют соответствующие полосы в области 3268–3210 $см^{-1}$ (**таблица 1**). Такая разница в положении данных полос объясняется существованием лигандов в разных конфигурациях: когда лиганд находится в *E*-конфигурации, атом водорода иминогруппы вовлечён в

образование водородной связи с оксимным атомом азота (**рисунок 2**), что выражается в смещении частоты колебаний на ~100 $см^{-1}$ в направлении более низких частот; в лигандах, находящихся в *Z*-конфигурации, подобной водородной связи нет. Помимо этого, рассматриваемые полосы в ИК спектрах *E*-изомеров уширены, что также свидетельствует о наличии водородных связей [87].

№	ИК	ЯМР ^{1}H	
	ν($N_{имин}$–H)	δ($N_{имин}$–H)	Растворитель
7(*E*)	3253(ушир)	8.78	$CDCl_3$
8(*E*)	3245(ушир)	8.87	$CDCl_3$
9(*Z*)	3336	4.84	$CDCl_3$
10(*Z*)	3362	4.88	$CDCl_3$
11(*E*)	3268(ушир)	8.74	$(CD_3)_2CO$
12(*E*)	3247(ушир)	8.55	$(CD_3)_2SO$
13(*E*)	3239(ушир)	8.67	$(CD_3)_2SO$
14(*E*)	3210(ушир)	9.72	$(CD_3)_2CO$
15(*Z*)	3360	5.30	$(CD_3)_2SO$
16(*Z*)	3334	5.02	$(CD_3)_2CO$
17(*Z*)	3329	5.13	$(CD_3)_2CO$

Таблица 1. Валентные колебания $N_{имин}$–H в ИК спектрах и химические сдвиги $N_{имин}$–*H* в спектрах ЯМР ^{1}H соединений **7**–**17**.

ИК спектры соединений **7**–**17** содержат в себе одну или две полосы валентных колебаний C=N в диапазоне 1661–1598 $см^{-1}$, характерных для иминоацилированных оксимов [16, 24, 49]. В спектрах соединений **11**–**17** не было обнаружено полос, характерных для связей C≡N координированных к платине(IV) нитрилов (**рисунок 3**), в то время как спектрах продуктов моносочетания **7**–**10** были обнаружены полосы средней интенсивности в области 2340–2305 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний C≡N–Pt^{IV} (**рисунок 4**) [87].

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **11**–**17** был обнаружен один набор сигналов иминолигандов, а в спектрах соединений **7**–**10** наблюдалось по два набора сигналов в соотношении 1:1, соответствующих нитрилу и иминолиганду. Характерной чертой спектров ЯМР ^{1}H комплексов **7**–**17** является наличие двух уширенных пиков в слабом поле с соотношением относительных интегральных интенсивностей 1:2, соответствующих протонам иминогруппы и амидной группы. Несмотря на то, что спектры были сняты в различных растворителях [$CDCl_3$, $(CD_3)_2CO$ и $(CD_3)_2SO$], в них прослеживается одна общая черта: в спектрах **9**, **10**, **15**–**17** сигнал атома водорода иминогруппы смещён на ~2.5–4.0 м.д.

относительно соответствующего сигнала атома водорода N*H* в алкил- и арилкарбонитрильных производных **7**, **8**, **11**–**14** (**таблица 1**).

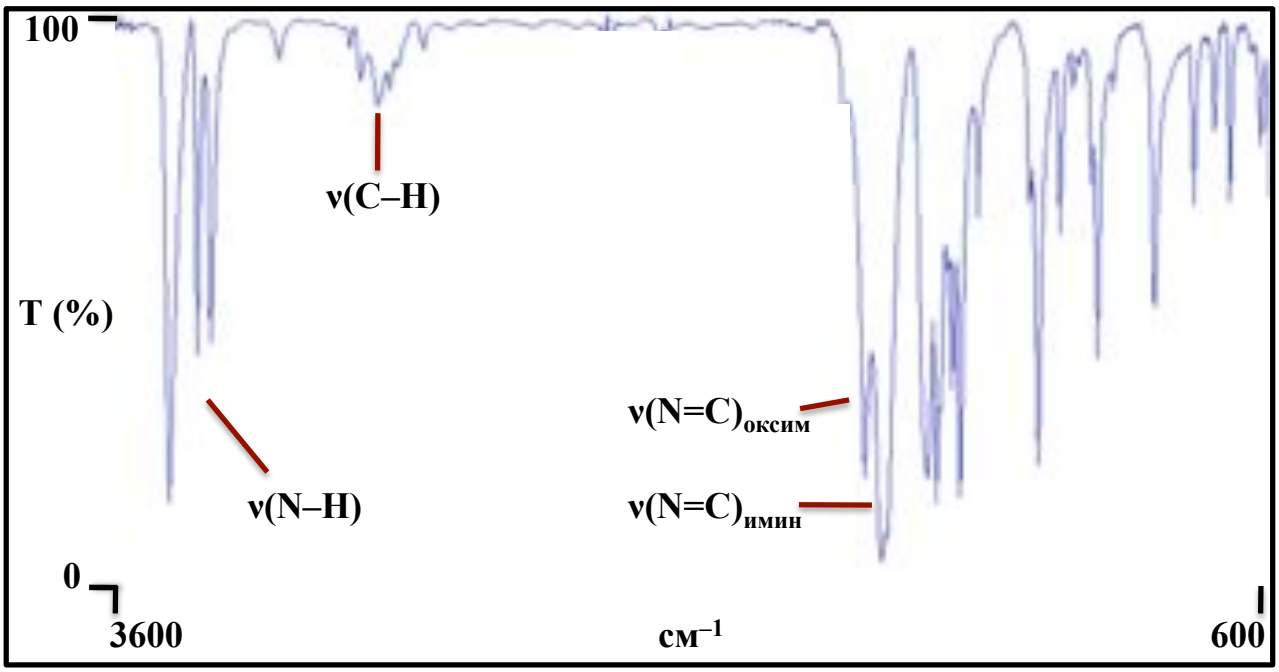


Рисунок 3. ИК спектр комплекса **15**.

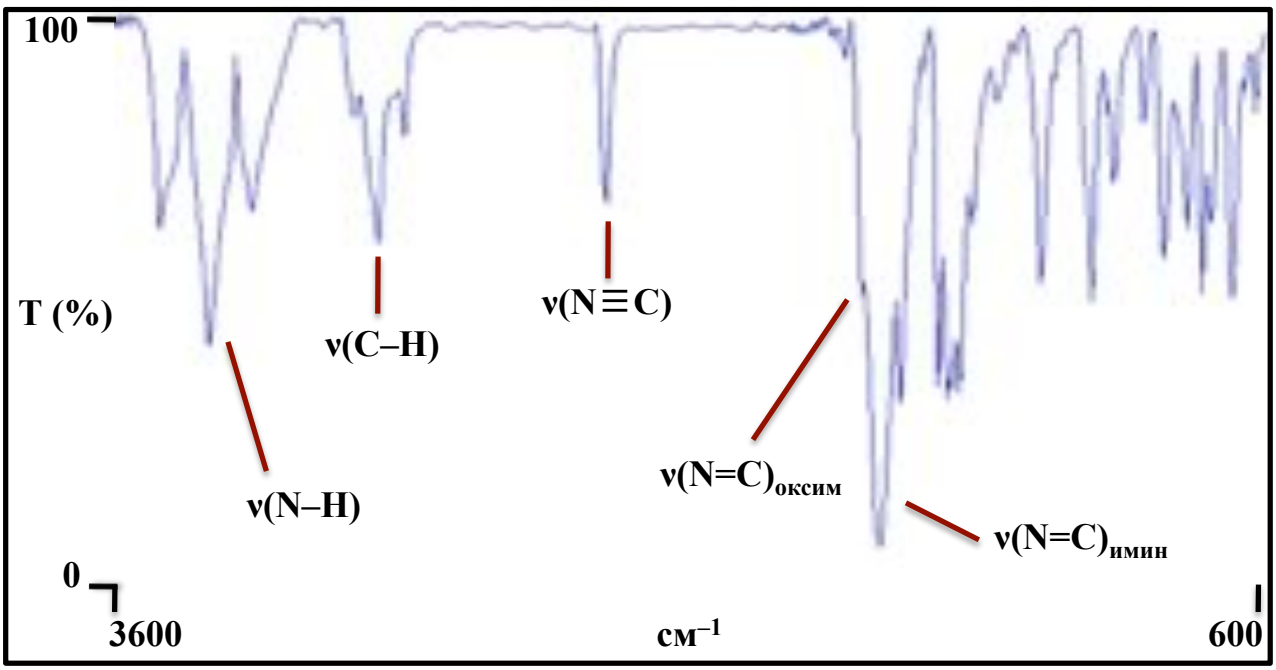


Рисунок 4. ИК спектр комплекса **8**.

Данное различие в химических сдвигах свидетельствует о различной конфигурации иминолигандов в получаемых комплексах. В *E*-изомерах атом водорода иминогруппы участвует в образовании водородной связи, и его сигнал в спектрах ЯМР ^{1}H смещается в

слабопольную область относительно подобного сигнала в *Z*-изомерах, не имеющих данной водородной связи [16, 21, 24, 25, 27].

В положительном режиме ЭСИ-МС-ВР для соединений **7**–**17** оказались характеристичными пики псевдомолекулярных ионов $[M + H]^+$, $[M + Na]^+$ и $[M + K]^+$. Помимо этого, в спектрах также наблюдались пики фрагментных ионов $[M – Cl]^+$, $[M – 2Cl – H]^+$ и $[M – 3Cl – 2H]^+$, данный тип фрагментации характеристичен для хлоридных комплексов платины(IV) [88]. Результаты элементного анализа для всех полученных комплексов согласуются с расчётными данными для предполагаемых структур.

Молекулярные структуры соединений **8**, **11** и **13**–**17** установлены с помощью метода РСА. Координационный полиэдр комплексов имеет типичную октаэдрическую геометрию с двумя иминолигандами, находящимися в *транс*-положении. Все углы вокруг металлоцентра близки к 90º. Расстояния Pt–Cl, находящиеся в диапазоне 2.3102(9)–2.3240(13) Å, являются характеристичными для связей Pt^{IV}–Cl [16, 21, 24, 89], а длины связей Pt–N – характеристичными для связей $Pt–N_{имин}$ [16, 21, 24, 81]. Все связи C(1)–N(1) являются типичными двойными связями, их длины находятся в диапазоне 1.277(5)–1.310(4) Å [16, 21, 24, 90]. Связи C–N в оксимной части молекулы имеют двойной характер [1.292(4)–1.305(2) Å] [16, 21, 24, 90], в то время как связи C–O [1.331(8)–1.341(2) Å] и связи O–N [1.4658(18)–1.496(7) Å] являются типичными одинарными связями [90]. Группы NH_2 и NMe_2 (в комплексах **15**, **16**•½H_2O, **17**•2Me_2CO и **17**•2$CHCl_3$) имеют амидный характер, что подтверждается при анализе длин соответствующих связей C–N: 1.335(7)–1.361(8) Å для связей C–NH_2 и 1.325(8)–1.336(6) Å для связей C–NMe_2 [90]. В **8**, **11**, **13**•2Me_2CO и **14** иминоацилированный оксим находится в *E*-конфигурации (**рисунок 5**), в которой наблюдается водородная связь между атомом водорода иминогруппы и оксимным атомом азота (соответствующие расстояния N•••N лежат в диапазоне 2.542(3)–2.574(2) Å, а углы N–H•••N – 110.9–117.7º). Подобные водородные связи ранее наблюдались для монодентатно координированных иминоацилированных оксимов [16, 21, 24, 25, 49]. Другая внутримолекулярная водородная связь наблюдается между атомом водорода амидной группы и оксимным атомом кислорода [N•••O 2.510–2.553 Å, угол N–H•••O 94.92–107.31º]. Напротив, в структурах **15**, **16**•½H_2O, **17**•2Me_2CO и **17**•2$CHCl_3$ лиганды находятся в *Z*-форме (**рисунок 6**), и для них наблюдается лишь одна внутримолекулярная водородная связь – между атомом водорода амидной группы и атомом кислорода оксимной группы [N•••O 2.494–2.530 Å, угол N–H•••O 91.65–116.10º].

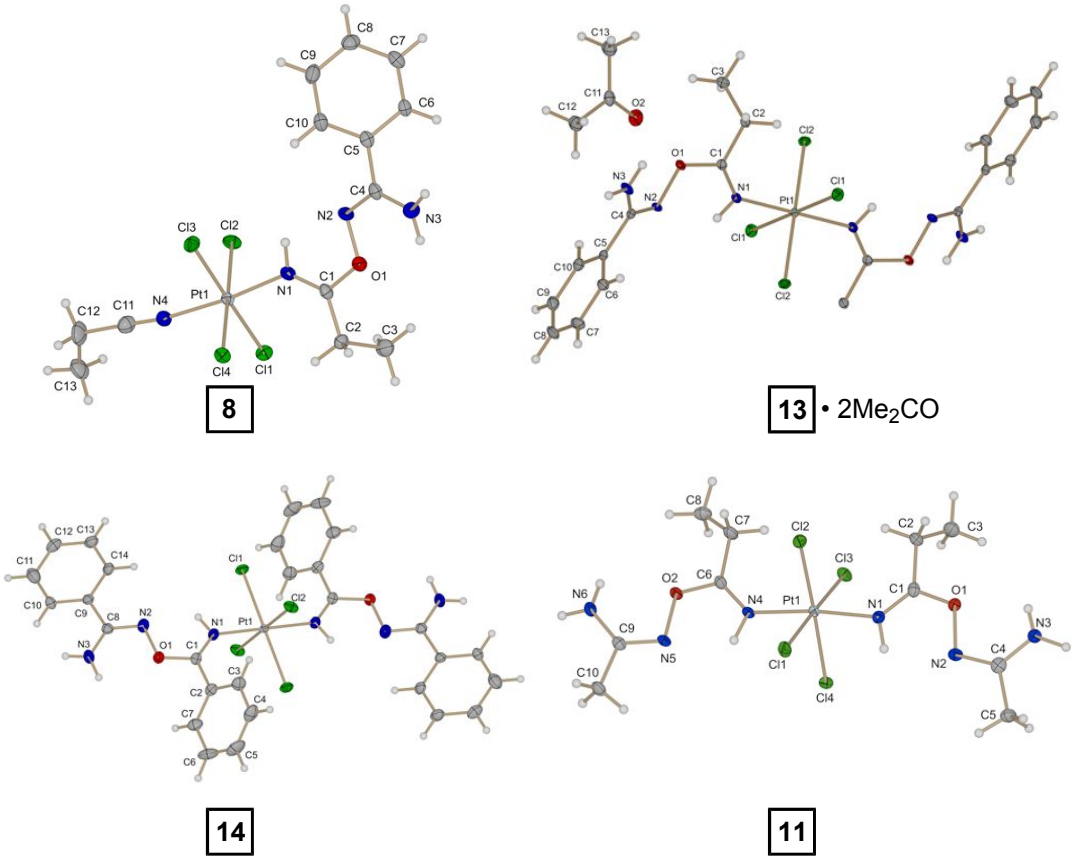


Рисунок 5. Молекулярные структуры соединений **8**, **11**, **13** и **14**. Иминолиганды имеют *E*-конфигурацию.

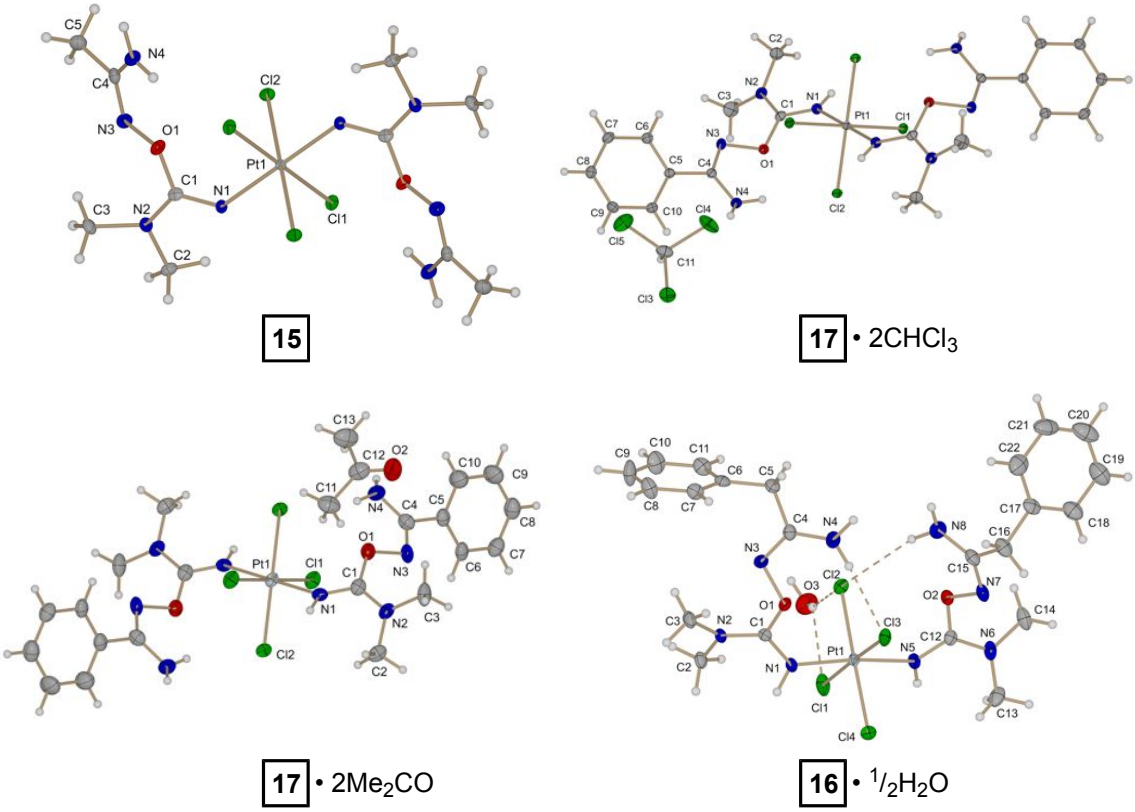


Рисунок 6. Молекулярные структуры соединений **15**–**17**. Иминолиганды имеют *Z*-конфигурацию.

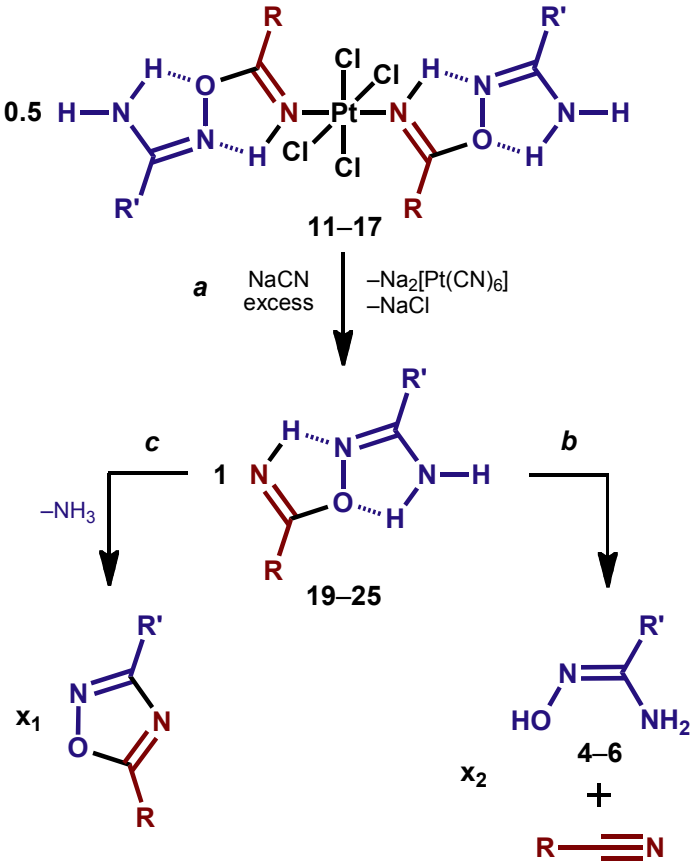
2.4 Декоординация *O*-иминоациламидоксимов из бис-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(IV) и мониторинг их дальнейших превращений

Промотируемая платиной(IV) реакция сочетания нитрилов с амидоксимами позволяет получить стабилизированные монодентатно координированные имины $HN=C(R)ON=C(NH_2)R'$ в мягких условиях. Для изучения их превращений в свободном состоянии необходимо было их декоординировать. Для их высвобождения из состава комплекса нами были использованы разные способы, которые описаны ниже.

Несмотря на значительную кинетическую инертность комплексов платины(IV), известно несколько методов замещения монодентатно координированных иминов [91-93] и гетероциклов с фрагментом C=N [94] при данном металлоцентре, основанных на реакции комплексов с избытком пиридина [93, 94] и дифосфинов [91, 92]. Нами было обнаружено, что в соединениях **7**–**17** ранее неизвестные иминолиганды настолько прочно удерживаются металлоцентром, что их декоординация не происходит даже в растворе пиридина при 85 ºC в течение суток. Несмотря на это, ранее сообщалось, что для декоординации хелатных фосфинов и гетероциклов в комплексах платины(II) с успехом были применены цианиды щелочных металлов [95-97]. В дополнение к этому, цианиды не имеют сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H, что благоприятствовало бы мониторингу превращений свободных иминов. В соответствии с этим, нам удалось декоординировать имины **19**–**25** из комплексов платины(IV) **11**–**17** путём воздействия на растворы комплексов в $(CD_3)_2SO$ 6-кратным избытком NaCN [95, 96]. Декоординация лигандов происходила в течение нескольких секунд при комнатной температуре с образованием свободных *O*-иминоацилированных амидоксимов **19**–**25** (**схема 19**, ***a***).

Мониторинг превращений полученных иминов осуществлён с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C. Было установлено, что имины **19**–**22** претерпевают превращения по двум направлениям: циклизация в соответствующий 1,2,4-оксадиазол и распад на исходные нитрил и амидоксим (**схема 19**, ***b*** и ***c***). Образование оксадиазолов было подтверждено сравнением спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C реакционных смесей со спектрами гетероциклов, полученных встречным синтезом [98].

Нами также было обнаружено, что добавление уксусной кислоты (2 мол%) сразу после декоординации имина не влияет на дальнейшие превращения иминов. В то же время добавление стехиометрического количества более сильной пикриновой кислоты существенно ускоряет разложение иминов и делает их превращения значительно менее селективными. Помимо этого, добавление 1 мол% $ZnCl_2$ способствует почти количественному распаду иминов на исходные нитрил и амидоксим.



№ соединения	R	R'	x_1	x_2
19	Et	Me	0.12	0.88
20	Et	CH_2Ph	0.23	0.77
21	Et	Ph	0.32	0.68
22	Ph	Ph	0.19	0.81
23	NMe_2	Me	<0.03	~0.04
24	NMe_2	CH_2Ph	<0.03	~0.04
25	NMe_2	Ph	<0.03	~0.04

Схема 19. Декоординация *O*-иминоациламидоксимов и их дальнейшие превращения. Нумерация соединений и выходы конечных продуктов приведены в таблице.

Данные ЯМР ^{1}H показывают, что соединения **23**–**25** после декоординации с периодом полураспада ~7 мин претерпевают крайне неселективный распад. В полученной смеси в следовых количествах были детектированы исходные амидоксимы и диметилцианамид, а также соответствующие 5-диметиламино-1,2,4-оксадиазолы. Основным компонентом образующихся смесей являлась диметилмочевина (35, 32 и 30% относительно исходного количества иминов **23**–**25** соответственно). Остальные продукты идентифицированы не были.

При анализе полученных экспериментальных данных по распаду пропионитрильных производных **19**–**21** можно сделать вывод о том, что выход 1,2,4-оксадиазола тем больше, чем

более сильными акцепторными свойствами обладает заместитель R' при карбамидоксимной группе. Сопоставление же данных о выходе оксадиазолов при распаде соединений **21** и **22** показывает, что увеличение акцепторных свойств заместителя R при карбиминогруппе уменьшает выход гетероцикла.

2.5 Характеризация *O*-иминоациламидоксимов

Все полученные имины были охарактеризованы в растворе $(CD_3)_2SO$ с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (**рисунок 7**). В спектрах соединений **19–22** сигнал атома водорода иминогруппы находится в слабом поле (8.41–7.57 м.д.), в то время как в спектрах иминов **23–25** сигнал соответствующего атома расположен в средней области спектра (7.02–5.86 м.д.). Сигналы атомов водорода амидной группы в зависимости от структуры исследуемого вещества представлены в спектрах либо одним уширенным синглетом (**19–22**, **25**), либо двумя отдельными уширенными синглетами (**23** и **24**).

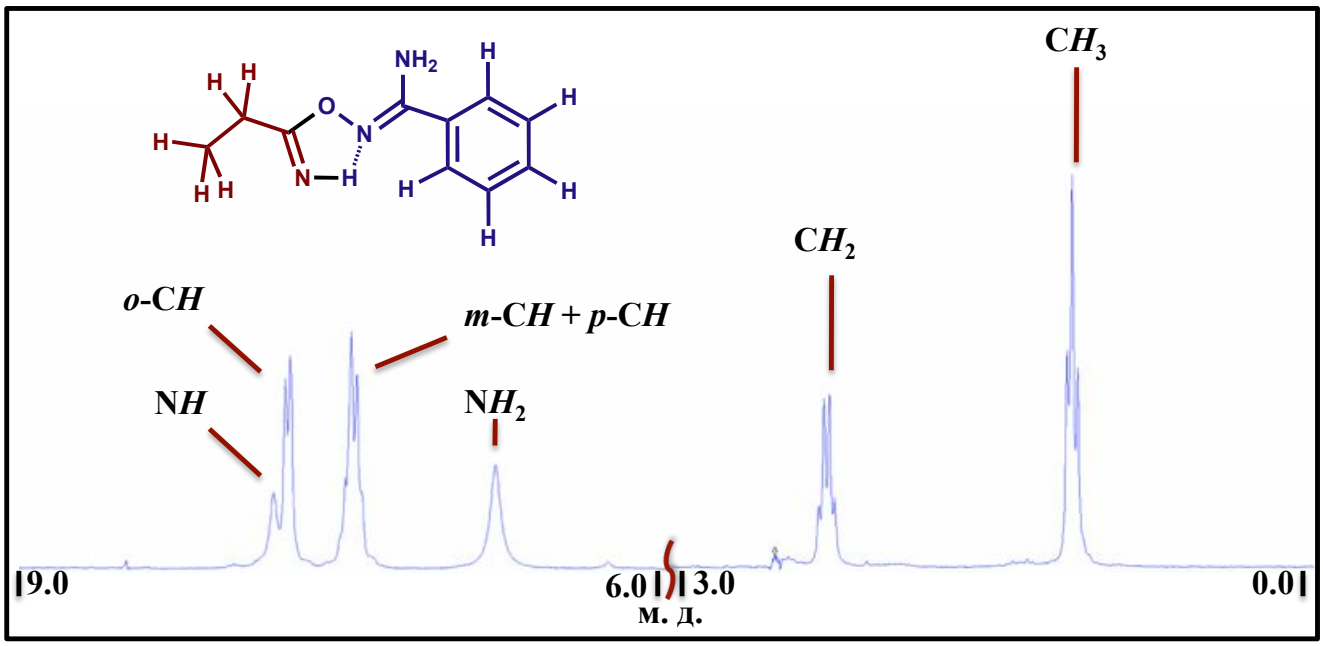


Рисунок 7. Спектр ЯМР ^1H вещества **21**.

Имины **23–25** были охарактеризованы только с помощью ЯМР ^1H из-за короткого времени существования, в то время как соединения **19–22** были дополнительно охарактеризованы с помощью ЯМР $^{13}C\{H\}$ (**рисунок 8**).

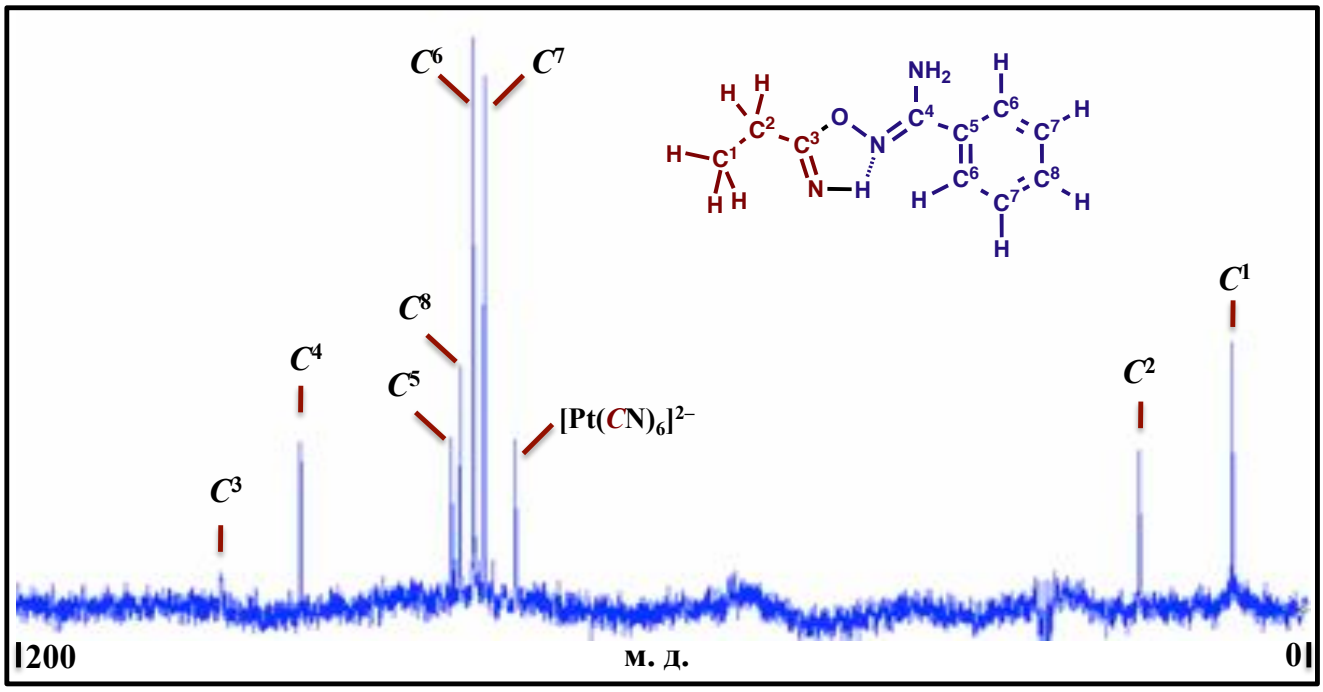


Рисунок 8. Спектр ЯМР $^{13}C\{H\}$ вещества **21**.

Приблизительный период полураспада веществ **19**–**25** был установлен на основании ряда спектров ЯМР ^{1}H, снятых для каждого вещества через равные промежутки времени (для **19**–**22** через каждые 12 ч; для **23**–**25** с интервалом 60 с).

2.6 Предполагаемый механизм образования 1,2,4-оксадиазолов

Основываясь на экспериментальных и литературных данных, мы предполагаем, что реакция образования 1,2,4-оксадиазолов из нитрилов и амидоксимов состоит из двух этапов (**схема 20**). Первым этапом является *обратимое* нуклеофильное присоединение амидоксима к нитрилу, в результате которого в растворе образуется равновесная концентрация *O*-иминоациламидокима **D** (для некатализируемой реакции) или **C** (для катализируемой металлом реакции). Концентрация **D** очень мала в том случае, если заместитель в исходном нитриле является электронодонорным, однако она возрастает при увеличении электроноакцепторных свойств рассматриваемого заместителя.

В катализируемом процессе положение равновесия ***c*** между интермедиатами **D** и **C** существенно зависит от природы металлоцентра. При катализе платиной(IV) оно почти полностью смещено в сторону **C**, при катализе цинком(II) равновесная концентрация **D** выше. Тем не менее цинк(II) катализирует рассматриваемую реакцию путём ускорения сочетания амидоксима с нитрилом.

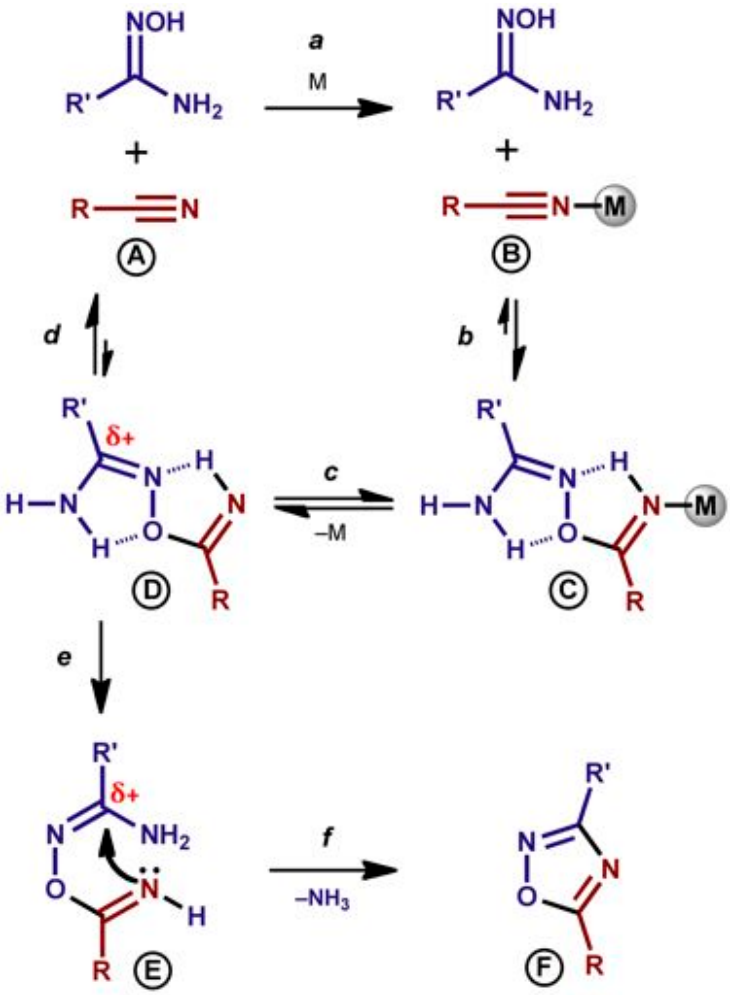


Схема 20. Предполагаемый механизм образования 1,2,4-оксадиазолов из нитрилов и амидоксимов.

На втором этапе интермедиат **D** вступает в реакцию внутримолекулярного нуклеофильного замещения с образованием 3,5-дизамещённого 1,2,4-оксадиазола **F**. Данная стадия не требует наличия в реакционной смеси катиона металла. Реакция циклизации ускоряется акцепторными заместителями при карбамидоксимной группе и донорными заместителями при карбиминовой группе, что хорошо согласуется с предположением о том, что циклизация протекает за счёт нуклеофильной атаки иминогруппы по атому углерода карбамидоксимной группы с отщеплением аммиака (**E**). Полученные данные также согласуются с более ранними исследованиями, проводимыми с амидоксимами, обогащёнными изотопом ^{15}N в амидной группе; было установлено, что изотопная метка по окончании реакции содержится в выделившимся аммиаке [30].

2.7 Заключение

В рамках данной части работы нами было исследовано сочетание амидоксимов с нитрилами, координированными к платине(IV), и оптимизирована методика получения *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(IV). Было обнаружено, что в зависимости от природы нитрила образующиеся иминолиганды существуют в различных конфигурациях: производные алкил- и арилкарбонитрилов – в *E*-конфигурации, производные диалкилцианамидов – в *Z*-конфигурации. Эту разницу в конфигурациях можно объяснить стерическими эффектами заместителей, препятствующих нахождению стерически затруднённой группы $PtCl_4$ и диметиламиногруппы в *цис*-положении друг к другу.

Образующиеся имины настолько прочно связаны с металлоцентром, что их не удаётся декоординировать даже в растворе пиридина при 85 ºС в течение суток. Тем не менее они с успехом могут быть получены в свободном виде в мягких условиях воздействием на полученные комплексы избытком цианида натрия.

Были синтезированы ранее неизвестные *O*-иминоациламидоксимы с донорными заместителями и обнаружено, что в зависимости от природы заместителя при атоме кислорода данные имины претерпевают превращения разными путями. Производные алкил- и арилкарбонитрилов в течение нескольких дней претерпевают превращения по двум механизмам: циклизуются с образованием 1,2,4-оксадиазолов или распадаются на исходные нитрилы и амидоксимы. Имины, полученные сочетанием амидоксимов с диметилцианамидом, с периодом полураспада ~7 мин претерпевают неселективный распад, основным продуктом которого является диметилмочевина. Было также установлено, что при распаде *O*-иминоациламидоксимов выход 1,2,4-оксадиазолов зависит от природы заместителей в имине.

ГЛАВА 3
СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И АМИДОКСИМОВ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(II)

3.1 Введение и цель исследования

В предыдущей части работы было обнаружено, что *амидоксимы* являются существенно более реакционноспособными по сравнению с диалкилкетоксимами в реакциях сочетания с нитрилами на платине(IV).

Ранее было опубликовано несколько работ по изучению реакции сочетания оксимов с нитрилами, координированными к платине(II) [14, 15, 19], однако во всех этих работах использовались сравнительно реакционноспособные нитрилы, такие как диалкилцианамиды или нитрилы с электроноакцепторными заместителями.

Целью данной части работы являлось изучение реакции нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрилам, содержащим донорные группы, координированным к платине(II). А именно: исследование ускорения сочетания оксимов с координированными нитрилами путём нуклеофильной активации оксима; изученние ранее проведённых реакций на платине(IV) с применением менее активирующего металлоцентра – платины(II); сравнение относительной реакционной способности координированных к платине(II) нитрилов, содержащих различные типы заместителей; сравнение относительной реакционной способности нитрильных комплексов в различных *транс/цис*-конфигурациях; оценка степени активации оксима амидной группой.

В рамках поставленных целей исследования мы сформулировали для себя следующие конкретные **задачи:** изучить взаимодействие пропионитрильных, бензонитрильных и диалкилцинамидных комплексов платины(II) в различных *транс*/*цис*-конфигурациях с алифатическим и ароматическим амидоксимами; сравнить реакционную способность пропионитрильных, бензонитрильных и диметилцианамидных комплексов платины(II) по отношению к изменению заместителя в нитриле и конфигурации комплекса; оценить степень активации оксима амидной группой по сравнению с метильной группой.

3.2 Нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрильным комплексам платины(II)

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы *транс*-$[PtCl_2(EtCN)_2]$ **26**, *цис*-$[PtCl_2(EtCN)_2]$ **27**, *транс*-$[PtCl_2(PhCN)_2]$ **28**, *цис*-$[PtCl_2(PhCN)_2]$ **29**, *транс*-$[PtCl_2(Me_2NCN)_2]$ **30**, *цис*-$[PtCl_2(Me_2NCN)_2]$ **31** и амидоксимы $MeC(NH_2)$=NOH **4**, $PhC(NH_2)$=NOH **6** (**рисунок 9**).

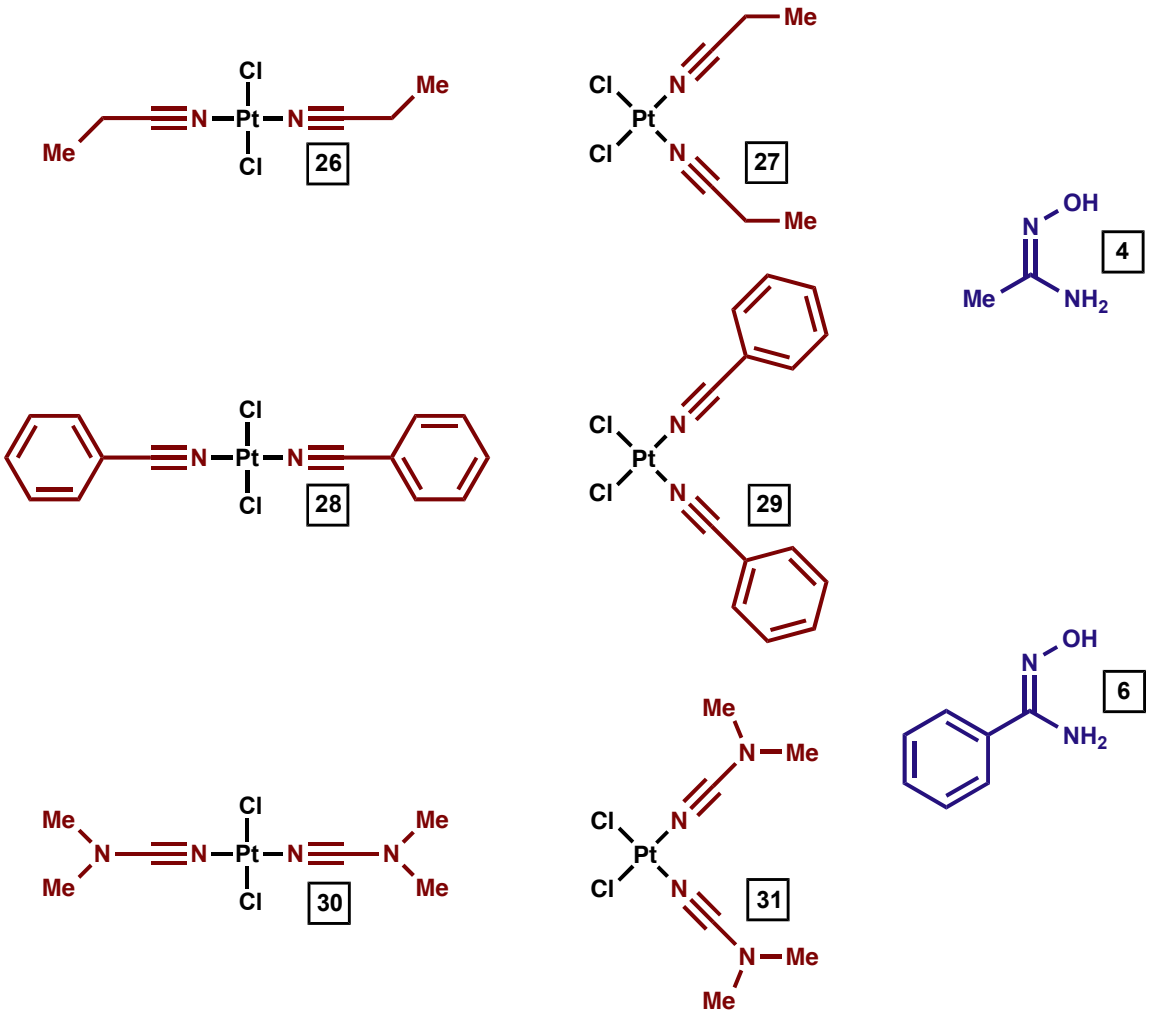


Рисунок 9. Выбранные объекты исследования.

В отличие от платины(IV) платина(II) существенно слабее активирует нитрилы по отношению к нуклеофильному присоединению [53], и на данном металлоцентре удаётся зафиксировать разницу в реакционной способности нитрилов. Направление реакции между комплексами **26–31** и амидоксимами **4**, **6** в значительной степени зависит от *транс*/*цис*-конфигурации исходного комплекса и природы заместителя в нитриле.

Реакции с 1 экв амидоксима. Соединения **26–29**, содержащие координированные *обычные* нитрилы, реагируют с 1 экв амидоксимов **4**, **6** (во всех возможных комбинациях) с образованием комплексов **36–43** с монодентатно координированным иминолигандом с препаративными выходами 55–92% (**схема 21**, ***b***; **схема 22**, ***b***). В свою очередь, диалкилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с 1 экв амидоксимов **4** и **6** с образованием катионных (**32**[Cl] и **33**[Cl]) и нейтральных (**34** и **35**) хелатных комплексов соответственно (**схема 21**, ***a***; **схема 22**, ***a***).

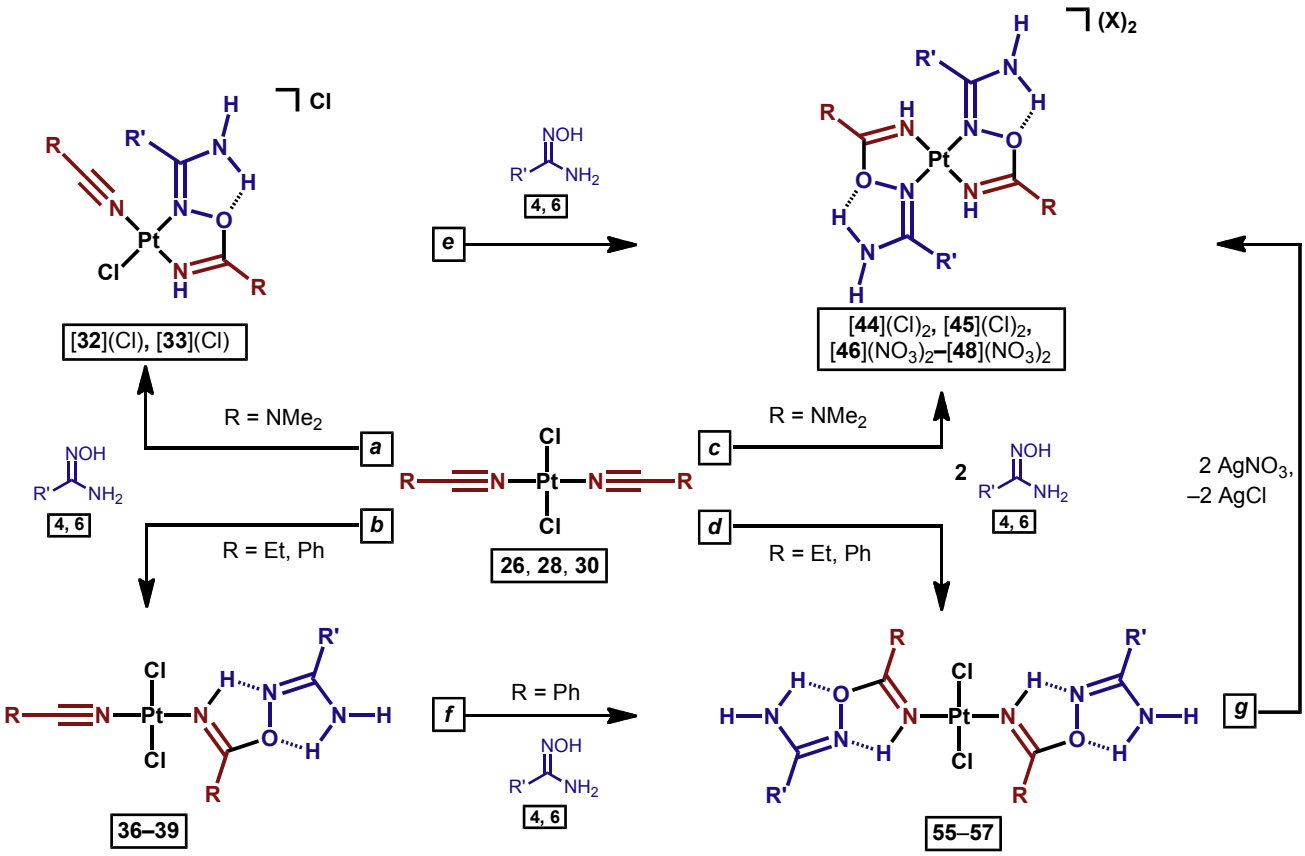


Схема 21. Синтетические превращения *транс*-комплексов **26**, **28**, **30**.

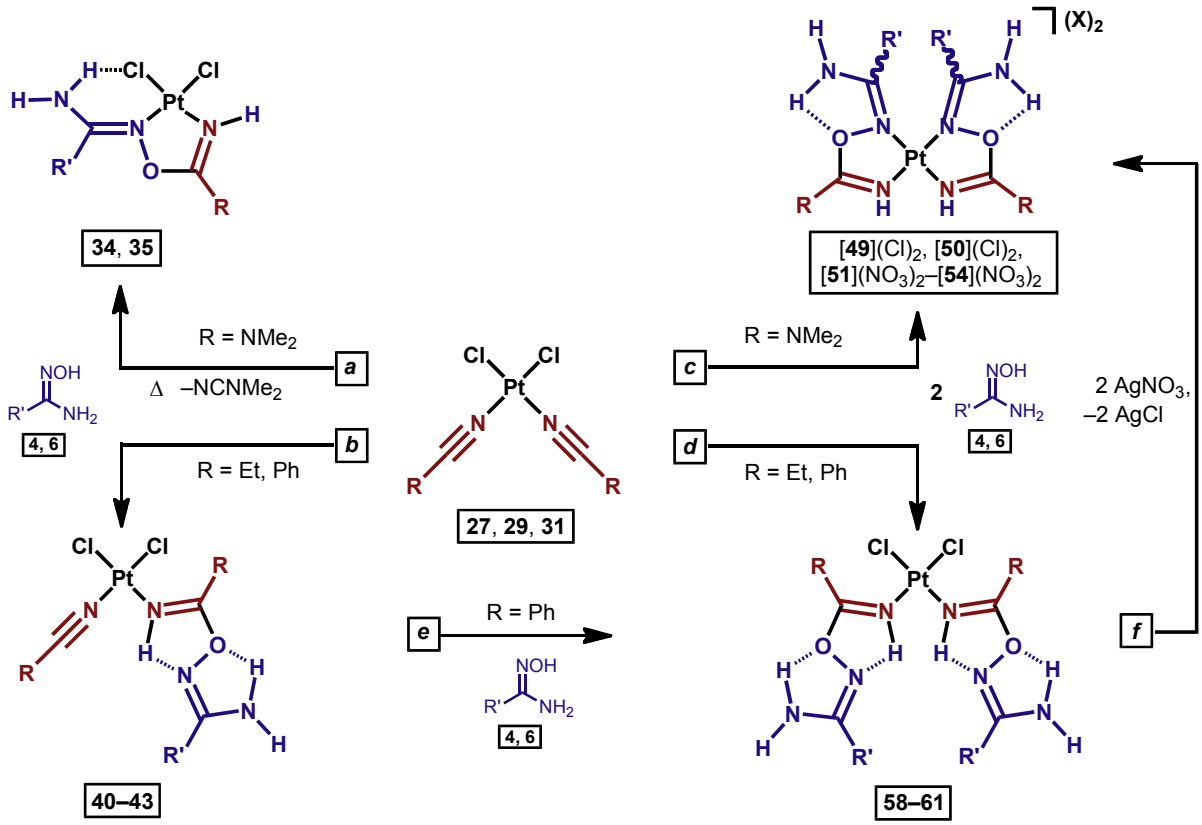


Схема 22. Синтетические превращения *цис*-комплексов **27**, **29**, **31**.

Реакции с 2 экв амидоксима. Комплексы [**32**](Cl), [**33**](Cl) и **38–43**, полученные путём моносочетания, были превращены в соответствующие продукты биссочетания [**44**]$(Cl)_2$, [**45**]$(Cl)_2$ (**схема 21**, ***e***) и **56–61** (**схема 21**, ***f***; **схема 22**, ***e***) путём реакции с 1 экв соответствующего амидоксима. Альтернативно продукты биссочетания [**44**]$(Cl)_2$, [**45**]$(Cl)_2$, **56** и **57** (**схема 21**, ***c*** и ***d***), [**49**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$ и **58–61** (**схема 22**, ***c*** и ***d***) были получены реакцией исходных нитрильных комплексов **26–31** с 2 экв амидоксимов **4** и **6** в растворе $MeNO_2$ за 10–100 ч при комнатной температуре с препаративными выходами 62–87%.

Направление реакции пропионитрильных комплексов **26** и **27** с амидоксимами **4** и **6** зависит от *транс*/*цис*-конфигурации исходных комплексов. Реакция между *транс*-пропионитрильным комплексом **26** с 2 экв амидоксимов **4** и **6** в нитрометане при комнатной температуре протекает в течение 2 сут и приводит к образованию смеси большого количества неидентифицированных продуктов. Несмотря на это, нам удалось выделить кристаллы продукта биссочетания *транс*-$[PtCl_2\{HN=C(Et)ON=C(NH_2)Ph\}_2]$•2MeOH **55** путём реакции *транс*-$[PtCl_2(EtCN)\{HN=C(Et)ON=C(NH_2)Ph\}]$ **37** с 1 экв бензамидоксима **6** за 2 сут в метаноле при комнатной температуре с препаративным выходом 33% (остальные продукты реакции остаются в растворе). Аналогичная реакция с ацетамидоксимом **4** в таких же условиях приводит к образованию смеси продуктов, осадок не выпадает.

Цис-пропионитрильный комплекс **27** реагирует с 2 экв амидоксимов **4** и **6** в течение 2 сут в $MeNO_2$ при комнатной температуре с образованием продуктов биссочетания **58**, **59** с хорошими выходами (66 и 69% соответственно) (**схема 22**, ***d***).

Бензонитрильные комплексы **28** и **29** вступают в реакцию с 2 экв амидоксимов **4** и **6** в течение 1 сут в $MeNO_2$ при комнатной температуре с образованием продуктов биссочетания **56**, **57** и **60**, **61** (**схема 21**, ***d***; **схема 22**, ***ð*** соответственно).

Диметилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с 2 экв амидоксимов **4** и **6** с образованием изомерных бисхелатных комплексов [**44**]$(Cl)_2$, [**45**]$(Cl)_2$, [**49**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$ (**схема 21**, ***c***; **схема 22**, ***c***). *транс*-Комплекс **30** образует комплексы [**44**]$(Cl)_2$ и [**45**]$(Cl)_2$ за 10 ч в $MeNO_2$ при комнатной температуре с препаративными выходами 73 и 82% соответственно. Соответствующие продукты моносочетания [**32**](Cl) и [**33**](Cl) образовывались за 10 мин. Реакция *цис*-комплекса **31** с амидоксимами в таких же условиях приводит к смеси большого количества неидентифицированных продуктов. Бисхелатные комплексы [**49**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$ были получены более селективно с препаративными выходами 62 и 75% соответственно при –8 ºC за 100 ч в $MeNO_2$.

3.3 Хелатирование *O*-иминоациламидоксимов за счёт принудительной декоординации хлорид-аниона

Нами было обнаружено, что продукты биссочетания **56–61** пропионитрильных и бензонитрильных комплексов **26–29** не претерпевают превращения в соответствующие бисхелатные комплексы [**47**]$(Cl)_2$, [**48**]$(Cl)_2$ и [**51**]$(Cl)_2$–[**54**]$(Cl)_2$ в растворе $MeNO_2$ даже при 100 ºC и в твёрдой фазе при температурах на 5 ºC ниже температур разложения данных комплексов. Тем не менее бисхелатные комплексы [**47**]$(NO_3)_2$ и [**48**]$(NO_3)_2$ и [**51**]$(NO_3)_2$–[**54**]$(NO_3)_2$ были получены реакциями **56**, **57** (**схема 21**, ***g***) и **58–61** (**схема 22**, ***f***), соответственно, с 2 экв $AgNO_3$.

Подобным образом был получен бисхелатный комплекс [**46**]$(NO_3)_2$ из комплекса **55** с количественным выходом. Применение трифлата серебра CF_3SO_3Ag (TfOAg) в данной реакции не рекомендуется вследствие того, что выделение конечного продукта из реакционной смеси сильно затруднено из-за близкой растворимости комплекса [**46**]$(OTf)_2$ и побочных продуктов. Несмотря на это, используя трифлат серебра в данной реакции, нам удалось получить кристаллы комплекса [**46**]$(OTf)_2$, пригодные для РСА, подтвердившего предполагаемую структуру бисхелатного катиона. Реакция комплекса **26** с амидоксимом **4** не приводит к образованию бисхелатного комплекса в растворах MeOH, EtOH и $MeNO_2$ при использовании как нитрита серебра, так и трифлата серебра в температурном диапазоне от –8 до +50 ºC.

3.4 Различие реакционной способности амидоксимов и кетоксимов

В рамках данной части работы мы обнаружили, что нуклеофильное присоединение амидоксимов **4** и **6** к нитрилам, координированным к платине(II), протекает без дополнительной внешней активации не только при комнатной температуре, но даже при –8 ºC (для [**49**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$) с образованием иминоацилированных продуктов с хорошими выходами.

Эти наблюдения подкрепляются нашими экспериментальными данными по оценке сравнительной реакционной способности амидоксимов и кетоксимов. Нами был проведён ЯМР-мониторинг реакций *транс*-пропионитрильного комплекса **26** с бензамидоксимом **6** и ацетофенооксимом PhC(=NOH)Me в $CDCl_3$ (**схема 23**). Комплекс **26** нами был выбран для исследования вследствие того, что среди всех изучаемых в данной главе платиновых соединений в нём присоединение по второму нитрильному лиганду протекает медленнее всего, и реакция может быть осуществлена селективно как моносочетание.

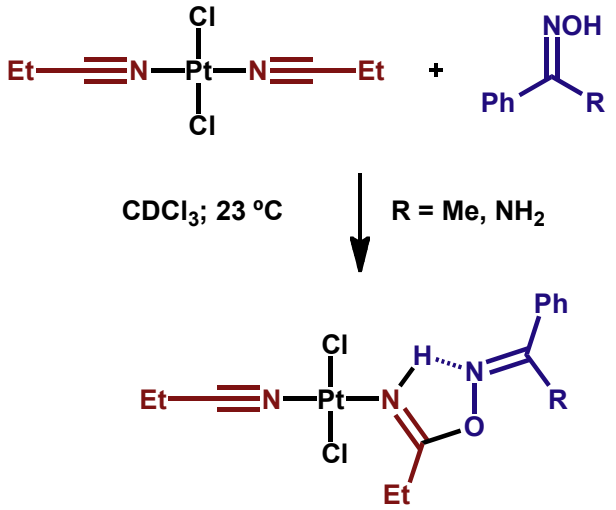


Схема 23. Исследование скорости реакций сочетания оксимов с комплексом **26**.

В результате эксперимента (с допущением того, что сочетание оксима со вторым эквивалентом нитрила не происходит, и побочные реакции отсутствуют) нами были вычислены константы скорости обеих реакций (см. экспериментальную часть, с. 83). Расчёты показали, что константа скорости реакции с кетоксимом равна $(2.57\pm0.10)\cdot10^{-3}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, а реакции с амидоксимом – $(6.70\pm0.33)\cdot10^{-2}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ (при 23 °C). С учётом допущений, сделанных нами в эксперименте, данные результаты стоит считать лишь полуколичественными. Тем не менее данное исследование позволило установить весомую разницу (более чем на порядок) в скоростях нуклеофильного присоединения кетоксимов и амидоксимов. Это наблюдение подтверждает то, что амидоксимы являются более активными нуклеофилами по сравнению с кетоксимами за счёт +*M*-эффекта группы NH_2.

3.5 Различие реакционной способности диалкилцианамидов, арил- и алкилкарбонитрилов

Диметилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с амидоксимами **4** и **6** с образованием хелатных продуктов [**32**](Cl), [**33**](Cl), **34**, **35**, [**44**]$(Cl)_2$, [**45**]$(Cl)_2$, [**49**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$, в то время как комплексы *обычных* нитрилов **26**–**29** реагируют с амидоксимами **4** и **6** с образованием монодентатно координированных иминов **36**–**43** и **55**–**61**. Данное наблюдение можно объяснить, с одной стороны, меньшей энергией активации инверсии связи C=N в диалкилцианамидных производных вследствие сопряжения с группой NMe_2, а с другой стороны, стерическим напряжением в фрагменте *цис*-{Me_2N–C=N–$PtCl_4$}. В предыдущей главе было показано, что производные диметилцианамида и производные *обычных* нитрилов проявляли такое же различие *E*/*Z*-конфигураций *O*-иминоациламидоксимных лигандов.

Несмотря на то что диметилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с 1 и 2 экв амидоксимов за различное количество времени (от 10 мин до 48 ч) при комнатной температуре, они образуют схожие продукты. Нами было обнаружено, что диметилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с амидоксимами **4** и **6** быстрее, чем бензонитрильные комплексы **28** и **29**, которые, в свою очередь, реагируют с амидоксимами быстрее, чем пропионитрильные комплексы **26** и **27**. Полученные данные указывают на то, что реакционная способность нитрильных комплексов платины(II) по отношению к нуклеофильному присоединению амидоксимов уменьшается в ряду лигандов диметилцианамид > бензонитрил > пропионитрил. Схожая относительная реакционная способность ранее уже наблюдалась в реакциях циклоприсоединения ациклических нитронов к нитрильным комплексам платины(II) [95].

3.6 Различие реакционной способности *транс*- и *цис*-комплексов

Наиболее реакционноспособные диметилцианамидные комплексы **30** и **31** реагируют с 1 экв амидоксимов **4** и **6,** и реакция протекает в разных направлениях. В случае *транс*-комплекса **30** реакция протекает как нуклеофильное присоединение амидоксима с последующим внутримолекулярным замещением хлорид-аниона, в то время как *цис*-комплекс **31** реагирует с 1 экв амидоксимов за счёт нуклеофильного присоединения с последующим замещением диметилцианамида. Мы предполагаем, что вытеснение электронейтральной молекулы диметилцианамида из образующегося электронейтрального комплекса энергетически более выгодно, чем отщепление хлорид-аниона от образующегося катионного комплекса. Комплекс **30** реагирует с 2 экв амидоксимов при комнатной температуре с хорошими выходами, в то время как его *цис*-изомер **31** в таких же условиях образует большое количество неидентифицированных продуктов.

Пропионитрильный комплекс **27**, имеющий *цис*-конфигурацию, с высокими выходами образует продукты биссочетания с амидоксимами **4** и **6**, в то время как его *транс*-изомер **26** образует продукт биссочетания с бензамидоксимом **6** с низкими выходами, а продукт сочетания с ацетамидоксимом выделить из реакционной смеси вовсе не удалось.

3.7 Характеризация *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II)

Все полученные иминокомплексы платины(II) были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, который включал в себя ИК, ЯМР ^{1}H, ЭСИ-

МС-ВР, ЭА, ТСХ, РСА (для некоторых образцов) и измерение температуры разложения в твёрдой фазе.

В ИК спектрах полученных соединений **32–61** координированные к платине(II) имины имеют полосы от средней до сильной интенсивности в диапазоне частот 3496–3058 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний N–H [87]. В спектрах также содержатся одна или две полосы высокой интенсивности в диапазоне 1674–1588 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C=N, характерные для иминоацилированных оксимов (**рисунки 10–12**) [87].

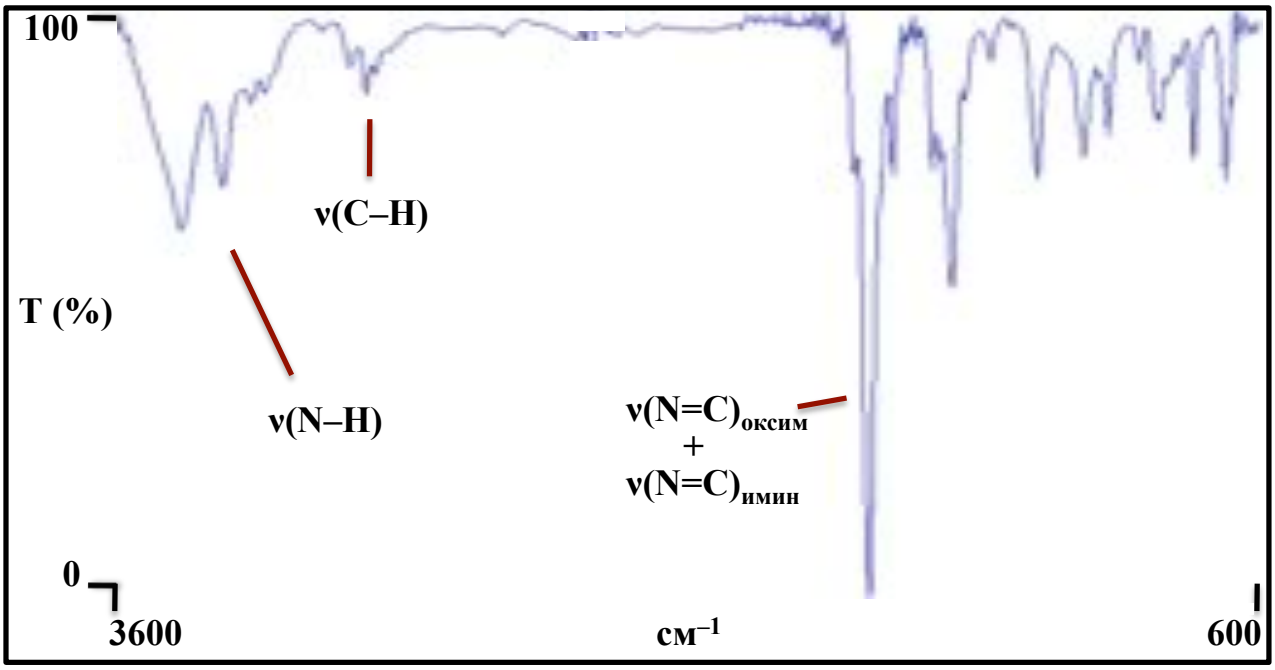


Рисунок 10. ИК спектр комплекса **37**. Полоса ν(C≡N) не проявляется.

Продукты моносочетания, полученные путём присоединения амидоксимов к координированным к платине(II) *обычным* нитрилам **36–43** не имеют в ИК спектрах полос валентных колебаний связи C≡N (**рисунки 10** и **11**). Это является характерной чертой комплексов платины(II), отличающей их от соответствующих комплексов платины(IV), в ИК спектрах которых рассматриваемая полоса проявляется [99]. В отличие от производных *обычных* нитрилов, в ИК спектрах продуктов моносочетания, содержащих координированный диметилцианамид (**32** и **33**), имеются полосы высокой интенсивности с частотой 2312 и 2295 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C≡N (**рисунок 12**) [87].

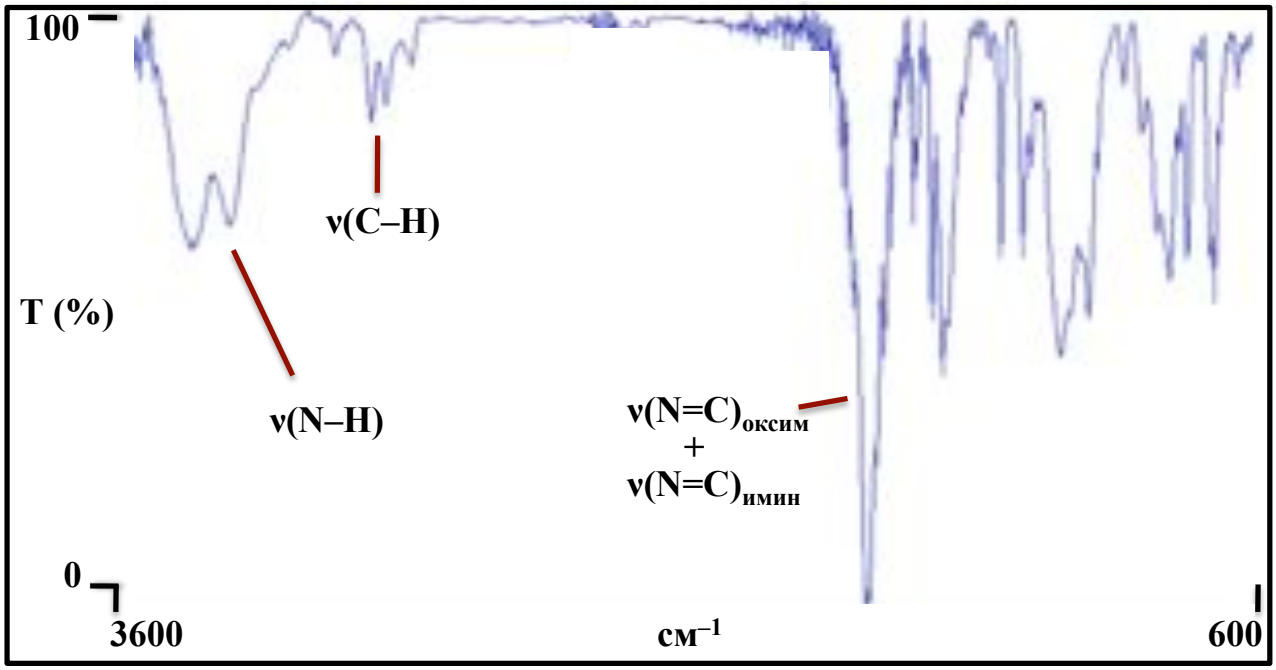


Рисунок 11. ИК спектр комплекса **42**. Полоса ν(C≡N) не проявляется.

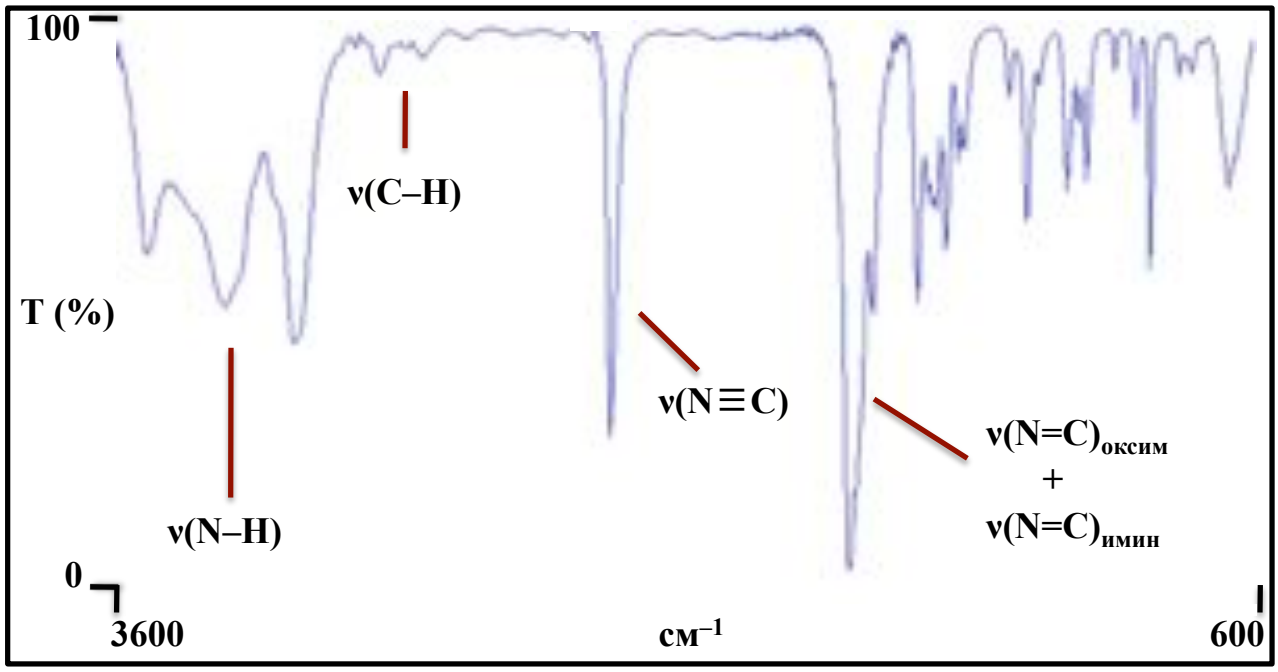


Рисунок 12. ИК спектр комплекса [**32**](Cl). Имеется интенсивная полоса ν(C≡N).

В спектрах ЯМР ^{1}H продуктов биссочетания [**44**](Cl)$_2$–**61**, а также комплексов **34** и **35** было обнаружено по одному набору сигналов, в то время как в спектрах продуктов моносочетания [**32**](Cl), [**33**](Cl), **36–43** присутствовало по два набора сигналов в соотношении 1:1 от имина и нитрила. Характерной чертой нехелатных продуктов **36–43** и **55–61** является наличие в слабом поле двух уширенных сигналов с интегральным соотношением 1:2, относящихся к атомам водорода иминогруппы N*H* и амидной группы NH_2 (**рисунок 13**). В то

же время в спектрах хелатных продуктов в слабом поле наблюдаются три уширенных сигнала в соотношении 1:1:1 с различными химическими сдвигами атомов водорода амидной группы (**рисунок 14**).

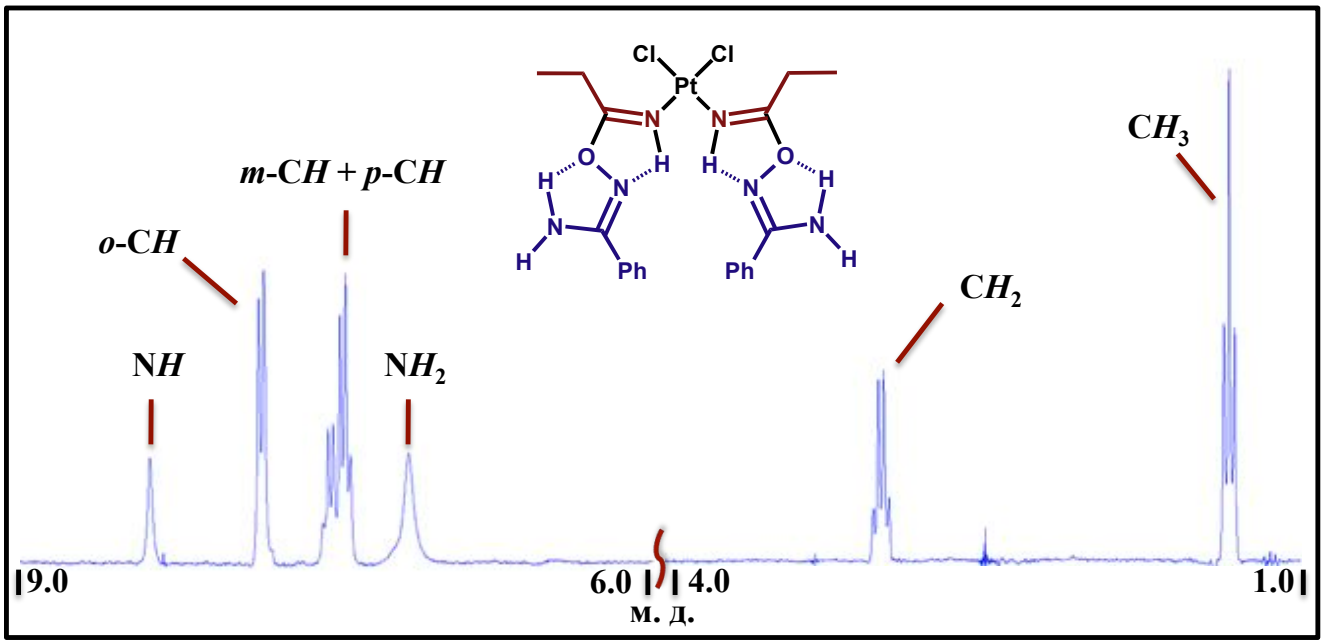


Рисунок 13. Спектр ЯМР ^{1}H вещества **59**.

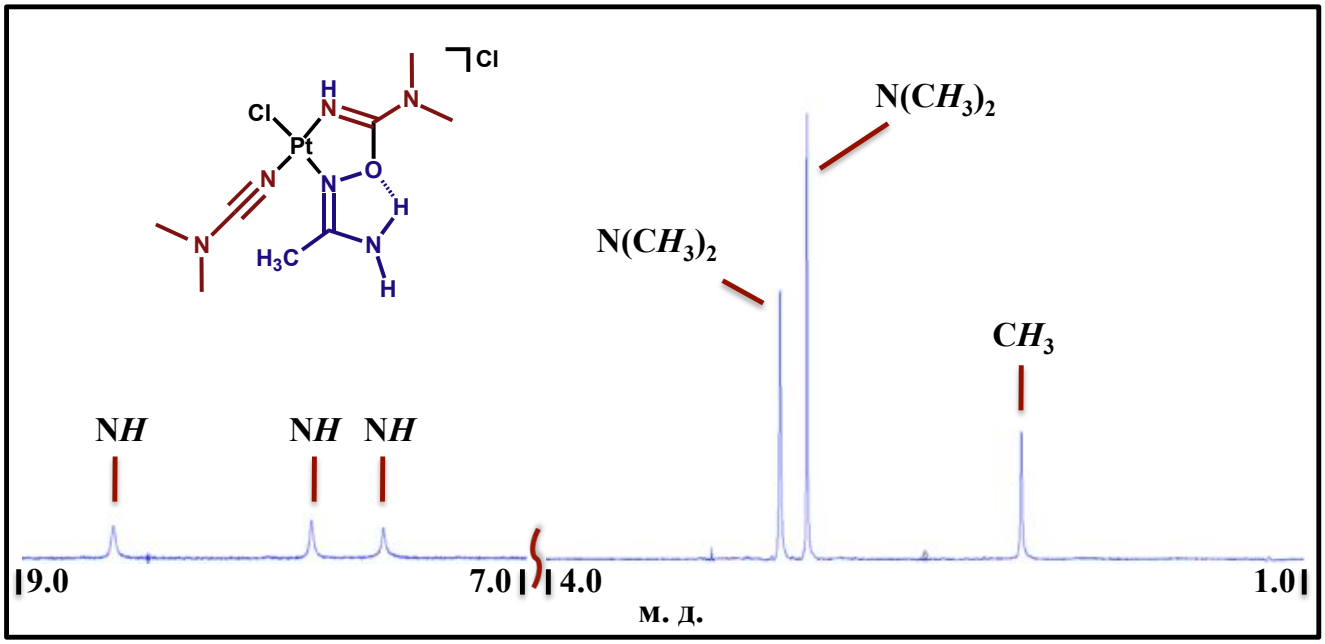


Рисунок 14. Спектр ЯМР ^{1}H вещества **32**.

Сигналы атомов водорода амидной группы в хелатных комплексах **46**–**48** и **51**–**54**, в целом, смещены относительно сигналов рассматриваемых атомов в соответствующих нехелатных продуктах **55**–**61** в слабое поле. В спектрах комплексов [**33**](Cl) и **35** сигналы атомов водорода диметиламиногруппы смещены в более сильное поле (на ~0.3–0.4 м.д.) по сравнению с

сигналами соответствующих ацетамидоксимных производных [**32**](Cl) и **34**. Данное наблюдение может быть объяснено экранирующим эффектом фенильной группы. Подобное явление экранирования фенильной группой наблюдается также и для комплексов **42** и **43**, в спектрах которых сигналы *о*-C*H* и *м*-C*H* смещены в более сильное поле по сравнению с соответствующими сигналами в *транс*-изомерах **38** и **39** соответственно (на ~0.4 м.д. для *орто*-протонов и 0.2 м.д. для *мета*-протонов).

В положительном режиме ЭСИ-МС-ВР для ионных соединений оказались характеристичными пики катионов $[M - Cl]^+$ ($[\mathbf{32}]^+$ и $[\mathbf{33}]^+$), $[M - 2Cl]^{2+}$ ($[\mathbf{44}]^{2+}$, $[\mathbf{45}]^{2+}$, $[\mathbf{49}]^{2+}$ и $[\mathbf{50}]^{2+}$), $[M - 2NO_3]^{2+}$ ($[\mathbf{46}]^{2+}$–$[\mathbf{48}]^{2+}$ и $[\mathbf{51}]^{2+}$–$[\mathbf{54}]^{2+}$) и фрагментных ионов $[M - H - 2Cl]^+$ ($[\mathbf{44}]^+$, $[\mathbf{45}]^+$, $[\mathbf{49}]^+$ и $[\mathbf{50}]^+$), $[M - H - 2NO_3]^+$ ($[\mathbf{46}]^+$–$[\mathbf{48}]^+$ и $[\mathbf{51}]^+$–$[\mathbf{54}]^+$). Для неионных комплексов **34**–**43** и **55**–**61** характеристичными оказались пики, соответствующие псевдомолекулярным ионам $[M + NH_4]^+$, $[M + Na]^+$ и $[M + K]^+$. Помимо этого, в спектрах также наблюдались фрагментные ионы $[M - Cl]^+$, $[M - 2Cl - H]^+$, подобные фрагментные ионы являются типичными для хлоридных комплексов платины(II). Результаты элементного анализа для всех полученных комплексов согласуются с расчётными данными для предполагаемых структур.

Молекулярные структуры комплексов **34**, **35**, **37**, **43**, [**45**]$(Cl)_2$, [**46**]$(OTf)_2$, [**50**]$(Cl)_2$, [**54**]$(NO_3)_2$, **55** и **59** были установлены методом РСА (**рисунки 15** и **16**). Все координационные полиэдры показывают типичную плоско-квадратную геометрию комплексов. Все углы вокруг металлоцентра платины(II) близки к 90º (за исключением углов N–Pt–N в хелатных комплексах). Длины связей Pt–Cl, равные 2.2862(12)–2.3193(7) Å типичны для связей Pt^{II}–Cl [89]. А длины связей Pt–$N_{имин}$ и Pt–$N_{оксим}$, равные, соответственно, 1.972(2)–2.033(3) Å и 1.9895(18)–2.020(7) Å, имеют значения, характерные для связей Pt^{II}–$N_{имин}$ и Pt^{II}–$N_{оксим}$ [19, 90]. Длины связей и углы в иминоацилированных оксимах согласуются с ранее полученными значениями для схожих иминокомплексов платины(II) [14, 15, 19].

В хелатных комплексах **34**, **35**, [**45**]$(Cl)_2$, [**46**]$(OTf)_2$, [**50**]$(Cl)_2$, [**54**]$(NO_3)_2$ (**рисунок 15**) углы N–Pt–N находятся в диапазоне 77.07(7)º–79.63(9)º. В соединениях [**46**]$(OTf)_2$, [**54**]$(NO_3)_2$ связи C–$N_{имин}$ являются типичными двойными связями со значениями длин 1.276(3)–1.2788(17) Å [16, 21, 49, 90]. В то же время, в диметилцианамидных производных **34**, **35**, [**45**]$(Cl)_2$ и [**50**]$(Cl)_2$ длины связей C–$N_{имин}$ имеют значения 1.298(3)–1.316(10) Å, а длины связей C–NMe_2 – 1.314(11)–1.339(10) Å, что свидетельствует в пользу промежуточного порядка их кратности вследствие сопряжения между ними. Иное сопряжение было обнаружено между связями C–$N_{оксим}$ и C–NH_2 [1.3132(16)–1.330(3) Å и 1.314(3)–1.333(4) Å соответственно]. Связи C–O [1.3349(15)–1.363(10) Å] и O–N [1.4446(14)–1.472(8) Å] являются типичными одинарными связями [90].

В соединениях [**45**](Cl)$_2$, [**46**](OTf)$_2$, [**50**](Cl)$_2$ оксимный фрагмент при связи C=N имеет *E*-конфигурацию, а в комплексах **34** и **35** – *Z*-конфигурацию. В хелатном комплексе [**54**](NO$_3$)$_2$ два иминолиганда имеют различную *E*/*Z*-конфигурацию. В *E*-изомерах имеется внутримолекулярная водородная связь между одним из атомов водорода группы NH$_2$ и оксимным атомом кислорода (N•••O 2.463–2.583 Å, угол N–H•••O 95.97–105.21º). В соединениях **34** и **35**, содержащих иминолиганды в *Z*-конфигурации, водородная связь имеется между атомом водорода группы NH$_2$ и атомом Cl (N•••Cl 3.099(4) и 3.092(3) Å, угол N–H•••Cl 156.8º и 163.1º соответственно). Внутримолекулярных водородных связей в иминолиганде, имеющем *Z*-конфигурацию, в структуре [**54**](NO$_3$)$_2$ обнаружено не было.

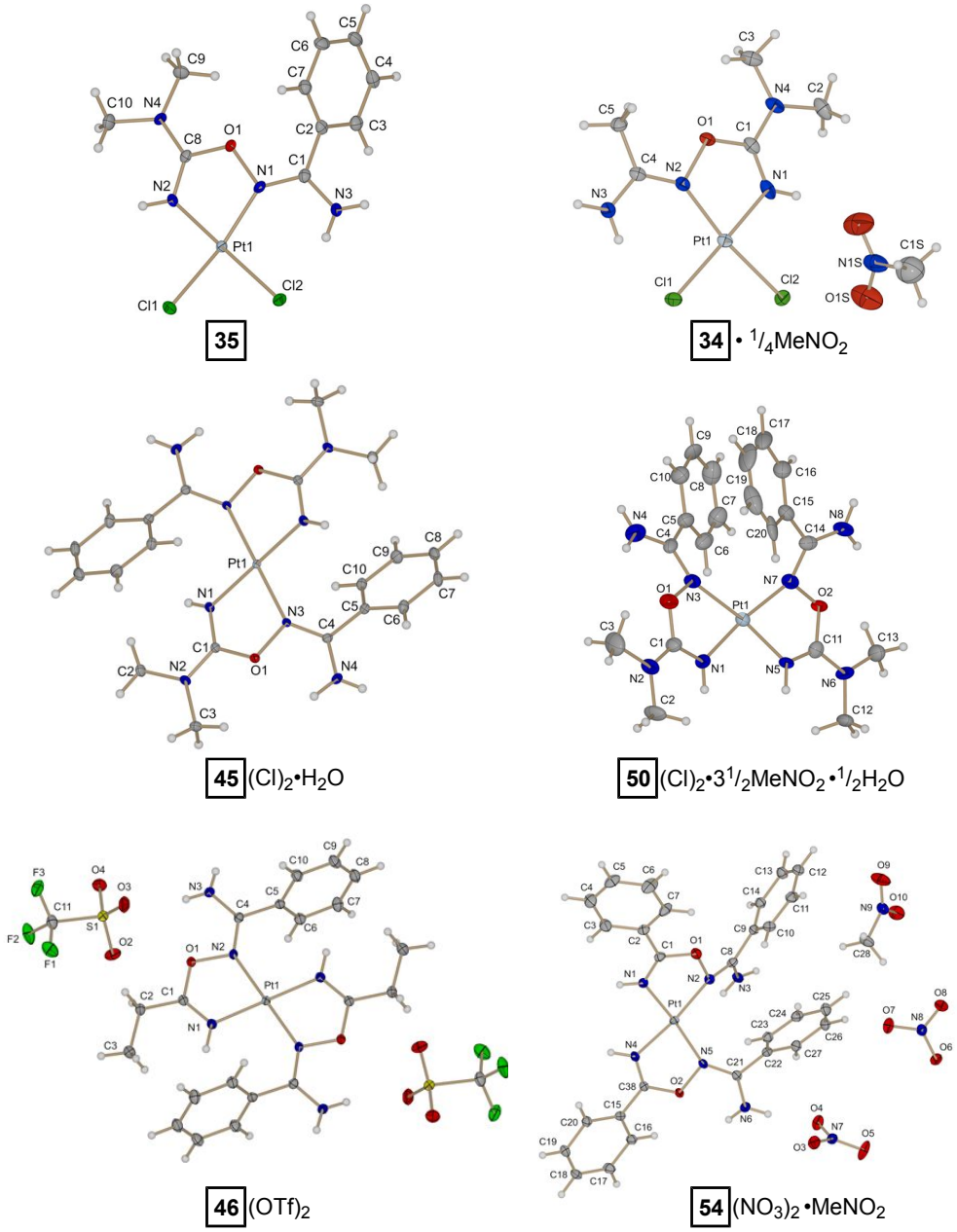


Рисунок 15. Молекулярные структуры хелатных комплексов.

цис-Бисхелаты [**49**]$^{2+}$–[**54**]$^{2+}$ имеют неплоское строение. Искажённая геометрия обусловливает существование данных комплексов в виде оптически активных *P*- и *M*-форм. Обе формы соединений [**49**]$^{2+}$–[**54**]$^{2+}$ были обнаружены с помощью РСА рацемических кристаллов [**50**](Cl)$_2$ и [**54**](NO$_3$)$_2$. В кристаллических решётках были обнаружены оба изомера (**рисунок 16**).

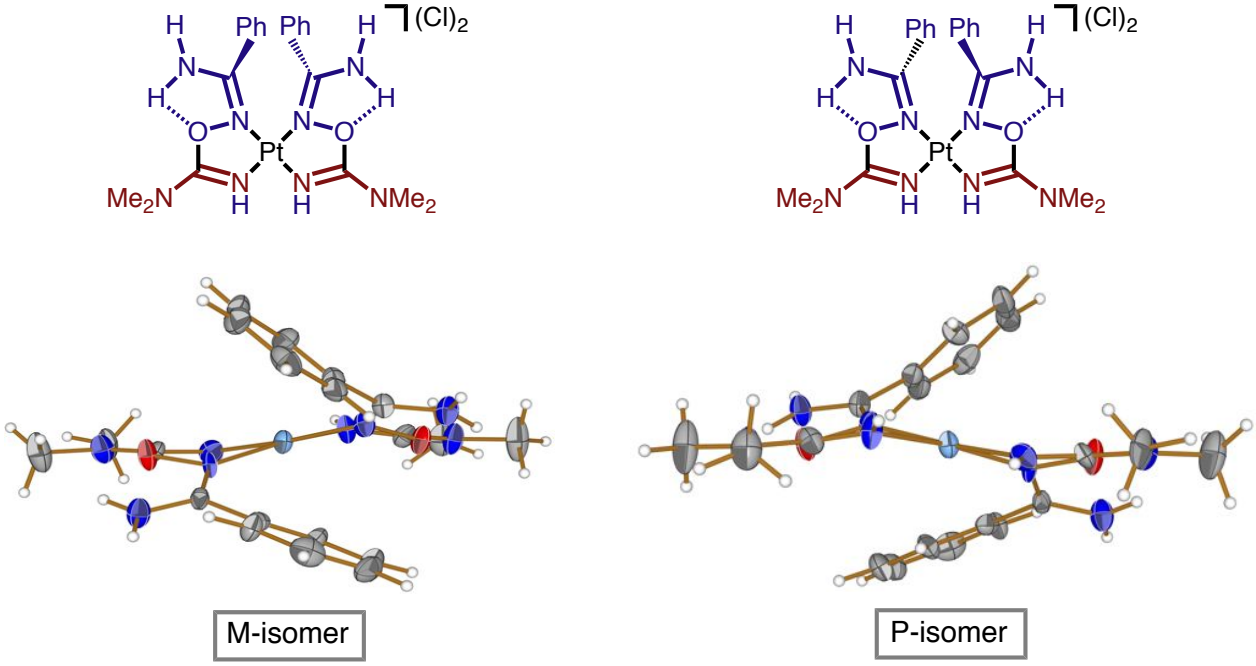


Рисунок 16. Изомерия вещества [**50**](Cl)$_2$.

В соединениях **37**, **43**, **55** и **59** (**рисунок 17**), содержащих монодентатно координированные иминолиганды, связи C–N$_{имин}$ и C–N$_{оксим}$ являются типичными двойными связями, 1.251(3)–1.289(6) и 1.280(6)–1.305(3) Å соответственно [16, 21, 49, 90]. В то же время связи C–NH$_2$ [1.330(7)–1.345(7) Å], C–O [1.342(3)–1.353(6) Å] и O–N [1.450(2)–1.477(5) Å] являются типичными одинарными связями [90]. В соединениях **37** и **43** связи C–N$_{нитрил}$ являются типичными тройными связями C≡N, 1.135(6) и 1.147(6) Å соответственно [100, 101].

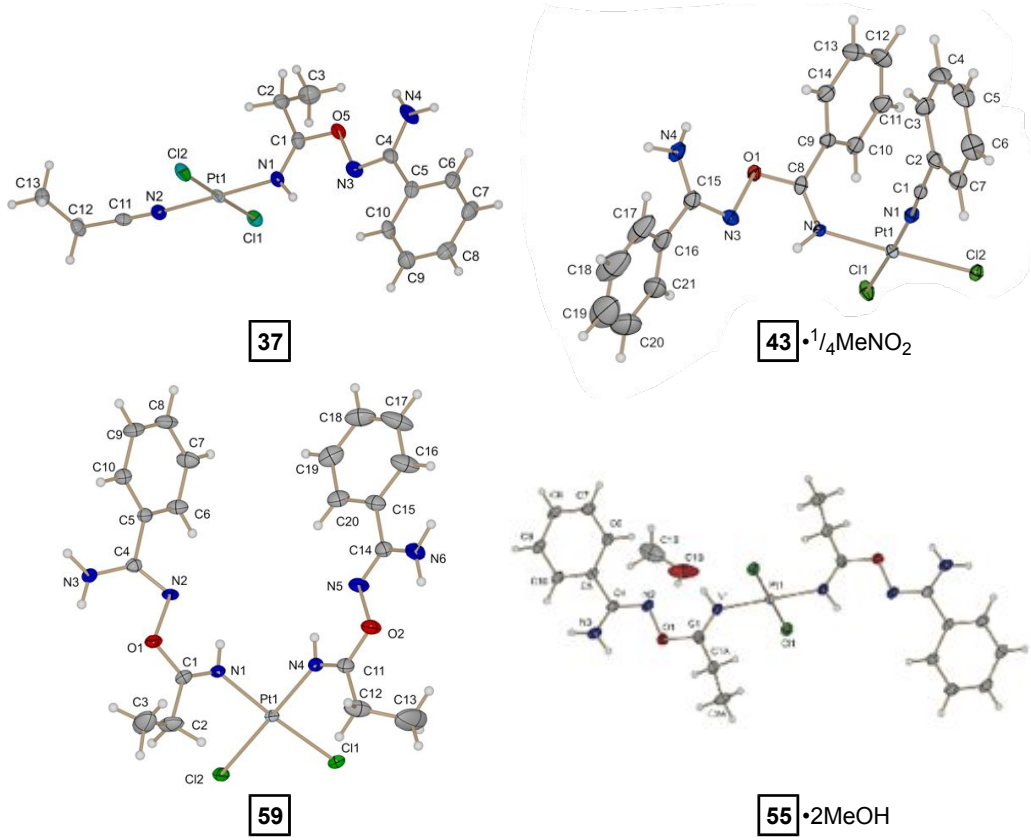


Рисунок 17. Молекулярные структуры комплексов с монодентатно координированными лигандами.

Иминоацилированные амидоксимы в нехелатных комплексах находятся в *E*-конфигурации и в молекулярных структурах обнаруживаются внутримолекулярные водородные связи между атомом водорода иминогруппы и оксимным атомом азота [N•••N 2.578(6)–2.623(6) Å, угол N–H•••N 112.56–122.00º] и между одним из атомов водорода группы NH_2 и оксимным атомом кислорода [N•••O 2.506–2.561 Å, угол N–H•••O 94.07–104.93º].

3.8 Заключение

В рамках данного раздела нами были изучены реакции нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрильным лигандам в комплексах платины(II). Было обнаружено, что данные реакции протекают с бóльшими выходами и в более мягких условиях, чем подобные реакции с кетоксимами и альдоксимами.

Реакционная способность по отношению к нуклеофильному присоединению амидоксимов к нитрилам, координированным к платине(II), уменьшается в ряду диметилцианамид > бензонитрил > пропионитрил. Комплексы в *цис*-конфигурации являются

более активными в изучаемой реакции по сравнению с комплексами, находящимися в *транс*-конфигурации. Кинетические исследования показали, что амидная группа за счёт +*M*-эффекта активирует оксимную группу по отношению к нуклеофильному присоединению, и сочетание нитрилов с бензамидоксимом протекает более чем на порядок быстрее по сравнению с сочетанием нитрилов с ацетофенооксимом.

цис-Бисхелатные комплексы $[\mathbf{49}]^{+}$–$[\mathbf{54}]^{+}$ имеют неплоскую структуру, что делает их хиральными соединениями. Наличие в смеси *P*- и *M*-изомеров данных комплексов было подтверждено РСА полученных рацемических кристаллов.

ГЛАВА 4
ПОЛУЧЕНИЕ АМИДРАЗОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) ПУТЁМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ *O*-КАРБАМИДИНАМИДОКСИМОВ

4.1 Введение и цель исследования

В то время как нуклеофильное присоединение оксимов к *обычным* нитрилам хорошо изучено и отображено во множестве статей, только несколько работ были посвящены изучению реакций сочетания с диалкилцианамидами [99, 102]. В этих работах показана разница не только в скоростях реакций сочетания, но и в получаемых продуктах. Это значит, что различия в реакционной способности между диалкилцианамидами и *обычными* нитрилами проявляется не только на количественном [95, 103], но и на качественном уровне.

В рамках исследований, описанных в главе 2, при попытке вырастить кристаллы вещества **10** для РСА нами был получен комплекс **62** *мер*-[$PtCl_3${HN=C(NMe_2)ON=C(Ph)NC(NMe_2)=NH}]. Данное соединение представляет собой продукт внутримолекулярного сочетания амидной группы амидоксима с координированным диметилцианамидом (**схема 24**) [99].

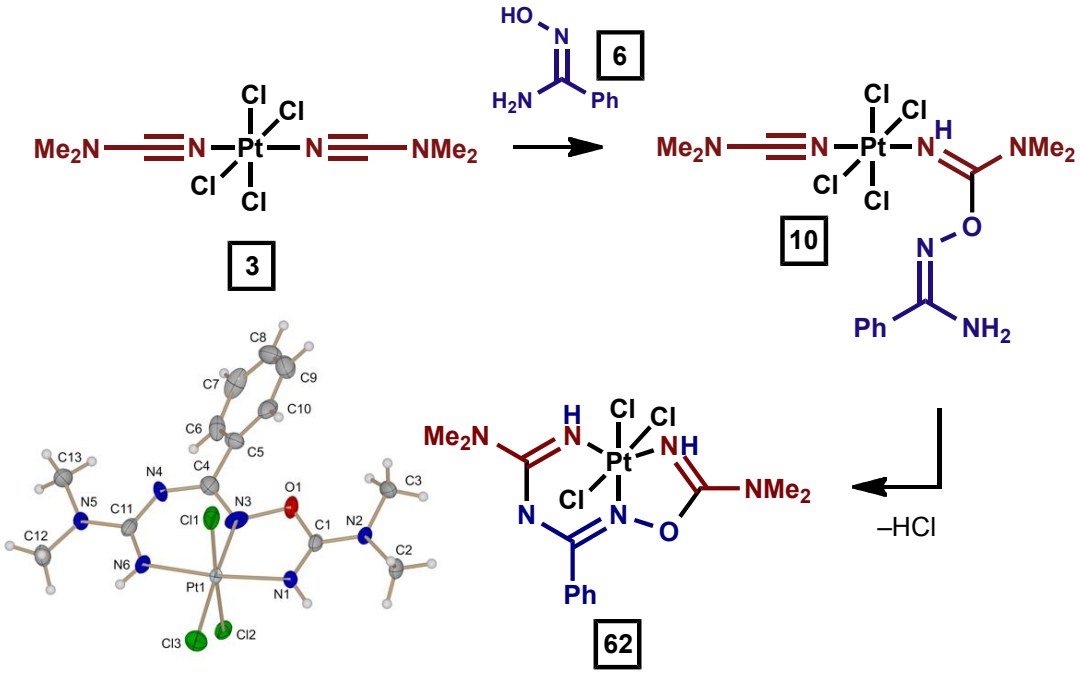


Схема 24. Образование комплекса **62** и его молекулярная структура.

Оптимизировать условия реакции для целенаправленного получения вещества **62** на металлоцентре платины(IV) нам не удалось, и мы попытались изучить возможность данной реакции на металлоцентре платины(II).

Примечательно, что в главе 3 было установлено, что продукты моносочетания амидоксимов с нитрильными комплексами платины(II) обладают различной устойчивостью. Продукты присоединения 1 экв амидоксима к координированным к платине(II) *обычным* нитрилам **36–43** являются стабильными как в твёрдом виде, так и в растворах в течение недель, и для них наблюдалась лишь слабая деградация в результате гидролиза координированного нитрила. В противоположность им хелатный комплекс **33**, содержащий координированный диметилцианамид, был существенно менее стабильным и претерпевал деградацию в растворе в течение нескольких дней. При попытке вырастить кристаллы для РСА соединения **33** было получено соединение **92** [$PtCl_2${N(NMe$_2$)=C(Ph)NHC(NMe$_2$)NH}] (**рисунок 18**), одним из фрагментов структуры которого является связь C–N, получившаяся путём сочетания амидной группы амидоксима с диметилцианамидом.

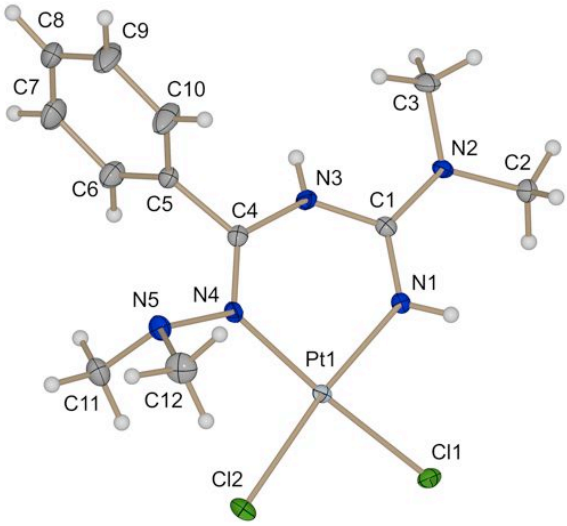


Рисунок 18. Молекулярная структура комплекса **92**.

В результате этих наблюдений, в рамках данной главы были поставлены следующие **цели:** оптимизировать условия получения амидразоновых комплексов из диалкилцианамидных комплексов платины(II) и амидоксимов и исследовать механизм изучаемой реакции.

В связи с поставленными целями нами были сформулированы следующие **задачи**: путём варьирования температуры, растворителя и кислотности среды оптимизировать условия получения амидразоновых комплексов, исследовать влияние заместителя в амидоксиме на ход реакции и по возможности детектировать все интермедиаты изучаемой реакции.

4.2 Реакция между диалкилцианамидными комплексами и ароматическими амидоксимами

В качестве объектов исследования нами были выбраны комплексы *транс*-$[PtCl_2(Me_2NCN)_2]$ **30**, *транс*-$[PtCl_2(C_5H_{10}NCN)_2]$ **63** и амидоксимы $MeC(NH_2)$=NOH **4**, *n*-$RC_6H_4C(NH_2)$=NOH (R = NMe_2 **64**, Me **65**, H **6**, CN **66**, NO_2 **67**) (**рисунок 19**).

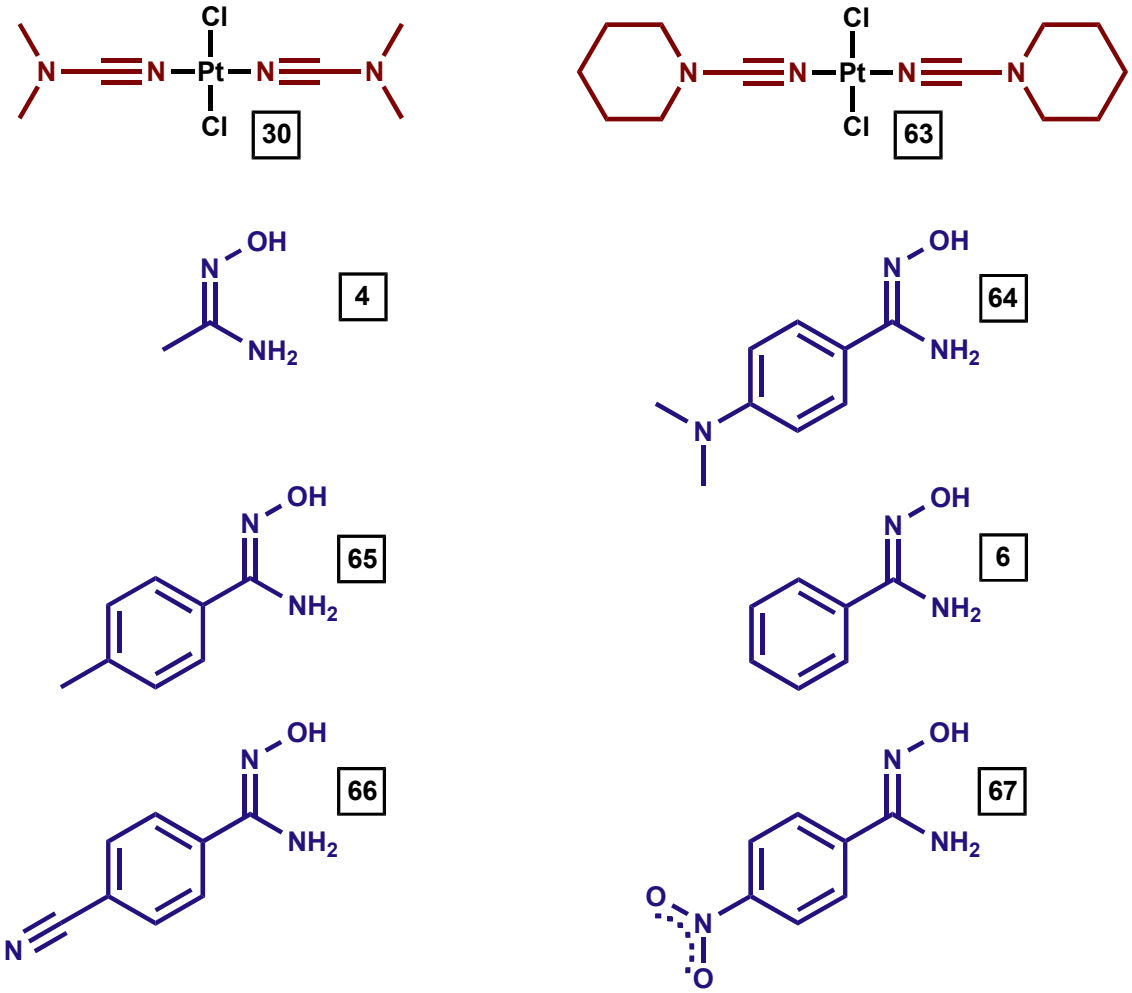


Рисунок 19. Выбранные объекты исследования.

Ароматические амидоксимы **6**, **65–67** реагируют с комплексами **30** и **63** во всех возможных комбинациях в мольном соотношении 1:1 в течение 10 мин при комнатной температуре с образованием хелатных продуктов [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl (**схема 16**, ***а***). Данная реакция протекает так же, как и описанная в главе 2 (**схема 13**, ***а***) [102].

Реакция диалкилцианамидных комплексов **30** и **63** с амидоксимом **64** протекает иначе. Взаимодействие реагентов в течение 10 мин как при комнатной температуре, так и при 0 ºС приводит к широкому спектру неидентифицированных продуктов. Данное наблюдение может

быть объяснено сильным +*M*-эффектом группы NMe_2, в результате которого увеличивается нуклеофильность амидоксима и реакция становится менее селективной.

Комплексы [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl в растворе самопроизвольно претерпевают превращение в амидразоновые комплексы **91**–**98** (**схема 25**, ***b***). Данный ряд превращений протекает за 26 ч при 40 ºC или за 5 сут при комнатной температуре в растворе хлороформа с образованием комплексов **91**–**98** с препаративными выходами 36–47% после колоночной хроматографии. Реакционная смесь помимо амидразоновых комплексов содержит много неидентифицированных продуктов, что объясняет низкий выход комплексов **91**–**98**. Реакция также протекает в нитрометане, дихлорметане и ацетоне, однако конечные соединения в данных растворителях образуются с меньшими выходами.

Взаимодействие между амидоксимами **4**, **6**, **64**–**67** и диалкилцианамидами $NCNR_2$ (R_2 = Me_2, C_5H_{10}) в растворе $CDCl_3$ не протекало за 7 сут при комнатной температуре, что свидетельствует о том, что для протекания данной реакции необходимо промотирование платиной(II).

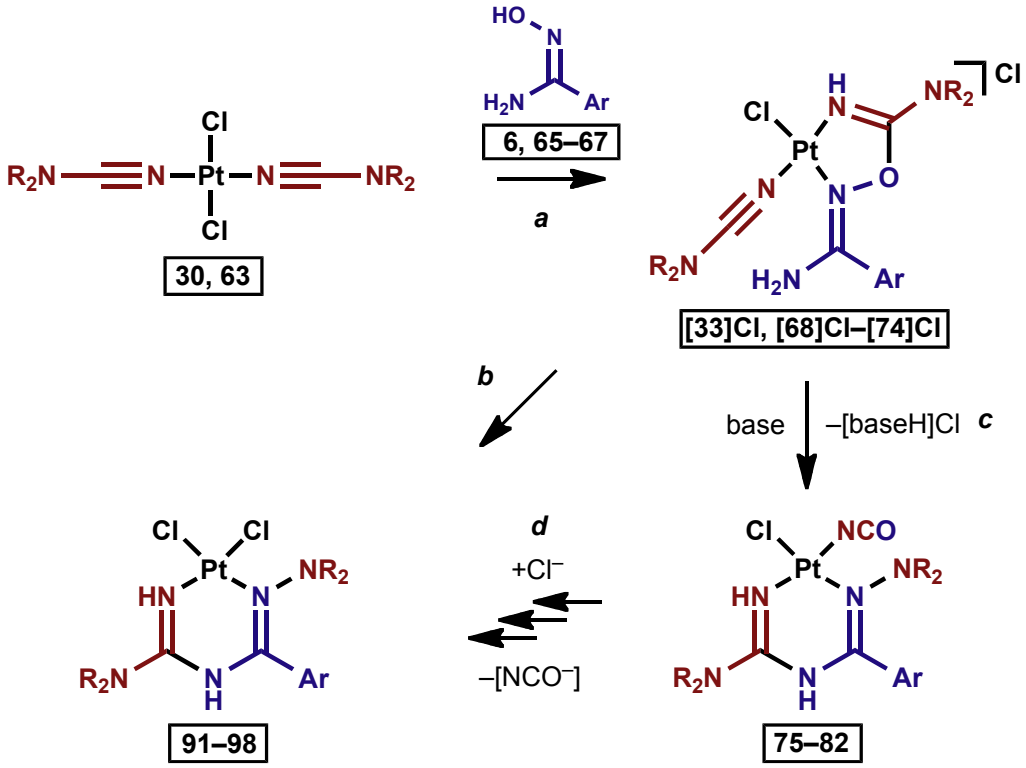


Схема 25. Нуклеофильное присоединение амидоксимов к *транс*-диалкилцианамидным комплексам платины(II) и последующие превращения продуктов.

Реакция [33]Cl, [68]Cl–[74]Cl с 1 экв основания. Добавление 1 экв трибензиламина $(PhCH_2)_3N$ (ТБА) к растворам комплексов [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl значительно ускоряет их превращения. В противоположность этому, добавление 1 экв ПТСК полностью ингибирует

превращения хелатных комплексов. На основании данного наблюдения можно предположить, что сочетание амидной группы с координированным диалкилцианамидом протекает путём атаки депротонированной амидной группы по цианамиду. Эта же реакция в отсутствие основания протекает заметно медленнее и менее селективно. Добавление 1 экв ТБА промотирует конверсию комплексов [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl в цианатные комплексы **75–82** путём отщепления HCl (**схема 25**, ***c***). Реакция протекает за 1 ч при 40 ºC с образованием комплексов **75–82** с препаративными выходами 74–87%. Если вместо ТБА использовать 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) в качестве дегидрохлорирующего агента, то выходы комплексов **75–82** значительно снижаются (~45%), помимо этого в реакционной смеси обнаружено много неидентифицированных продуктов. Вещества **75–82** стабильны в присутствии ТБА, но разлагаются в кислой среде, например, в присутствии ПТСК или уксусной кислоты. Несмотря на то, что нам не удалось однозначно детектировать в реакционной смеси комплексы с тридентатным лигандом [PtCl{HN=C(NR_2)ON=C(Ar)NC(NR_2)=NH}], подобных **62**, мы предполагаем, что они являются интермедиатами в данной реакции.

Кислотный гидролиз координированного цианата. В рамках исследования стадии ***b*** на **Схеме 25** мы изучили замещение координированного цианата в комплексах **75–82** на хлорид.

Добавление 1 экв ПТСК к комплексам **75–82** в неосушенной нитрометан-метанольной смеси при комнатной температуре за 10 мин приводит к катионным комплексам [**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$), образующимся за счёт гидролиза координированного цианата (**схема 26**, ***a***, ***b***). Данная реакция также протекает и с уксусной кислотой, однако использование твёрдой ПТСК было более удобным с препаративной точки зрения. Соединения [**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) нестабильны и были охарактеризованы методом ЭСИ-МС-ВР в реакционной смеси. Кислотный гидролиз N-координированных цианатов хорошо известен и ранее был изучен на металлоцентрах Re^{I} [104], Ru^{II} [105], Ru^{III} [106], Co^{III} [107], Rh^{III} [106] и Pt^{II} [108]. Предполагается, что гидролиз протекает за счёт протонирования лиганда с последующей нуклеофильной атакой молекулы воды по фрагменту NCO с выделением углекислого газа и образованием аммонийного комплекса (**схема 26**, ***a***, ***b***) [106].

Добавление 1.1 экв [N^nBu_4]Cl к нитрометан-метанольному (1:1 по объёму) раствору генерированных *in situ* комплексов [**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) приводит к образованию дихлоридных комплексов **91–98** за 90 мин при 40 ºC (**схема 26**, ***c***). Соединения **91–98** были выделены из реакционной смеси методом колоночной хроматографии.

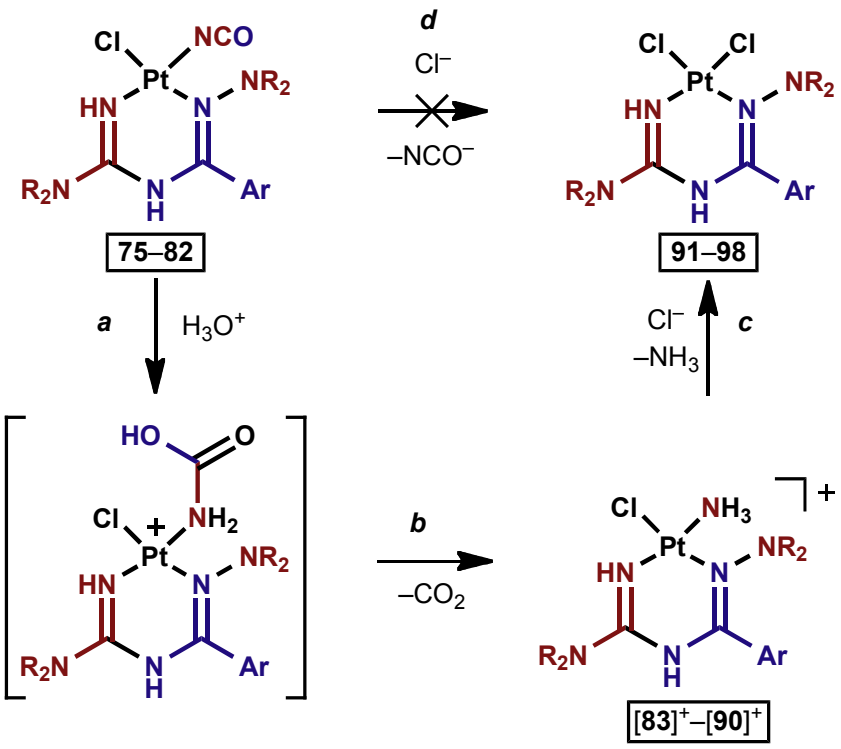


Схема 26. Механизм замещения цианата на хлорид.

Реакция между цианатными комплексами **75–82** и [N^{n}Bu$_4$]Cl (1.1 экв) в смеси растворителей нитрометан – метанол – хлороформ не происходит за 6 ч при 50 ºC. Данный эксперимент показывает, что прямое замещение цианата на хлорид в комплексах **75–82** с образованием соединений **91–98** невозможно в условиях реакции (**схема 26**, ***d***).

4.3 Реакция между диалкилцианамидными комплексами и ацетамидоксимом

Реакция между диалкилцианамидными комплексами **30** и **63** и ацетамидоксимом **4** протекает иначе, чем с ароматическими амидоксимами. На первом этапе образуются ионные хелатные комплексы [PtCl(NCNR$_2$){HN=C(NR$_2$)ON=C(Me)NH$_2$}]Cl (R$_2$ = Me$_2$ [**32**]Cl, C$_5$H$_{10}$ [**99**]Cl), которые структурно схожи с соединениями [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl. Никаких структурных изменений у данных комплексов обнаружено не было за 24 ч при температурах от 20 ºC до 40 ºC. Более того, они оказались стабильными в присутствии 1 экв ТБА в течение 6 ч при 40 ºC, в то время как в присутствии 1 экв ДБУ при 40 ºC претерпевали медленную неселективную деградацию (**схема 27**, ***a***).

Комплексы [**32**]Cl и [**99**]Cl превращаются в дихлоридные комплексы [PtCl$_2${HN=C(NR$_2$)ON=C(Me)NH$_2$}] [R$_2$ = Me$_2$ **34**, C$_5$H$_{10}$ **100**] за 72 ч при 60 ºC с препаративными выходами 76 и 72% соответственно в результате замещения внешнесферным

хлорид-анионом координированного диалкилцианамида (**схема 27**, ***b***). Нами были получены комплексы [**32**](OTf) и [**99**](OTf) путём взаимодействия комплексов [**32**]Cl и [**99**]Cl с 1 экв AgOTf в метаноле в целях избежания реакции замещения. Трифлатные комплексы не претерпевают внутримолекулярной реакции сочетания амидной группы и диалкилцианамида. Комплекс [**99**]Cl был охарактеризован в реакционной смеси методом ЭСИ-МС-ВР (415.060 $[M - NCNC_5H_{10} - Cl]^+$, вычислено 415.064; 525.147 $[M - Cl]^+$, вычислено 525.149). Соединение **100** было выделено из реакционной смеси и охарактеризовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

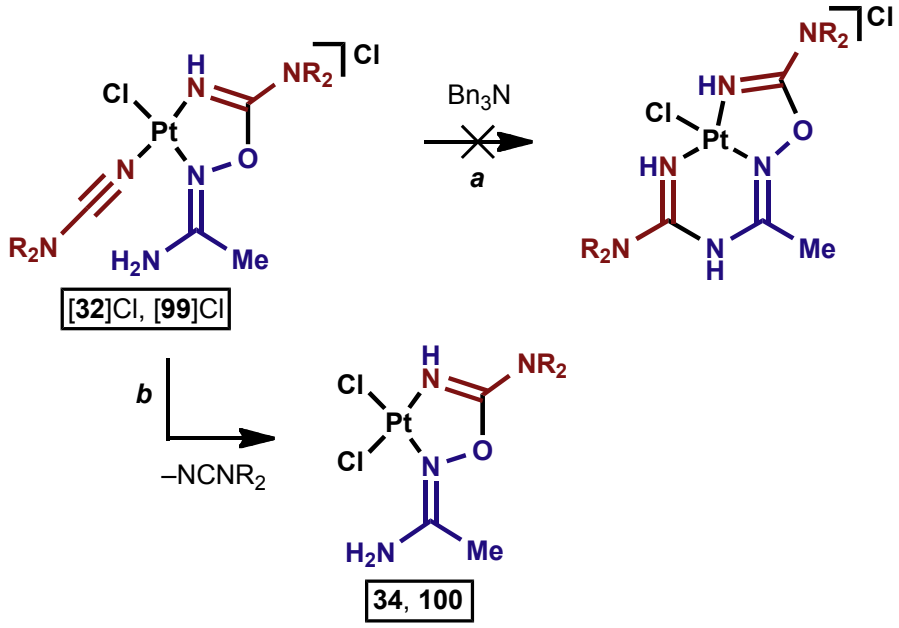


Схема 27. Превращения комплексов [**32**]Cl и [**99**]Cl.

Отсутствие внутримолекулярного сочетания амидной группы амидоксима с диалкилцианамидом в случае производных ацетамидоксима **4** показывает, что нуклеофильность амидной группы существенным образом зависит от природы заместителя в амидоксиме. Благодаря электронным эффектам заместителей присоединение к координированному диалкилцианамиду протекает за счёт атаки депротонированной амидной группы. Ароматические заместители в амидоксимах способствуют депротонированию амидной группы вследствие меньшей электронодонорности по сравнению с алифатическим заместителем, что делает группу NH_2 в ароматических амидоксимах более реакционноспособной, чем в ацетамидоксиме.

4.4 Предположительный механизм образования амидразоновых комплексов

На основании полученных экспериментальных данных мы предполагаем следующий механизм образования амидразоновых комплексов **91–98** из *транс*-диалкилцианамидных комплексов **30**, **63** и амидоксимов **6**, **65–67** (**схема 28**). Первым этапом данной реакции является сочетание амидоксимов с диалкилцианамидными комплексами, приводящее к ионным хелатным комплексам [**33**]Cl, [**68**]Cl–[**74**]Cl, описанное в главе 3 (**схема 28**, **A**) [102].

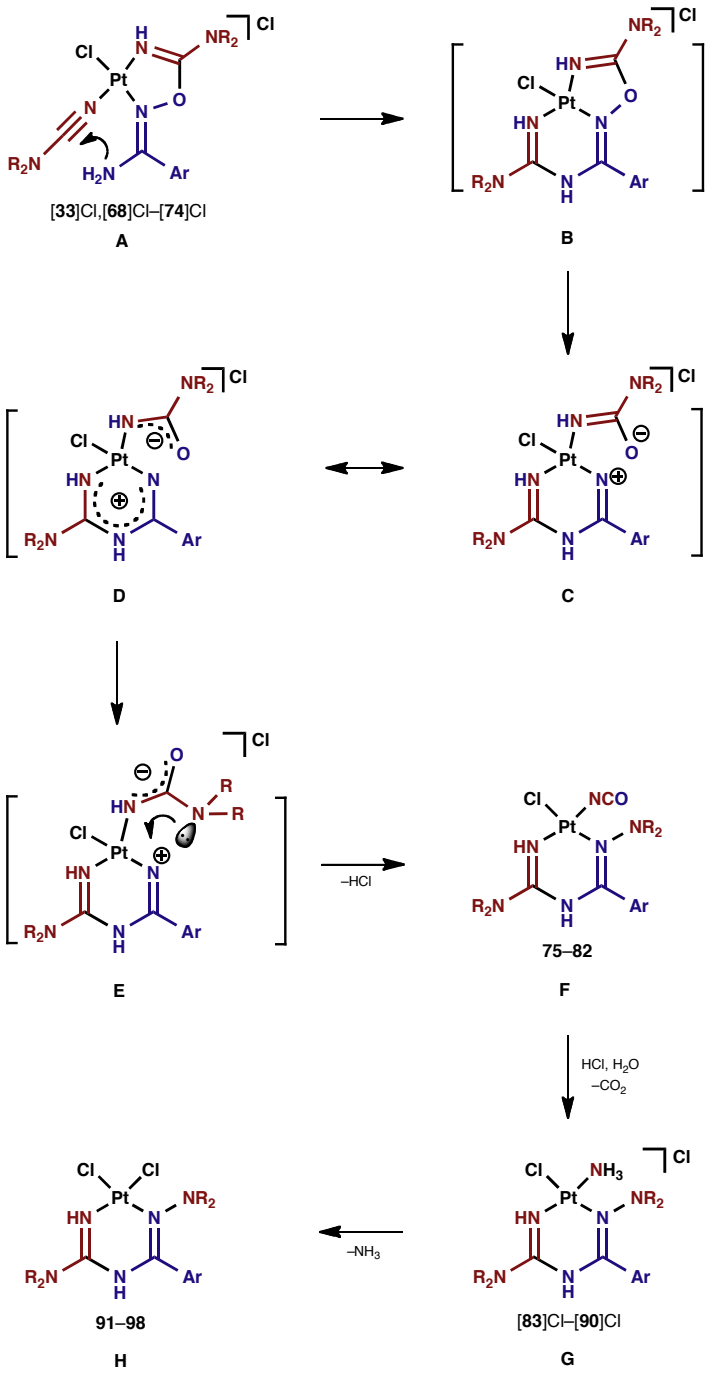


Схема 28. Предположительный механизм образования амидразоновых комплексов.

Образовавшиеся комплексы претерпевают внутримолекулярную нуклеофильную атаку амидной группы по нитрильному атому углерода координированного диалкилцианамида с образованием интермедиатов **B**. Эти интермедиаты нами не были однозначно детектированы, однако схожее с ними соединение было получено на металлоцентре платины(IV) (**62**), в котором методом РСА была обнаружена аномально длинная связь N–O [1.520(6) Å] [99]. Наиболее вероятно, в нейтральной среде данная стадия является скорость лимитирующей (26 ч при 40 ºC), однако в присутствии ТБА она существенно ускоряется (1 ч при 40 ºC), в противоположность этому присутствие ПТСК её ингибирует. Ввиду различного протекания реакции в зависимости от заместителя в амидоксиме мы предполагаем, что атака по диалкилцианамиду осуществляется депротонированной амидной группой. Ароматические заместители способствуют депротонированию группы NH_2 вследствие меньшей электронодонорности по сравнению с алифатическим заместителем.

Гетеролитический разрыв связи N–O в интермедиате **B** приводит к образованию цвиттер-ионных интермедиатов **C**, в которых анионная и катионная часть способны стабилизироваться за счёт делокализации зарядов (**D**). Подобный разрыв связи N–O имеет место, как предполагается, в перегруппировках Бекмана и Тимана [109-115]. По крайней мере, альтернативный механизм для них предложен не был.

В интермедиатах **C** и **D** вращение вокруг связи C–N приводит к удобному для последующего течения реакции расположению атомов (**E**). Затем происходит электрофильное замещение при группе NR_2 с образованием изоцианатных комплексов **F**, данные соединения были выделены из реакционной смеси и охарактеризованы. Прямое превращение изоцианатных комплексов **F** в дихлоридные комплексы **H** в условиях реакции не реализуется, а протекает через стадию образования аммонийных комплексов **G** за счёт гидролиза изоцианата с последующим замещением аммиака на хлорид. Подобное замещение аммиака на хлорид известно [116]. Стадия гидролиза цианата является скорость лимитирующей в основной среде, однако в отсутствие основания протекает значительно быстрее.

4.5 Характеризация *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II) и платины(IV) и амидразоновых комплексов платины(II)

Соединения [**68**]Cl–[**74**]Cl **75–82**, **91–98** и **100** были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, который включал в себя ИК, ЯМР ^{1}H, ЭСИ-МС-ВР, ЭА и РСА для некоторых образцов. Неионные соединения **75–82**, **91–98** и **100** были

охарактеризованы также с помощью ТСХ. Соединения [**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) и [**99**]Cl не выделялись из реакционных смесей и были охарактеризованы только методом ЭСИ-МС-ВР. Соединение **62** было охарактеризовано только РСА.

В ИК спектрах соединений **68**–**82**, **91**–**98** и **100** координированные к платине(II) органические лиганды проявляются полосами средне-сильной интенсивности в диапазоне 3448–3192 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям N–H [87]. В спектрах также наблюдаются две полосы в диапазоне частот 1666–1601 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C=N (**рисунки 20** и **21**) [32, 36, 117]. Спектры изоцианатных комплексов **75**–**82** содержат полосу очень высокой интенсивности в диапазоне 2270–2217 $см^{-1}$, характерную для изоцианатных комплексов платины(II) (**рисунок 20**) [118].

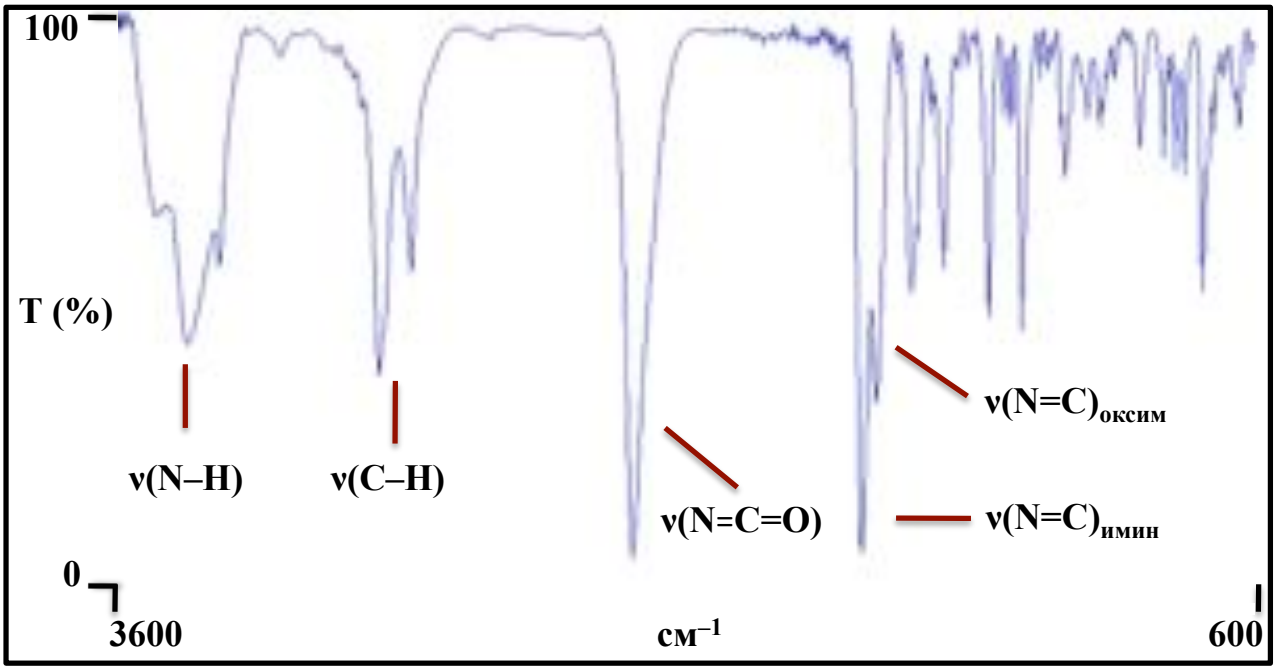


Рисунок 20. ИК спектр комплекса **79**. Имеется интенсивная полоса ν(N=C=O).

Спектры комплексов **77**, **81**, **93** и **97** также содержат полосу средне-сильной интенсивности в интервале частот 2226–2243 $см^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям C≡N в ароматическом кольце (**рисунок 21**) [87], а в спектрах соединений **68**–**74** имеется полоса в диапазоне 2305–2268 $см^{-1}$, характерная для координированных к платине(II) диалкилцианамидов (**рисунок 12**) [95, 102, 103].

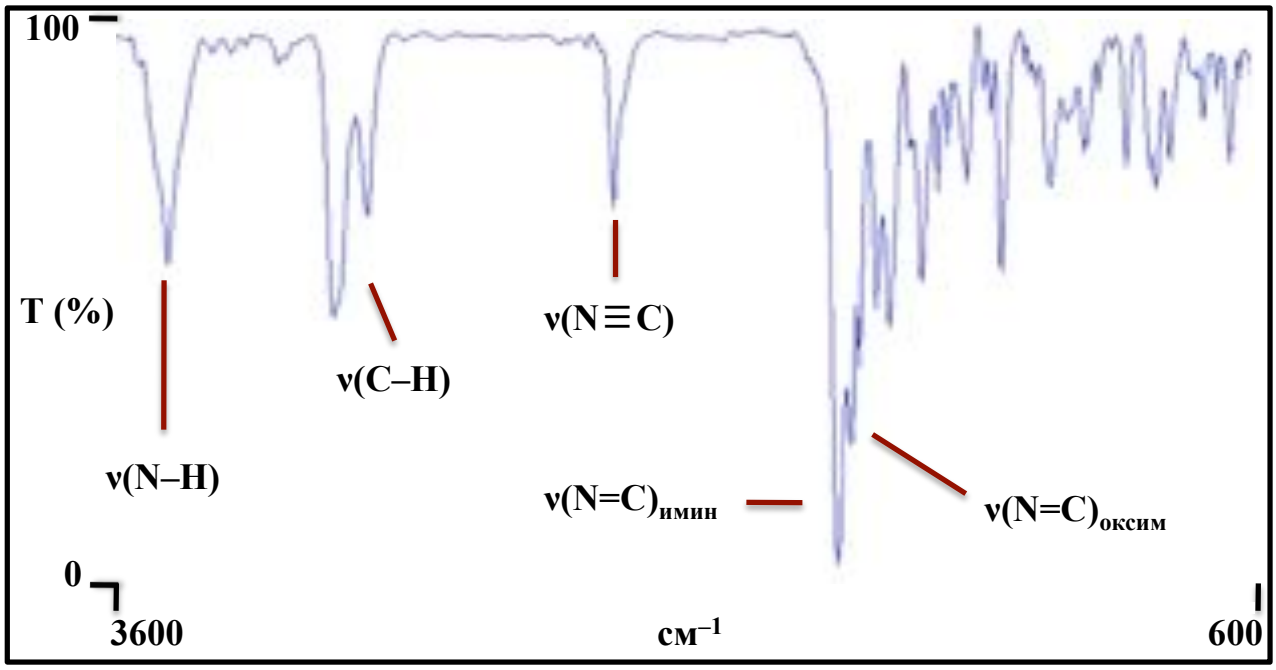


Рисунок 21. ИК спектр комплекса **97**. Имеется полоса средней интенсивности ν(C≡N).

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **75**–**78** и **91**–**94** имеются два синглета в сильном поле от двух групп NMe_2 (**рисунок 22**), в то время как в спектрах соединений **79**–**82** и **95**–**98** наблюдаются два мультиплета, в которых более слабопольный сигнал относится к атомам водорода $N(CH_2)_2$ обеих неэквивалентных групп, а более сильнопольный мультиплет относится ко всем остальным атомам водорода в алифатических цепях. В спектрах соединений **75**–**82** и **91**–**98** также присутствуют два уширенных синглета в слабом поле, относящиеся к атомам водорода групп N*H* (**рисунок 22**). Сигнал в более слабом поле соответствует атому водорода амидразоновой части молекулы, более сильнопольный сигнал относится к иминогруппе. В некоторых случаях в спектрах наблюдается спин-спиновое ваимодействие с константой $^{2}J_{PtH}$, равной 34 Гц, характерной для координированных к платине(II) иминов [27, 99]. Сигналы гидразоновой группы NMe_2 в спектрах комплексов **75**–**78** смещены в более сильное поле на ~0.2 м.д. по сравнению с соответствующими сигналами в спектрах соединений **91**–**94**, что может быть объяснено экранирующим эффектом цианатного лиганда. Спектры ЯМР ^{1}H ионных соединений [**68**]Cl–[**74**]Cl, [**99**]Cl аналогичны спектрам [**32**]Cl и [**33**]Cl (**рисунок 14**), а спектр соединения **100** аналогичен спектрам веществ **34** и **35**, описанным в главе 3.

В масс-спектрах неионных соединений **75**–**82** и **91**–**98**, снятых в положительном режиме, наблюдаются соответствующие пики квази-ионов $[M + H]^+$, а также пики $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$, $[2M + H]^+$, $[2M + Na]^+$ и $[2M + K]^+$. Помимо этого в спектрах имеются фрагментные ионы $[M – Cl]^+$ (**75**–**82**, **91**–**98**), $[M – NCO]^+$ (**75**–**82**) и $[M – NCO – Cl – H]^+$ (**75**–**82**). Обнаруженный тип фрагментации характерен для хлоридных комплексов платины(II) [88, 102].

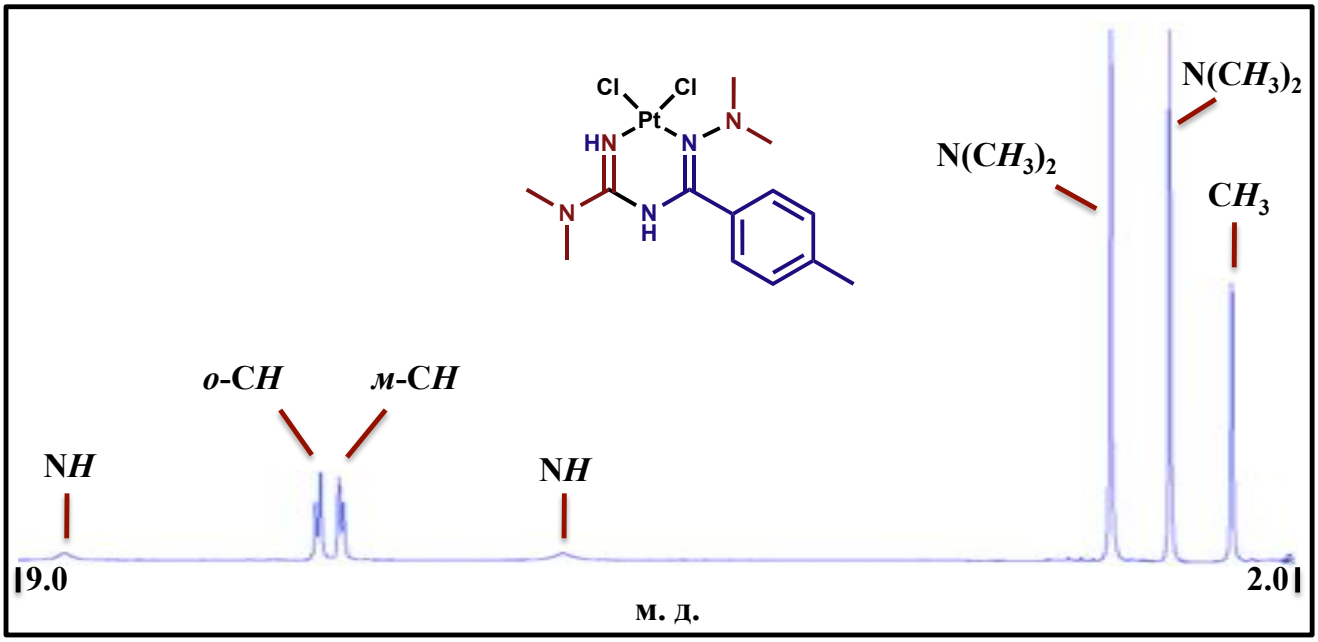


Рисунок 22. Спектр ЯМР ^{1}H вещества **91**.

В масс-спектрах, снятых в отрицательном режиме, неионных соединений **75–82** и **91–98** наблюдаются соответствующие пики квази-ионов $[M - H]^-$ и $[2M - H]^-$ (**75–82**, **91–98**), а также $[M - NMe_2]^-$ и $[2M - NMe_2]^-$ (**91–94**). В масс-спектрах ионных соединений [**68**]Cl–[**74**]Cl, [**99**]Cl и [**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$) наблюдаются пики, соответствующие катиону $[M - Cl]^+$ ([**68**]Cl–[**74**]Cl, [**99**]Cl) или $[M - n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3]^+$ ([**83**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)–[**90**](*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$)), а также фрагментным ионам $[M - NCNR_2 - Cl]^+$ ([**68**]Cl–[**74**]Cl, [**99**]Cl). Результаты элементного анализа всех полученных комплексов согласуются с расчётными данными для предполагаемых структур.

Молекулярные структуры **76**, **78**, **81**•2$MeNO_2$, **82**•$MeNO_2$, **91**•$MeNO_2$, **92**, **94** и **95**•$MeNO_2$•H_2O представляют собой координационные полиэдры с типичной плоско-квадратной конфигурацией (**рисунки 25 и 26**). Все углы вокруг металлоцентра платины(II) близки к 90º. Расстояния Pt–Cl находятся в интервале 2.016(2)–2.0271(15) Å и являются типичными связями Pt^{II}–Cl [89]. Расстояния Pt–$N_{имин}$ [1.955(5)–1.9844(15) Å] характеристичны для координированных к платине(II) иминов [117], а длины связей Pt–$N_{гидразон}$ [2.016(2)–2.0271(15) Å] являются характеристичными для связей Pt^{II}–N(sp^2) [89]. Связи Pt–$N_{цианат}$, длины которых находятся в диапазоне 2.005(2)–2.071(4) Å, что наблюдалось ранее для цианатных комплексов платины(II) [119].

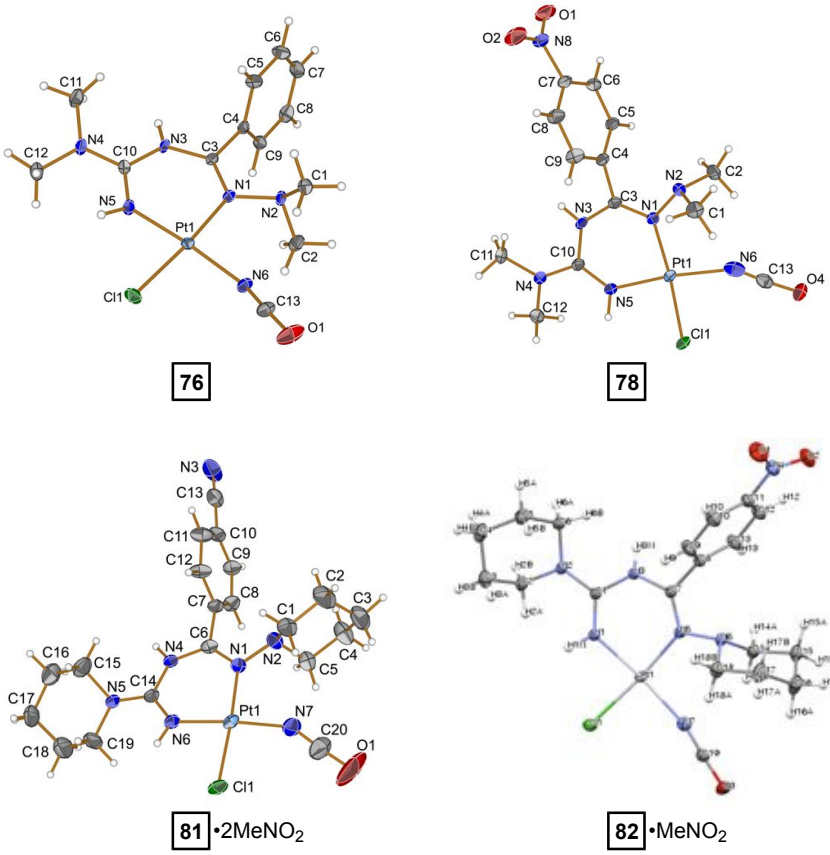


Рисунок 23. Молекулярные структуры цианатных комплексов.

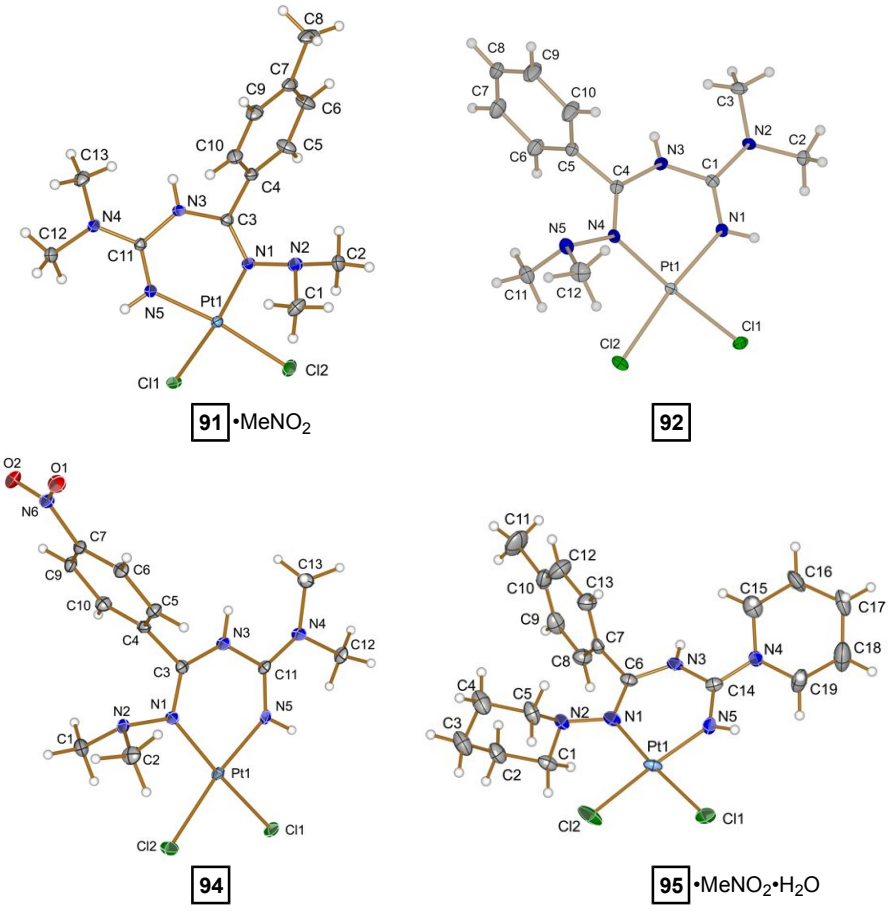


Рисунок 24. Молекулярные структуры дихлоридных комплексов.

Длины связей C–$N_{имин}$ и C–$N_{гидразон}$ соответствуют двойным связям C=N и находятся в диапазоне 1.294(2)–1.300(4) и 1.299(6)–1.306(3) Å соответственно [90]. В то же время амидные связи N–$(C=N)_{имин}$ и N–$(C=N)_{гидразон}$, а также связи C–NR_2 соответствуют одинарным связям C–N [1.370(8)–1.385(2), 1.363(8)–1.374(6) и 1.340(2)–1.376(8) Å соответственно] [90]. В соединении **81** расстояние между атомом C(13) и N(3), равное 1.143(9) Å, соответствует нормальной связи C≡N [90]. В комплексах **76**, **78**, **81** и **82** расстояния C–N и C–O в цианатном лиганде находятся в интервалах 1.070(5)–1.159(4) и 1.196(8)–1.219(4) Å соответственно, что характерно для N-координированных цианатов [119-124]. Расстояния N–N [1.426(7)–1.449(2) Å] являются типичными одинарными связями $N(sp^2)$–$N(sp^3)$ [90].

В молекулярных структурах **76**, **78**, **81**•2$MeNO_2$, **82**•$MeNO_2$, **91**•$MeNO_2$, **92**, **94** и **95**•$MeNO_2$•H_2O кольца (1,3,5-триазапентадиен)Pt^{II} имеют почти плоскую геометрию. Все углы в данных металлоциклах близки к 120º, за исключением углов $(N=C)_{имин}$–N–$(C=N)_{гидразон}$, находящихся в диапазоне 127.95(11)–130.0(5)º и N–Pt–N, близких к 90º. π-Системы ароматических колец и металлоциклов не сопряжены, торсионные углы между системами равны 70.00–88.84º.

Координационный полиэдр соединения **62** (**схема 24**) имеет октаэдрическую геометрию с *мер*-конфигурацией тридентатного лиганда. Все углы вокруг металлоцентра платины(IV) близки к 90º, за исключением угла N(3)–Pt(1)–N(1), равного 80.2(2)º. Расстояния Pt–Cl находятся в диапазоне 2.3077(14)–2.3193(14) Å и являются типичными для связей Pt^{IV}–Cl [16, 21, 24, 89]. Длины связей Pt–N(1) и Pt–N(6) равны 2.000(4) и 2.012(4) Å соответственно и являются характеристичными для иминов, координированных к платине(IV) [16, 21, 24]. Связь Pt–N(3) [1.959(5) Å] немного короче связей Pt–N(1) и Pt–N(6), что может быть объяснено напряжением в связях в бициклической части молекулы. Расстояния N(1)–C(1) и N(3)–C(4) равны 1.292(6) и 1.257(7) Å, что характерно для двойных связей C=N [16, 21, 24, 90].

Группы NMe_2 лежат в одной плоскости с бициклической системой и связи N(2)–C(1), N(4)–C(4), N(5)–C(11) и N(6)–C(11) (1.324(7), 1.317(8), 1.348(6) и 1.327(6) Å соответственно) имеют промежуточный порядок между одинарной и двойной связями. Связи O(1)–C(1) [1.359(6) Å] и N(4)–C(11) [1.358(7) Å] являются обычными одинарными связями, в то время, как связь O(1)–N(3) [1.520(6) Å] слегка длиннее среднестатистических значений [90].

4.6 Заключение

Полученные в данной главе результаты можно сформулировать в двух положениях.

Нами был обнаружен ещё один пример того, что диалкилцианамиды имеют отличную от *обычных* нитрилов реакционную способность. В частности, была обнаружена ранее неизвестная перегруппировка *O*-карбамидинамидоксимов в амидразоны, промотируемая платиной(II), и изучен её механизм. Такая реакция не реализуется для *обычных* нитрилов и является специфичной для диалкилцианамидов.

Обнаружен новый метод синтеза функционализированных амидразонов. Наиболее известные методы получения данных соединений включают реакцию гидразинов с нитрилами, иминоэфирами, имидоилгалогенидами, амидами, тиоамидами, амидинами и их солями, а также аминолиз гидразоноилгалогенидов и восстановление формазанов и тетразолиевых солей [125, 126].

Важно отметить, что полученные комплексы относятся к 1,3,5-триазапентадиеновым металлоциклам, которые активно изучаются в последние десять лет вследствие наличия у них pH-зависимых люминесцентных свойств и их каталитической активности [39, 117, 127]. Помимо этого, соединения **75**–**98** являются новым примером платиновых комплексов, содержащих координированные атомом N(sp^2) гидразоновой группы амидразоны. Известные амидразоновые комплексы платины(II) имеют иные способы координации лиганда (**рисунок 25**, **B** и **C**) [128-133].

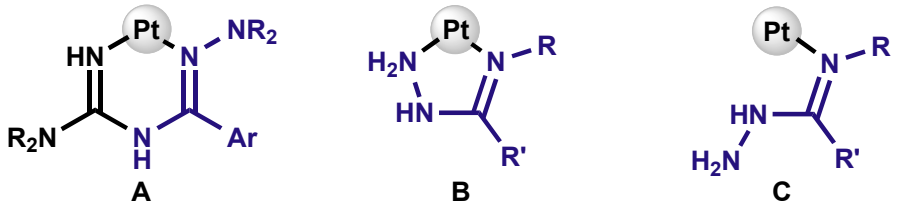


Рисунок 25. Описанный в данной главе (**A**) и ранее известные (**B** и **C**) способы координации амидразонов к платине(II).

В нашем случае, стабилизация шестичленного металлоцикла обусловлена присутствием карбамимидоильного фрагмента, координированного к металлоцентру и способствующего хелатированию.

ГЛАВА 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1 Физические и физико-химические методы исследования

Инфракрасные спектры в области 4000–400 $см^{-1}$ были записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. **Спектры ЯМР ^{1}H и $^{13}C\{H\}$** были измерены на спектрометре Bruker DPX300 при 25 ºC. Химические сдвиги приведены относительно сигналов используемых растворителей: для ЯМР ^{1}H – $CDCl_3$ (7.26 м.д.), $(CD_3)_2CO$ (2.05 м.д.), $(CD_3)_2SO$ (2.50 м.д.); для ЯМР ^{13}C – $(CD_3)_2SO$ (39.52 м.д.). **Масс-спектры высокого разрешения** были получены на приборе Bruker micrOTOF, оборудованном ионным источником типа электроспрей (ЭСИ). Для проведения масс-спектрометрических исследований образцы растворяли в MeOH. Верхняя граница концентрации раствора составляла ~5–15 мкг/мл. Полученный раствор подавался в капилляр с помощью шприцевого насоса KDScientific. Напряжение, создаваемое на конечном электроде, и напряжение на капилляре составляли −500 В и −4500 В ($ЭСИ^+$-МС) или 3500 В ($ЭСИ^-$-МС), соответственно, при потоке раствора образца через капилляр 3 мкл/мин. Напряжение на выходе капилляра составляло от ±40 до ±150 В. Масс-спектры $ЭСИ^+$ и $ЭСИ^-$ записывали в диапазоне *m*/*z* от 50 до 3000. Давление осушающего газа в распылителе составляло 0.4 бар, скорость потока и температура осушающего газа составляли 4.0 л/мин и 180 °C соответственно. **Элементный анализ на C, H, N** был проведён на приборе 185B Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer Hewlett Packard методом сжигания вещества в токе кислорода. **Тонкослойную хроматографию** проводили на алюминиевых пластинах Silufol с люминесцентным покрытием. **Рентгеноструктурный анализ** проводил проф. Матти Хаукка в Университетах Йоэнсуу и Ювяскюля (Финляндия). **Температуру разложения** измеряли в капилляре с веществом, погруженным в силиконовое масло, нагреваемое со скоростью 2 ºC/мин.

5.2 Препаративная часть

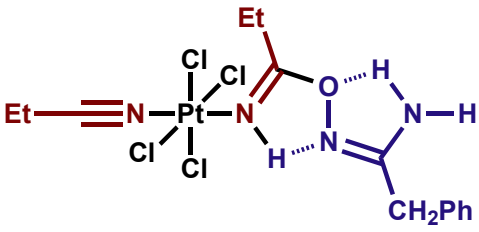
В качестве исходных соединений использованы комплексы *транс*-$[PtCl_2(RCN)_2]$ и *цис*-$[PtCl_2(RCN)_2]$ (R = Et, Ph, NMe_2), а также *транс*-$[PtCl_2(NCNC_5H_{10})_2]$, полученные по методикам [101, 134, 135], *транс*-$[PtCl_4(RCN)_2]$ (R = Et, Ph, NMe_2), полученные хлорированием соответствующих комплексов платины(II) [16, 136, 137], а также амидоксимы $MeC(NH_2)$=NOH и *n*-R'$C_6H_4C(NH_2)$=NOH (R = NMe_2, Me, H, CN, NO_2), полученные по методикам [111, 138].

В работе без дополнительной очистки использовали ацетонитрил (Acros organics), пропионитрил (Acros organics), *n*-диметиламинобензонитрил (Aldrich), *n*-метилбензонитрил (Aldrich), бензонитрил (Aldrich), 1,4-дицианобензол (Aldrich), *n*-нитробензонитрил (Aldrich), диметилцианамид (Acros organics), 1-пиперидинкарбонитрил (Aldrich), трибензиламин (Aldrich) и гидрохлорид гидроксиламина (Реахим).

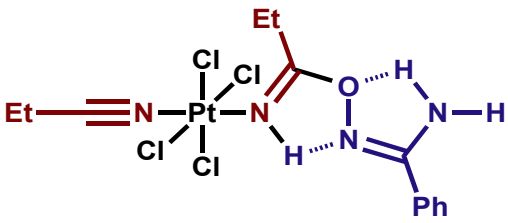
5.3 Экспериментальная часть к главе 2

5.3.1 Синтез моно-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(IV) 7–10 (общая методика)

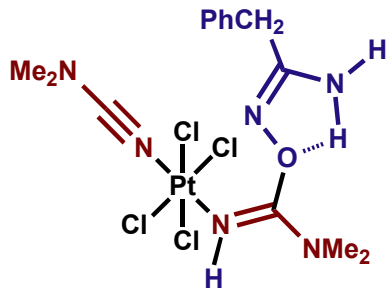
Раствор амидоксима R'C(NH_2)=NOH (R' = $PhCH_2$, Ph) (75 мкмоль) в дихлорметане (2 мл) добавили к интенсивно перемешиваемому раствору [$PtCl_4(RCN)_2$] (R = Et, NMe_2) (75 мкмоль) в дихлорметане (25 мл, R = Et; 10 мл, R = NMe_2) в течение 15 мин при комнатной температуре. После перемешивания в течение 5 мин при комнатной температуре смесь переносили на силикагель, находящийся в хроматографической колонке. Смесь была поделена на хроматографической колонке (элюент: ацетон/хлороформ = 1:10). Первая фракция была собрана и растворитель был упарен при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные жёлтые порошки были затем высушены на воздухе в течение ночи при комнатной температуре.



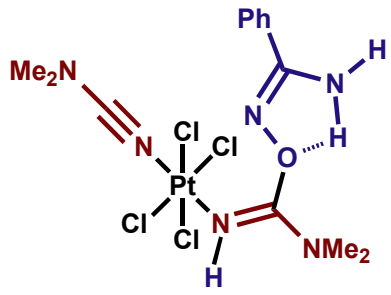
7. Выход 81%. $T_{разл}$ 133 °C. Вычислено для $C_{14}H_{20}N_4Cl_4OPt•¼Et_2O$: C, 29.26; H, 3.68; N, 9.10. Найдено: C, 29.18; H, 3.55; N, 9.22%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 1139.991 ([2M – EtCN + H]$^+$, вычислено 1139.963), 1161.939 ([2M – EtCN + Na]$^+$, вычислено 1161.945). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3476(ср-сил), 3352(сил) ν($N_{амид}$–H); 3253(ср, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 3059(сл), 3029(сл), 2987(сл-ср), 2941(сл), 2921(сл), 2881(сл) ν(C–H); 2340(ср-сил) ν(C≡N); 1653(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1627(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1492(ср), 1464(сил), 1438(сил) δ(C–H); 1406(ср-сил) δ($N_{амид}$–H); 722(ср), 703(ср) δ(C–H)$_{Ar}$, 627(сл), 544(ср) δ(C–H)$_{Et}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2/0.4 мл) R_f = 0.65. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.78 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.45–7.25 (м, 5H, Ph), 4.86 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.26 (к, 2H, CH_2), 3.10 (к, 2H, CH_2), 1.53 (т, 3H, CH_3), 1.31 (т, 3H, CH_3).



8. Выход 95%. $T_{разл}$ 144 °C. Вычислено для $C_{13}H_{18}N_4Cl_4OPt•Et_2O$: C, 27.71; H, 3.37; N, 9.37. Найдено: C, 27.59; H, 3.11; N, 9.42%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 547.011 ([M – Cl]$^+$, вычислено 547.014), 1187.965 ([2M – H + Na]$^+$, вычислено 1187.948). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3548(сл), 3482(ср), 3415(ср), 3362(ср) ν($N_{амид}$–H); 3245(сл-м, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 3067(оч сл) ν(C_{Ar}–H); 2984(сл), 2917(сл) ν(C–H) (CH_3); 2942(сл), 2852(сл) ν(C–H) (CH_2); 2327(сл-ср) ν(C≡N); 1663(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1617(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1565(ср) ν(C=C)$_{Ar}$; 1466(ср), 1430(ср) ν(C=C)$_{Ar}$ и δ(C–H)$_{Et}$; 1406(ср) δ($N_{амид}$–H); 775(ср), 697(ср-сил) δ(C–H)$_{Ar}$, 634(сл-ср) δ(C–H)$_{Et}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2/0.4 мл) R_f = 0.70. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.87 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.66 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.58 (т, 1H, *n*-C*H*), 7.49 (т, 2H, *м*-C*H*) (Ph), 5.32 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.32 (к, 2H, CH_2), 3.10 (к, 2H, CH_2), 1.52 (т, 3H, CH_3), 1.39 (т, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси ацетон-хлороформ на воздухе при комнатной температуре.



9. Выход по ЯМР ^{1}H 100%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 579.948 ([M – $NCNMe_2$ + Na]$^+$, вычислено 579.959), 590.050 ([M – Cl]$^+$, вычислено 590.057), 1216.067 ([2M – Cl]$^+$, вычислено 1216.078). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3473(сил), 3415(сил) ν($N_{амид}$–H); 3336(ср) ν($N_{имин}$–H); 2969(сл), 2932(сл), 2851(сл), 2828(сл) ν(C–H); 2305(ср) ν(C≡N); 1653(ср-сил), 1637(сил), 1617(сил) ν(C=N) и/или δ(N–H), 775(сл), 704(сл) δ(C–H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.43. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.35–7.28 (м, 5H, Ph), 5.99 (с, ушир, 1H, N*H*), 5.56 (с, ушир, 1H, N*H*), 4.84 (с+д, $^2J_{PtH}$ 34 Гц, ушир, 1H, N*H*), 3.18 (с, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.15 (с, 2H, CH_2), 3.11 (с, 6H, $N(CH_3)_2$).



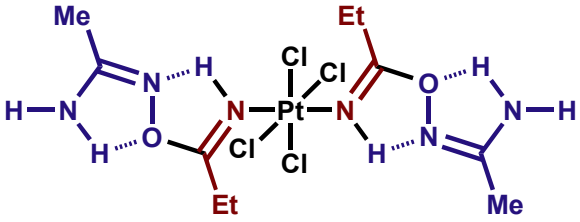
10. Выход 85%. $T_{разл}$ 139 °C. Вычислено для $C_{13}H_{20}N_6Cl_4OPt$: C, 25.46; H, 3.29; N, 13.70. Найдено: C, 25.78; H, 3.19; N, 13.29. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 564.930 ([M – $NCNMe_2$ + Na]$^+$, вычислено 564.941), 577.029 ([M – Cl]$^+$, вычислено 577.036), 599.011 ([M – Cl – H + Na]$^+$, вычислено 599.018), 614.986 ([M – Cl – H + K]$^+$, вычислено 614.992), 1191.010 ([2M – Cl]$^+$, вычислено 1191.041), 1767.026 ([3M – 2Cl – H]$^+$, вычислено 1767.069). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3466(ср), 3384(ср) ν($N_{амид}$–H); 3362(ср) ν($N_{имин}$–H); 3052(сл), 2934(сл) ν(C–H); 2307(ср) ν(C≡N); 1648(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1621(сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1577(сл) δ(N–H) и/или ν(C=N) и/или ν(C=C); 773(сл), 703(сл) δ(C–H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2/0.4 мл) R_f = 0.52. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.65 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.53–7.39 (2т, 3H, *м*-C*H* и *n*-C*H*) (Ph),

5.79 (с, ушир, 2H, NH_2), 4.88 (с+д, $^2J_{PtH}$ 34 Гц, ушир, 1H, NH), 3.21 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 3.13 (с, 6H, N(CH_3)$_2$).

5.3.2 Синтез *бис-O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(IV) 11–17 (общая методика)

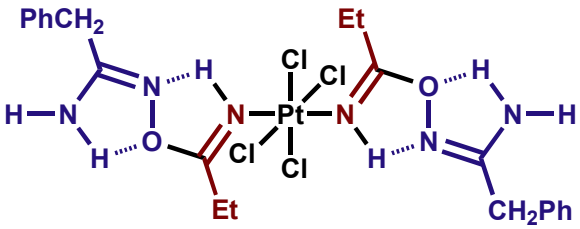
Раствор амидоксима (**5**, **6**) (или суспензия амидоксима (**4**)) (150 мкмоль) в дихлорметане (1 мл) добавляли к перемешиваемому раствору комплекса (**1**, **3**) (75 мкмоль) в дихлорметане (25 мл, **1**; 10 мл, **3**) (или к суспензии комплекса **2** в нитрометане (5 мл, УЗ диспергирование)) и смесь оставляли на 1 мин при комнатной температуре (**1**, **3**) (или на 10 мин при УЗ диспергировании (**2**)). Затем растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные жёлтые порошки промывали $CHCl_3$ (2 порции по 1 мл) и Et_2O (3 порции по 3 мл) и сушили на воздухе в течение 12 ч при комнатной температуре.

11. Выход 81%. $T_{разл}$ 154 °C. Вычислено для $C_{10}H_{22}N_6Cl_4O_2Pt$: C, 20.18; H, 3.73; N, 14.12.



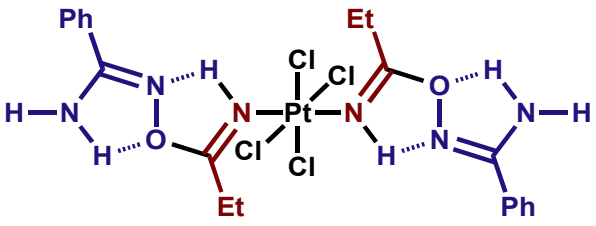
Найдено: C, 20.56; H, 3.77; N, 14.10%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 1208.054 ([2M + NH_4]$^+$, вычислено 1208.065). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3553(сл), 3501(ср-сил), 3418(сл-ср), 3367(ср-сил) ν($N_{амид}$–H); 3268(ср, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 2980(ср), 2939(сл-ср), 2876(сл) ν(C–H); 1663(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1610(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1465(ср), 1430(сил) δ(C–H); 1412(сил) δ($N_{амид}$–H); 588(сл), 528(сл-ср) δ(C–H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 8:1, 2/0.25 мл) R_f = 0.30. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-d_6, δ): 8.74 (с, ушир, 1H, NH), 6.60 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.09 (к, 2H, CH_2), 1.30 (т, 3H, CH_3) (Et), 1.99 (с, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в ацетоне на воздухе при комнатной температуре.

12. Выход 91%. $T_{разл}$ 172 °C. Вычислено для $C_{22}H_{30}N_6Cl_4O_2Pt$: C, 35.35; H, 4.05; N, 11.24.

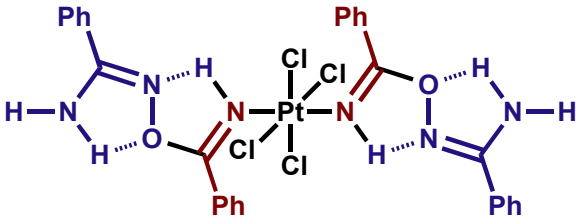


Найдено: C, 35.41; H, 4.07; N, 11.18%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 1495.161 ([2M + H]$^+$, вычислено 1495.164), 1517.149 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1517.146). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3480(ср-сил), 3373(сил) ν($N_{амид}$–H); 3247(ср, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 3031(сл), 2991(сл), 2943(сл), 2929(сл), 2880(сл) ν(C–H); 1620(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$ и ν(C=N)$_{оксим}$; 1496(ср), 1464(сил), 1441(сил) δ(C–H); 1402(ср) δ($N_{амид}$–H); 719(ср), 703(ср) δ(C–H)$_{Ar}$, 586(ср) δ(C–H)$_{Et}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2

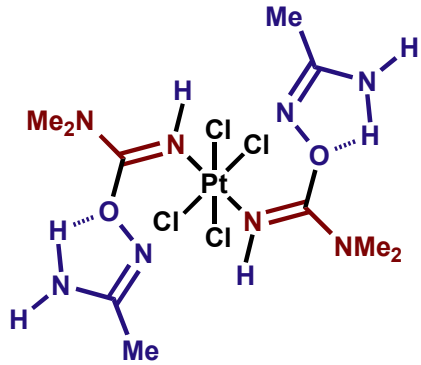
мл) R_f = 0.48. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.55 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, 1H, N*H*), 7.4–7.2 (м, 5H, Ph), 7.09 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.47 (с, 2H, CH_2Ph), 3.02 (к, 7.5 Гц, 2H, CH_2), 1.23 (т, 7.5 Гц, 3H, CH_3) (Et).



13. Выход 84%. $T_{разл}$ 173 °C. Вычислено для $C_{20}H_{26}N_6Cl_4O_2Pt$: C, 33.39; H, 3.64; N, 11.68. Найдено: C, 33.55; H, 3.66; N, 11.44%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 757.019 ($[M + K]^+$, вычислено 757.010), 1477.070 ($[2M + K]^+$, вычислено 1477.057), 2197.129 ($[3M + K]^+$, вычислено 2197.104). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3490(ср), 3371(ср-сил) ν($N_{амид}$–H); 3239(ср, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 3064(оч сл) ν(C_{Ar}–H); 2984(сл), 2921(сл) ν(C–H) (CH_3); 2943(сл), 2852(сл) ν(C–H) (CH_2); 1653(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1617(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1564(ср), 1497(сл) ν(C=C)$_{Ar}$; 1462(ср), 1434(сил) ν(C=C)$_{Ar}$ и δ(C–H)$_{Et}$; 1406(сил) δ($N_{амид}$–H); 780(ср), 696(ср-сил) δ(C–H)$_{Ar}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 8:1, 2/0.25 мл), R_f = 0.60. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.67 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, 1H, N*H*), 7.8–7.3 (м, 7H, Ph, NH_2), 3.13 (к, 7.5 Гц, CH_2), 1.29 (т, 7.5 Гц, CH_3) (Et). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси ацетон-хлороформ на воздухе при 45 ºC.

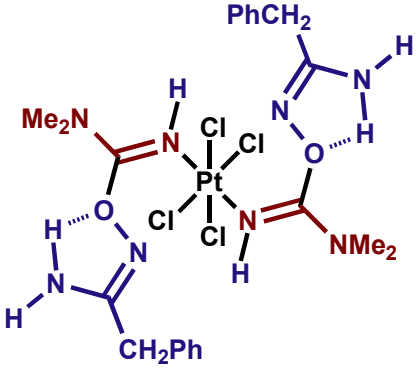


14. Выход 72%. $T_{разл}$ 158 °C. Вычислено для $C_{28}H_{26}N_6Cl_4O_2Pt$: C, 41.24; H, 3.21; N, 10.31. Найдено: C, 41.16; H, 3.42; N, 10.30%. ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3494(ср), 3390(ср-сил) ν($N_{амид}$–H); 3210(ср, ушир) ν($N_{имин}$–H•••N); 3070(сл), 3058(сл), 3028(оч сл) ν(C_{Ar}–H); 1654(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1616(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1598(сил), 1565(ср), 1495(сил) ν(C=C)$_{Ar}$; 1450(ср-сил) ν(C=C)$_{Ar}$ и δ(C–H)$_{Et}$; 1428(с) δ($N_{амид}$–H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.61. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.72 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.03 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.87 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.65–7.50 (м, 4H, *м-, п*-C*H*), 7.45 (т, 2H, *м*-C*H*), 7.09 (с, ушир, 2H, NH_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

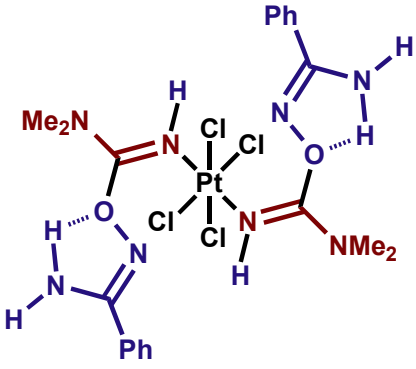


15. Выход 79%. $T_{разл}$ 176 °C. Вычислено для $C_{10}H_{24}N_8Cl_4O_2Pt$•¼Et_2O•½$CHCl_3$: C, 20.06; H, 4.00; N, 16.63. Найдено: C, 19.94; H, 4.09; N, 16.73%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 179.014 ($NH=C(NMe_2)ON=C(NH_2)Me + Cl]^+$, вычислено 179.069), 519.122 ($[M – 3Cl]^+$, вычислено 519.130), 589.055 ($[M – Cl]^+$, вычислено 589.068), 625.030 ($[M + H]^+$, вычислено 625.045), 733.150 ($[M – Cl + NH=C(NMe_2)ON=C(NH_2)Me]^+$, вычислено 733.169). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$):

3469(оч сил), 3395(ср-сил) ν($N_{амид}$–H); 3360(ср-сил) ν($N_{имин}$–H); 2968(сл), 2926(сл), 2893(сл), 2872(оч сл) ν(C_{Alk}–H); 1655(сил) ν(C=N)$_{оксим}$; 1610(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1469(сил) δ(C–H)$_{Et}$; 1426(ср) (C–H)$_{NMe}$; 1406(сил) δ($N_{амид}$–H); 623(сл), 592(ср) δ(C–H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.54. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 6.37 (с, ушир, 2H, NH_2), 5.30 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.02 (с, 6H, NMe_2), 1.76 (с, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.



16. Выход 80%. $T_{разл}$ 165 °C. Вычислено для $C_{22}H_{32}N_8Cl_4O_2Pt$•$2H_2O$: C 32.48, H 4.46, N 13.77. Найдено C 32.64, H 4.31, N 13.87. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 671.190 ([M – 3Cl]$^+$, вычислено 671.193), 705.151 ([M – H – 2Cl]$^+$, вычислено 705.154), 741.127 ([M – Cl]$^+$, 741.131), 799.082 ([M + Na]$^+$, 799.089), 1577.172 ([2M + Na]$^+$, 1577.190). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3452 (оч сил), 3398(сил) ν($N_{амид}$–H); 3334(оч сил) ν($N_{имин}$–H); 3062(оч сл), 3027(сл) ν(C_{Ar}–H); 2969(сл), 2933(сл), 2902(сл) ν(C–H)$_{Alk}$; 1653(сил) ν(C=N)$_{оксим}$; 1610(оч сил) ν(C=N)$_{имин}$; 1494(ср), ν(C=C)$_{Ar}$; 1471(м-с) ν(C=C)$_{Ar}$ и δ(C–H); 1425(сил) δ($N_{амид}$–H); 753(ср), 708(сил) δ(C–H)$_{Ar}$, 630(ср) δ(C–H)$_{Alk}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.64. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-д$_6$, δ): 7.40 (д, ушир, 2H, *o*-C*H*), 7.34–7.21 (м, 3H, *м-, п*-C*H*), 6.15 (с, ушир, 2H, NH_2), 5.02 (с+д, ушир, $^2J_{PtH}$ 24.5 Гц, 1H, N*H*), 3.46 (с, 2H, CH_2), 3.16 (с, 6H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в метаноле на воздухе при комнатной температуре.



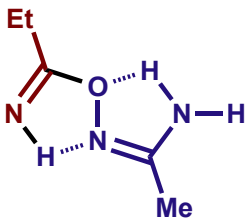
17. Выход 85%. $T_{разл}$ 175 °C. Вычислено для $C_{20}H_{28}N_8Cl_4O_2Pt$: C, 32.06; H, 3.77; N, 14.95. Найдено: C, 32.06; H, 4.07; N, 14.91%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения, *m/z*: 129.012 ([NH=C(NMe_2)ON=C(NH_2)Ph – Ph]$^+$, вычислено 129.077), 207.121 ([NH=C(NMe_2)ON=C(NH_2)Ph + H]$^+$, вычислено 207.124), 643.151([M – 3Cl]$^+$, вычислено 643.162), 678.120 ([M – 2Cl]$^+$, вычислено 678.131), 713.086 ([M – Cl]$^+$, вычислено 713.099), 749.063 ([M + H]$^+$, вычислено 749.076), 771.040 ([M + Na]$^+$, вычислено 771.058), 784.017 ([M + K]$^+$, вычислено 787.032). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3462 (оч сил), 3400(сил) ν($N_{амид}$–H); 3329(оч сил) ν($N_{имин}$–H); 3059(оч сл), 3030(оч сл) ν(C_{Ar}–H); 2977(сл), 2932(сл), 2879(сл) ν(C–H)$_{NMe}$; 1643(ср) ν(C=N)$_{оксим}$; 1617(осил, br) ν(C=N)$_{имин}$; 1570(ср), 1491(ср), ν(C=C)$_{Ar}$; 1469(м-с) ν(C=C)$_{Ar}$ и δ(C–H)$_{Me}$; 1400(ср) δ($N_{амид}$–H); 764(ср), 701(сил) δ(C–H)$_{Ar}$, 606(ср) δ(C–H)$_{Me}$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.54. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-д$_6$, δ): 7.9–7.65 (м, ушир, 2H, *o*-C*H*), 7.6–7.4 (м, 3H, *м-, п*-C*H*), 6.59 (с, ушир, 2H, NH_2), 5.13 (с,

ушир, 1H, N*H*), 3.24 (с, 6H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в хлороформе или ацетоне на воздухе при комнатной температуре.

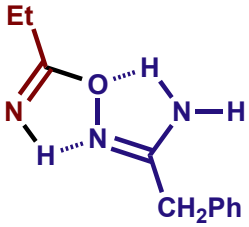
Вещества **7**, **8** и **11**–**17** стабильны на воздухе при комнатной температуре в твёрдом состоянии и в растворе в большинстве органических растворителей. Эти вещества также стабильны в растворе кипящего нитрометана по крайней мере в течение 2 ч (**11**–**17**), в то время как комплексы **7** и **8** в данных условиях разлагаются за 2 ч. Комплекс **10** разлагается в большинстве органических растворителей в течение 3 недель при комнатной температуре или за 45 мин в кипящем нитрометане с образованием большого количества неидентифицированных продуктов. Комплекс **9** не кристаллизовался и разлагался в течение 6 ч при комнатной температуре, он не был очищен от продуктов гидролиза и был охарактеризован в смеси с ними. В масс-спектре вещества **14** не было обнаружено квази-молекулярных и фрагментных ионов несмотря на проведение эксперимента в широком интервале напряжения на выходе капилляра и использования различных растворителей (MeOH, CH_2Cl_2, MeCN) и их смесей.

5.3.3 Декоординация *O*-иминоациламидоксимов 19–25

Смесь иминокомплекса (**11**–**17**) (60 мкмоль) и NaCN (17.7 мг, 360 мкмоль) растворяли в Me_2SO-d_6 (560 мкл) при комнатной температуре с образованием иминов **19**–**25** соответственно. Окончание процесса декоординации отслеживали методом ЯМР ^{1}H. Продукты детектировали и охарактеризовали с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H через 5 мин после проведения реакции, после чего охарактеризовали их методом ЯМР ^{13}C{^{1}H} (общее время накопления примерно 2 ч). В масс-спектрах реакционных смесей на фоне интенсивных сигналов, относящихся к Me_2SO-d_6, были детектированы пики квази-молекулярных ионов соответствующих амидоксимов (для **19**–**25**) и диметилмочевины (для **23**–**25**).

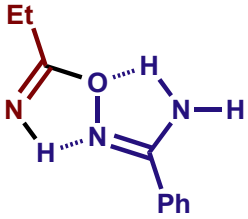


19. Выход по ЯМР ^{1}H 100%. Период полураспада около 8 сут. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 7.57 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.31 (с, ушир, 2H, NH_2), 2.16 (к, 2H, CH_2), 1.76 (с, 3H, CH_3), 1.08 (т, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C{^{1}H} (Me_2SO-д$_6$, δ): 167.51 (*C*(Et)(O)(=NH)), 158.23 (*C*(CH_3)(NH_2)(=N)), 26.17 (*C*H_2), 20.17 (*C*H_3), 11.05 (*C*H_3).

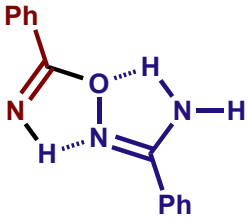


20. Выход по ЯМР ^{1}H 100%. Период полураспада около 6 сут. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 7.59 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.40–7.15 (м, 5H, Ph), 6.43 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.45 (с, 2H, CH_2), 2.17 (к, 2H, CH_2), 1.07 (т, 3H, CH_3).

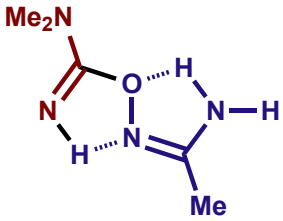
ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (Me_2SO-$д_6$, δ): 168.75 (*C*(Et)(O)(=NH)), 157.91 (*C*(CH_2Ph)(NH_2)(=N)), 137.89 (*unco*-C), 129.54 (*м*-*C*H), 129.10 (*о*-*C*H), 127.42 (*п*-*C*H), 37.67 (*C*H_2Ph), 25.91 (*C*H_2), 11.43 (*C*H_3).



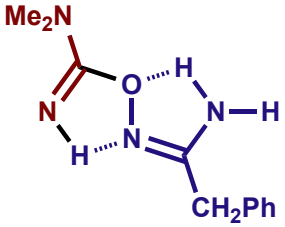
21. Выход по ЯМР ^1H 100%. Период полураспада около 5 сут. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 7.82 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.75 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.5–7.4 (м, 3H, *м*-C*H* и *п*-C*H*) (Ph), 6.76 (с, ушир, 2H, NH_2), 2.26 (к, 2H, CH_2), 1.13 (т, 3H, CH_3). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (Me_2SO-$д_6$, δ): 168.42 (*C*(Et)(O)(=NH)), 156.00 (*C*(Ph)(NH_2)(=N)), 132.64 (*unco*-C), 131.24 (*п*-*C*H), 129.24 (*о*-*C*H), 127.47 (*м*-*C*H), 25.91 (*C*H_2), 11.52 (*C*H_3).



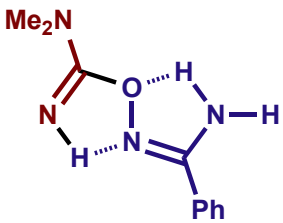
22. Выход по ЯМР ^1H 100%. Период полураспада около 6 сут. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.41 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.19 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.84 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.55–7.40 (м, 6H, *м*-C*H* и *п*-C*H*) (Ph), 7.02 (с, ушир, 2H, NH_2). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (Me_2SO-$д_6$, δ): 162.25 (*C*(Ph)(O)(=NH)), 162.22 (*C*(Ph)(NH_2)(=N)), 156.31 (*п*-*C*H), 132.68 (*п*-*C*H), 131.79 (*unco*-C), 131.35 (*unco*-C), 129.28 (*о*-*C*H), 128.99 (*о*-*C*H), 128.57 (*м*-*C*H), 127.69 (*м*-*C*H).



23. Выход по ЯМР ^1H 100%. Период полураспада около 7 мин. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 7.02 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.54 (с, ушир, 1H, N*H*), 5.65 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.29 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 1.82 (с, 3H, CH_3). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ не был получен в силу быстрого разложения имина в растворе.



24. Выход по ЯМР ^1H 100%. Период полураспада около 7 мин. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 7.40–7.17 (м, 5H, Ph), 6.69 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.36 (с, ушир, 1H, N*H*), 5.72 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.45 (с, 2H, CH_2), 3.29 (с, 6H, N(CH_3)$_2$). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ не был получен в силу быстрого разложения имина в растворе.

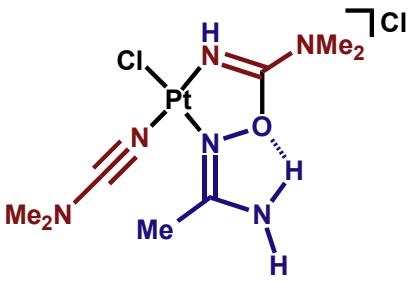


25. Выход по ЯМР ^1H 100%. Период полураспада около 7 мин. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 7.74 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.66–7.35 (м, 3H, *м*- и *п*-C*H*), 7.18 (с, ушир, 2H, NH_2), 5.86 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.36 (с, 6H, N(CH_3)$_2$). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ не был получен в силу быстрого разложения имина в растворе.

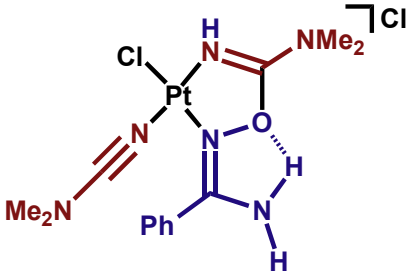
5.4 Экспериментальная часть к главе 3

5.4.1 Синтез моно-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II) 32–43

Реакция амидоксимов с *транс*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$] 30. Раствор амидоксима **4** или **6** (100 мкмоль) в нитрометане (3 мл, **4**) или в хлороформе (1 мл, **6**) по каплям в течение 5 мин добавляли к перемешиваемому раствору комплекса **30** (100 мкл) в нитрометане (1 мл, **4**) или в хлороформе (1,5 мл, **6**). Через 20 мин растворитель упаривали при пониженном давлении до объёма 0.5 мл. Образовался порошок (из **4**) или маслянистый остаток (из **6**), который закристаллизовали под воздействием УЗ. Светло-жёлтые порошки отфильтровали, промыли Et_2O (2 порции по 1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



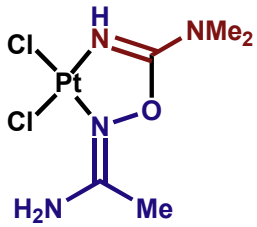
[**32**](Cl). Выход 93%. $T_{разл}$ 152 °C. Вычислено для $C_8H_{18}N_6Cl_2OPt•H_2O$: C, 19.28; H, 4.05; N, 16.87. Найдено: C, 19.39; H, 4.10; N, 16.73%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 445.095 ($[M – Cl]^+$, вычислено 445.082). ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): 3339(ср-сил), 3204(ср), 3159(ср-сил) ν(N−H); 2312(сил) ν(C≡N); 1674(оч сил), 1655(сил) ν(C=N); 658(сл-ср) δ(C−H). ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.64 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.86 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.57 (с, ушир, 1H, NH_2), 3.07 (с, 6H, NMe_2), 2.97 (с, 6H, NMe_2), 2.12 (с, 3H, CH_3).



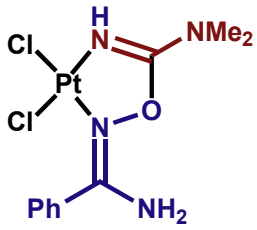
[**33**](Cl). Выход 67%. $T_{разл}$ 104 °C. Вычислено для $C_{13}H_{20}N_6Cl_2OPt•2H_2O$: C, 27.00; H, 4.18; N, 14.53. Найдено: C, 26.85; H, 4.21; N, 14.34%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 436.052 ($[M – Cl – NCNMe_2]^+$, вычислено 436.045), 507.107 ($[M – Cl]^+$, вычислено 507.098), 1012.203 ($[2M – H – 2Cl]^+$, вычислено 1012.189). ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): 3416(сил), 3358(сил), 3290(ср) ν(N−H); 3045(оч сл), 2995(оч сл), 2932(сл) ν(C−H); 2295(ср-сил) ν(C≡N); 1666(сил), 1626(оч сил) ν(C=N); 781(ср), 706(ср) δ(C−H). ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.88 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.56 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.75–7.70 (м, 4H, N*H* + *o*-, *n*-C*H*), 7.61 (т, 2H, *м*-C*H*), 3.13 (с, 6H, NMe_2), 2.58 (с, 6H, NMe_2).

Реакция амидоксимов с *цис*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$] 31. Раствор комплекса **31** (100 мкмоль) в нитрометане (1 мл) добавляли к раствору амидоксима **4** или **6** (110 мкмоль) в нитрометане (10 мл при 60 ºC, **4**; 2 мл при 20 ºC, **6**). Раствор оставляли на 6 ч (для **4**) или на 18 ч (для **6**) при

соответствующей температуре, после чего растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные твёрдые остатки промывали холодным (–5 ºС) хлороформом (1 мл), затем смесью MeOH/Et_2O (1:1 по объёму) (2 порции по 1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.

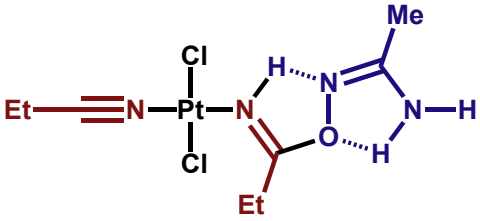


34. Выход 63%. $T_{разл}$ 162 °C. Вычислено для $C_5H_{12}N_4Cl_2OPt$: C, 14.64; H, 2.95; N, 13.66. Найдено: C, 14.88; H, 3.17; N, 13.48%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH:Me_2SO = 10:1, *m/z*): 432.988 ($[M + Na]^+$, вычислено 432.988), 453.046 ($[M – Cl + Me_2SO]^+$, вычислено 453.043), 842.989 ($[2M + Na]^+$, вычислено 842.987). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3373(оч сил), 3281(ср), 3227(ср), 3182(ср) ν(N−H); 2966(сл), 2935(сл), 2887(оч сл), 2818(оч сл) ν(C−H); 1661(оч сил), 1636(сил) ν(C=N); 571(ср), 530(ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.32. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 7.95 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.89 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.42 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.00 (с, 6H, NMe_2), 2.16 (с, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

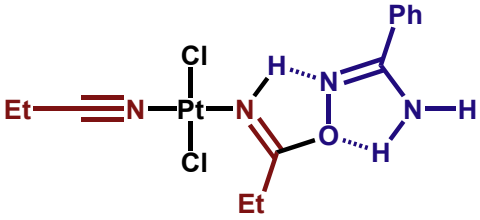


35. Выход 94%. $T_{разл}$ 158 °C. Вычислено для $C_{10}H_{14}N_4Cl_2OPt$: C, 25.43; H, 2.99; N, 11.86. Найдено: C, 25.17; H, 2.82; N, 11.74%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 490.035 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 490.048), 494.992 ($[M + Na]^+$, вычислено 495.004), 510.963 ($[M + K]^+$, вычислено 510.978), 962.030 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 962.063), 967.026 ($[2M + Na]^+$, вычислено 967.018), 982.996 ($[2M + K]^+$, вычислено 982.992), 1439.048 ($[3M + Na]^+$, вычислено 1439.032), 1455.011 ($[3M + K]^+$, вычислено 1455.006), 1911.069 ($[4M + Na]^+$, вычислено 1911.047), 1927.036 ($[4M + K]^+$, вычислено 1927.021). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3442(сил), 3432(сил) ν(N−H); 2961(сл), 2923(сл), 2853(сл) ν(C−H); 1653(ср), 1636(ср) ν(C=N); 782(сл), 705(сл), 668(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f = 0.31. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.36 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.30 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.62−7.50 (м, 5H, Ph), 7.46 (с, ушир, 1H, N*H*), 2.71 (с, 6H, NMe_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены из медленно упаривающейся реакционной смеси в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

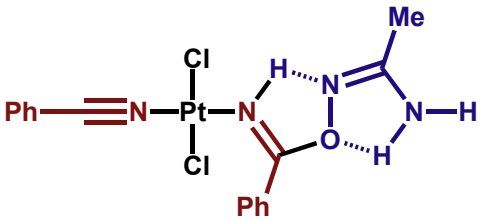
Реакция амидоксимов с *транс*/*цис*-[$PtCl_2(RCN)_2$] (R = Et, Ph) 26–29. Смесь амидоксима **4** или **6** (100 мкмоль) и комплекса **26–29** (100 мкмоль) растворяли в нитрометане (3 мл). Раствор оставляли на 3 ч при комнатной температуре, после чего растворитель упаривали при пониженном давлении. Жёлтые порошки промывали холодным (–5 ºС) хлороформом (2 порции по 1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



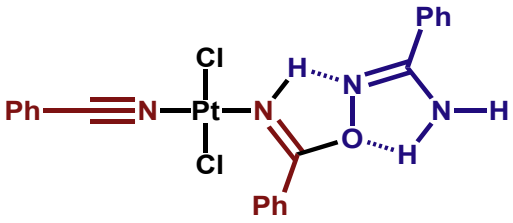
36. Выход 74%. $T_{разл}$ 114 °C. Вычислено для $C_8H_{16}N_4Cl_2OPt•¼CHCl_3$: C, 20.64; H, 3.41; N, 11.67. Найдено: C, 20.81; H, 3.58; N, 11.50%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 378.087 ($[M - H - 2Cl]^+$, вычислено 378.084), 415.068 ($[M - Cl]^+$, вычислено 415.061), 468.069 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 468.064), 865.082 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 865.091), 918.093 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 918.094). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3414(ср), 3350(сил), 3323(сил), 3228(ср), 3188(ср) ν(N−H); 2982(сл-ср), 2948(сл-ср), 2921(сл), 2884(сл) ν(C−H); 1670(ср), 1637(оч сил) ν(C=N); 588(сл), 536(сл-ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5:0.5 мл) R_f = 0.49. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.84 (с, ушир, 1H, N*H*), 4.86 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.07 (к, 2H, CH_2), 2.80 (к, 2H, CH_2), 1.95 (с, 3H, CH_3), 1.40 (т, 3H, CH_3), 1.38 (т, 3H, CH_3).



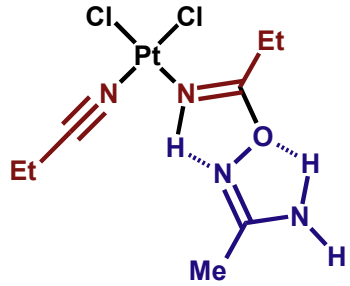
37. Выход 92%. $T_{разл}$ 122 °C. Вычислено для $C_{13}H_{18}N_4Cl_2OPt•H_2O$: C, 29.44; H, 3.80; N, 10.56. Найдено: C, 29.58; H, 3.51; N, 10.37%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 477.081 ($[M - Cl]^+$, вычислено 477.076), 535.039 ($[M + Na]^+$, вычислено 535.035), 551.012 ($[M + K]^+$, вычислено 551.009), 989.129 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 989.122), 1047.092 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1047.081), 1063.062 ([2M + K], вычислено 1063.055). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3427(ср), 3321(ср), 3246(сл), 3212(сл) ν(N−H); 2986(сл), 2944(сл), 2917(сл), 2881(сл) ν(C−H); 1666(сл), 1626(сил) ν(C=N); 780(сл), 696(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.55. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.98 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.64 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.55 (т, 1H, *n*-C*H*), 7.47 (т, 2H, *м*-C*H*), 5.21 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.15 (к, 2H, CH_2), 2.80 (к, 2H, CH_2), 1.47 (т, 3H, CH_3), 1.38 (т, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в этаноле на воздухе при комнатной температуре.



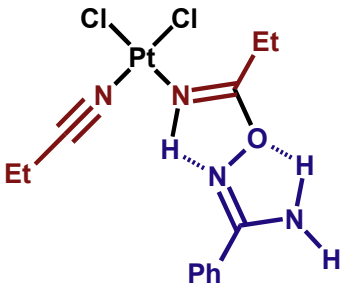
38. Выход 57%. $T_{разл}$ 136 °C. Вычислено для $C_{16}H_{16}N_4Cl_2OPt•0.1CHCl_3$: C, 34.64; H, 2.91; N, 10.04. Найдено: C, 34.74; H, 2.87; N, 9.90%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 474.092 ($[M - 2Cl - H]^+$, вычислено 474.084), 511.068 ($[M - Cl]^+$, вычислено 511.061). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3454(сил), 3413(сил), 3264(ср) ν(N−H); 3072(сл), 2926(ср), 2851(сл) ν(C−H); 1619(сил) ν(C=N); 781(сл), 758(ср), 684(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.41. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.60 (д, 2H, Ph), 8.32 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.83−7.50 (м, 8H, Ph), 4.98 (с, ушир, 2H, NH_2), 2.03 (с, 3H, CH_3).



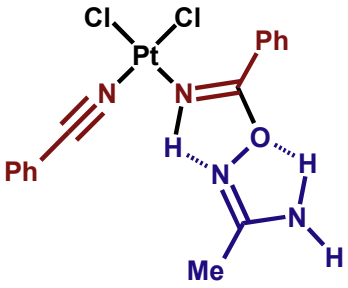
39. Выход 82%. $T_{разл}$ 136 °C. Вычислено для $C_{21}H_{18}N_4Cl_2OPt{\bullet}CHCl_3$: C, 36.31; H, 2.63; N, 7.70. Найдено: C, 36.25; H, 2.53; N, 7.71%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 607.032 ($[M - H]^+$, вычислено 607.037), 1181.105 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 1181.122), 1215.071 ($[2M - H]^+$, вычислено 1215.083), 1239.077 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1239.081). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3489(сил), 3439(сил), 3268(ср) ν(N−H); 3068(сл), 2924(ср), 2853(сл) ν(C−H); 1654(сил), 1624(сил) ν(C=N); 755(сл), 696(сл), 683(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.63. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.65 (д, 2H, Ph), 8.45 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.77–7.48 (м, 13H, Ph), 5.29 (с, ушир, 2H, NH_2).



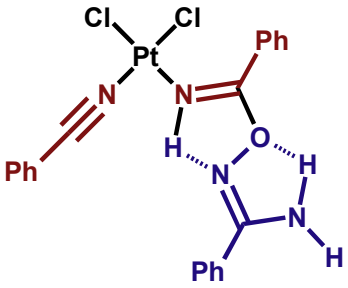
40. Выход 71%. $T_{разл}$ 97 °C. Вычислено для $C_8H_{16}N_4Cl_2OPt$: C, 21.34; H, 3.58; N, 12.44. Найдено: C, 21.47; H, 3.52; N, 12.40%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 378.089 ($[M - H - 2Cl]^+$, вычислено 378.084), 415.066 ($[M - Cl]^+$, вычислено 415.061), 451.043 ($[M + H]^+$, вычислено 451.037), 468.071 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 468.064), 865.090 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 865.091), 918.089 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 918.094), 939.019 ($[2M + K]^+$, вычислено 939.023), 1278.129 ($[3M - H - 2Cl]^+$, вычислено 1278.144), 1351.093 ($[3M + H]^+$, вычислено 1351.097). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3417(ср), 3322(сил), 3242(ср) ν(N−H); 2988(сл), 2948(сл-ср), 2921(сл-ср), 2886(сл) ν(C−H); 1672(ср), 1631(оч сил) ν(C=N); 608(сл), 523(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 3:1, 1.5/0.5 мл) R_f = 0.43. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.74 (с, ушир, 1H, N*H*), 5.06 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.07 (к, 2H, CH_2), 2.80 (к, 2H, CH_2), 2.01 (с, 3H, CH_3), 1.43 (т, 3H, CH_3), 1.38 (т, 3H, CH_3).



41. Выход 83%. $T_{разл}$ 110 °C. Вычислено для $C_{13}H_{18}N_4Cl_2OPt{\bullet}H_2O$: C, 29.44; H, 3.80; N, 10.56. Найдено: C, 29.37; H, 3.62; N, 10.66%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 513.064 ($[M + H]^+$, вычислено 513.053), 530.091 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 530.080), 535.047 ($[M + Na]^+$, вычислено 535.035), 551.019 ($[M + K]^+$, вычислено 551.009), 1042.133 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 1042.125), 1047.098 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1047.081), 1063.063 ($[2M + K]^+$, вычислено 1063.055). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3424(сил), 3332(ср), 3241(ср) ν(N−H); 3064(сл), 2992(сл), 2942(сл) ν(C−H); 1599(ср) ν(C=N); 776(сл), 752(сл), 697(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.61. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.89 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.68 (д, 2H, *o*-C*H*), 7.59 (т, 1H, *n*-C*H*), 7.51 (т, 2H, *м*-C*H*) (Ph), 5.25 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.15 (к, 2H, CH_2), 2.75 (к, 2H, CH_2), 1.47 (т, 3H, CH_3), 1.38 (т, 3H, CH_3).



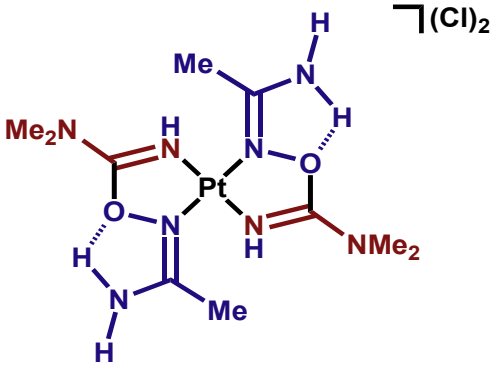
42. Выход 55%. $T_{разл}$ 85 °C. Вычислено для $C_{16}H_{16}N_4Cl_2OPt$: C, 35.18; H, 2.95; N, 10.26. Найдено: C, 35.24; H, 2.92; N, 10.13%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 546.049 ($[M + H]^+$, вычислено 546.043), 563.078 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 563.069). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3447(сил), 3351(сил), 3276(ср) ν(N−H); 3193(ср), 3064(сл), 2963(сл-ср), 2924(сл), 2866(сл) ν(C−H); 1648(ср), 1623(оч сил) ν(C=N); 805(ср), 757(ср), 697(ср), 684(ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f = 0.39. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.63 (д, 2H, *о*-C*H*), 8.41 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.64–7.49 (м, 4H, Ph), 7.42 (т, 2H, *м*-C*H*), 7.23 (д, 2H, *о*-C*H*), 5.10 (с, ушир, 2H, NH_2), 2.06 (с, 3H, CH_3).



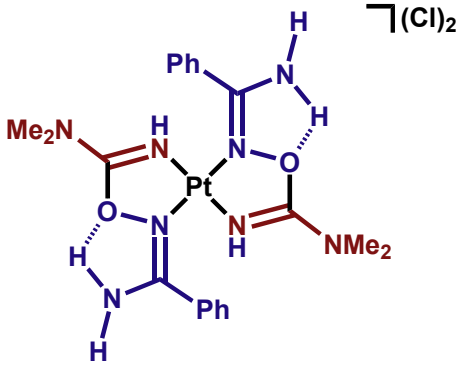
43. Выход 70%. $T_{разл}$ 128 °C. Вычислено для $C_{21}H_{18}N_4Cl_2OPt$: C, 41.46; H, 2.98; N, 9.21. Найдено: C, 41.24; H, 2.92; N, 9.39%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 609.108 ($[M + H]^+$, вычислено 609.053), 626.136 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 626.080), 631.092 ($[M + Na]^+$, вычислено 631.035), 647.066 ($[M + K]^+$, вычислено 647.009), 1234.209 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 1234.125), 1239.174 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1239.081), 1255.141 ($[2M + K]^+$, вычислено 1255.055). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3417(сил), 3326(ср), 3206(ср) ν(N−H); 3064(сл), 2961(ср), 2934(сл) ν(C−H); 1625(сил), 1599(ср) ν(C=N); 775(сл), 750(сл), 691(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.37. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.70 (д, 2H, *о*-C*H*), 8.59 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.72 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.66–7.49 (м, 7H, Ph), 7.42 (т, 2H, *м*-C*H*), 7.24 (д, 2H, *о*-C*H*), 5.33 (с, ушир, 2H, NH_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

5.4.2 Синтез бис-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II) 44–61

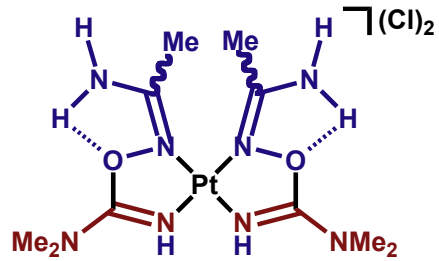
Реакция амидоксимов с *транс*/*цис*-[$PtCl_2(NCNMe_2)_2$] 30, 31. Раствор амидоксима **4** или **6** (200 мкмоль) в нитрометане (1 мл, для **6**) или в метаноле (1 мл, для **4**) добавляли к раствору комплекса **30** или **31** (100 мкмоль) в нитрометане (2 мл). Гомогенный раствор оставляли на 10 ч при комнатной температуре (**30**) или на 100 ч при –8 ºС (**31**). Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали нитрометаном (2 порции по 2 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



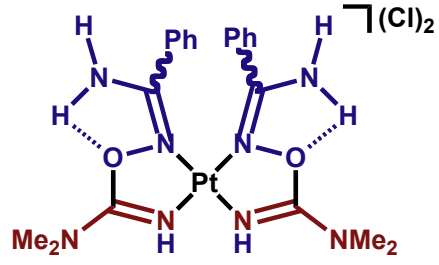
[**44**](Cl)$_2$ Выход 73%. $T_{разл}$ 225 °C. Вычислено для $C_{10}H_{24}N_8Cl_2O_2Pt•½H_2O$: C, 21.32; H, 4.47; N, 19.89. Найдено: C, 21.46; H, 4.55; N, 19.75%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 482.155 ([M − 2Cl − H]$^+$, вычислено 482.154). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3432(ср), 3425(ср), 3290(ср), 3181(ср), 3058(ср) ν(N−H); 2925(сл), 2853(сл), 2824(сл) ν(C−H); 1649(сил), 1613(ср) ν(C=N); 767(сл), 724(сл), 687(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.60 (с, 1H, N*H*$_2$), 8.00 (с, 1H, N*H*$_2$), 7.11 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.09 (с, ушир, 6H, NMe_2), 2.73 (с, 3H, C*H*$_3$).



[**45**](Cl)$_2$. Выход 82%. $T_{разл}$ 168 °C. Вычислено для $C_{20}H_{28}N_8Cl_2O_2Pt•½H_2O$: C, 34.94; H, 4.25; N, 16.30. Найдено: C, 35.08; H, 4.36; N, 16.26%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 303.593 ([M − 2Cl]$^{2+}$, вычислено 303.596), 606.177 ([M − 2Cl − H]$^+$, вычислено 606.185). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3448(ср), 3414(сил), 3401(сил), 3151(ср) ν(N−H); 2990(ср), 2959(ср), 2926(ср) ν(C−H); 1649(сил) ν(C=N); 778(сл), 694(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 9.10 (с, 1H, N*H*$_2$), 8.84 (с, 1H, N*H*$_2$), 7.85–7.60 (м, 6H, N*H*+Ar), 2.73 (с, ушир, 6H, NMe_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в этаноле на воздухе при комнатной температуре.



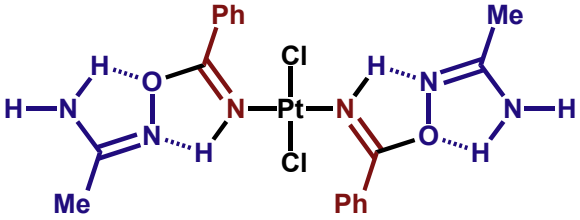
[**49**](Cl)$_2$. Выход 62%. $T_{разл}$ 156 °C. Вычислено для $C_{10}H_{24}N_8Cl_2O_2Pt•2H_2O$: C, 20.34; H, 4.78; N, 18.98. Найдено: C, 20.46; H, 4.67; N, 18.87%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 482.149 ([M − 2Cl − H]$^+$, вычислено 482.154). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3406(сил), 3246(ср), 3150(ср) ν(N−H); 2935(сл) ν(C−H); 1643(сил) ν(C=N); 726(сл), 682(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.70 (с, 1H, N*H*$_2$), 8.55 (с, 1H, N*H*$_2$), 8.01 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.11 (с, ушир, 6H, NMe_2), 2.17 (с, 3H, C*H*$_3$).



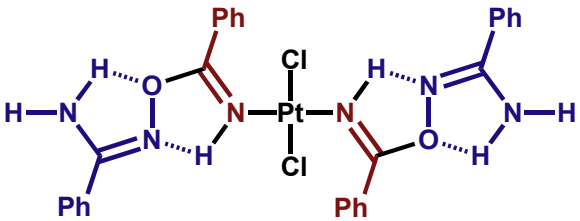
[**50**](Cl)$_2$. Выход 75%. $T_{разл}$ 142 °C. Вычислено для $C_{20}H_{28}N_8Cl_2O_2Pt•2H_2O$: C, 33.62; H, 4.51; N, 15.68. Найдено: C, 33.43; H, 4.67; N, 15.68%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 303.597 ([M − 2Cl]$^{2+}$, вычислено 303.596). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3448(сил) ν(N−H); 2961(сл), 2932(сл), 2875(сл) ν(C−H); 1636(сил) ν(C=N); 776(сл), 690(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.87 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.25 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 7.94 (с, ушир,

1H, NH_2), 7.67−7.60 (м, 3H, *о*- и *п*-C*H*), 7.49 (т, 2H, *м*-C*H*), 3.15 (с, 6H, NMe_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

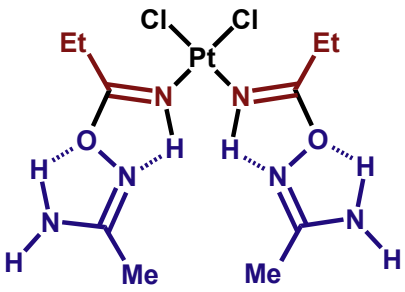
Реакция амидоксимов 4, 6 с *транс*/*цис*-[$PtCl_2(RCN)_2$] (R = Et, Ph) 26–29. Смесь амидоксима **4** или **6** (220 мкмоль) и комплекса **26**–**29** (100 мкмоль) растворяли (при получении **57** и **59**) или суспензировали (при получении **56**, **58**, **60** и **61**) в нитрометане (3 мл). Интенсивно перемешиваемая суспензия (или гомогенный раствор без перемешивания) оставляли на 24 ч (**28** и **29**) или на 48 ч (**26** и **27**) при комнатной температуре, после чего реакционная смесь охлаждали до 4 ºС. Образовавшиеся светло-жёлтые порошки отфильтровали, промыли $CHCl_3$ (2 порции по 1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



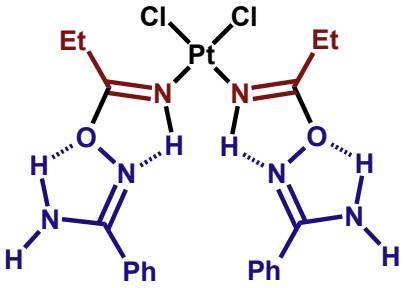
56. Выход 83%. $T_{разл}$ 156 °C. Вычислено для $C_{18}H_{22}N_6Cl_2O_2Pt•½H_2O$: C, 34.35; H, 3.68; N, 13.35. Найдено: C, 34.36; H, 3.66; N, 13.19%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 548.125 ($[M - 2Cl - H]^+$, вычислено 548.132), 585.100 ($[M - Cl]^+$, вычислено 585.109), 621.073 ($[M + H]^+$, вычислено 621.085), 643.056 ($[M + Na]^+$, вычислено 643.067), 1168.198 ($[2M - 2Cl - H]^+$, вычислено 1168.210), 1205.173 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 1205.187), 1258.179 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 1258.190), 1789.230 ($[3M - 2Cl - H]^+$, вычислено 1789.288), 1861.219 ($[3M + H]^+$, вычислено 1861.241), 1883.195 ($[3M + Na]^+$, вычислено 1883.223). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3494(ср), 3354(ср-сил), 3188(ср-сил) ν(N−H); 3056(сл), 3003(сл), 2968(сл), 2925(сл) ν(C−H); 1669(ср-сил), 1623(оч сил) ν(C=N); 778(ср), 702(сл), 690(ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 4:1, 2/0.5 мл) R_f = 0.35. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.32 (д, 2H, *о*-C*H*), 8.18 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.69 (т, 1H, *п*-CH), 7.57 (т, 2H, *м*-CH), 7.10 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.84 (с, ушир, 1H, N*H*), 1.91 (с, 3H, CH_3).



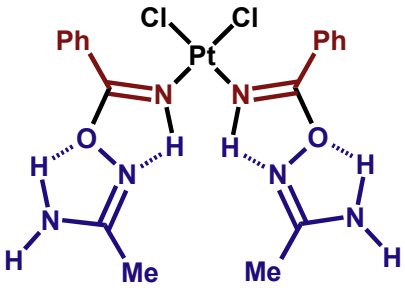
57. Выход 87%. $T_{разл}$ 143 °C. Вычислено для $C_{28}H_{26}N_6Cl_2O_2Pt•H_2O$: C, 44.10; H, 3.70; N, 11.02. Найдено: C, 44.08; H, 3.52; N, 11.13%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH:Me_2SO = 10:1, *m/z*): 787.157 ($[M - Cl + Me_2SO]^+$, вычислено 787.154). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3491(ср-сил), 3340(ср-сил), 3283(ср-сил), 3258(пл) ν(N−H); 3173 (сл), 3055(сл) ν(C−H); 1622(оч сил) ν(C=N); 777(ср-сил), 696(сил) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 10:1, 2/0.2 мл) R_f = 0.66. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.90 (д, 2H, *о*-C*H*), 8.47 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.85 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.72 (т, 1H, *п*-CH), 7.63–7.50 (м, 5H, *м*-, *п*-CH), 7.39 (с, ушир, 2H, NH_2).



58. Выход 66%. $T_{разл}$ 154 °C. Вычислено для $C_{10}H_{22}N_6Cl_2O_2Pt$: C, 22.91; H, 4.23; N, 16.03. Найдено: C, 22.78; H, 4.19; N, 16.14%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 452.133 ($[M - 2Cl - H]^+$, вычислено 452.132), 489.111 ($[M - Cl]^+$, вычислено 489.109), 525.093 ($[M + H]^+$, вычислено 525.085), 542.147 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 542.112). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3496(ср), 3344(сил), 3201(ср) ν(N−H); 3083(ср), 2941(сл-ср), 2881(сл) ν(C−H); 1664(ср-сил), 1626(оч сил) ν(C=N); 794(сл), 700(сл-ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 1:1, 1/1 мл) R_f = 0.62. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 7.92 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.90 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.62 (с, ушир, 1H, N*H*), 2.89 (к, 2H, CH_2), 1.81 (с, 3H, CH_3), 1.25 (т, 3H, CH_3).

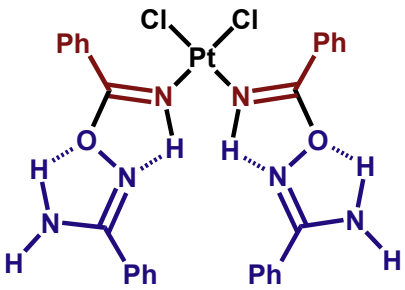


59. Выход 69%. $T_{разл}$ 149 °C. Вычислено для $C_{20}H_{26}N_6Cl_2O_2Pt$•¾H_2O: C, 36.29; H, 4.19; N, 12.70. Найдено: C, 36.28; H, 4.17; N, 12.65%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 576.167 ($[M - 2Cl - H]^+$, вычислено 576.163), 613.143 ($[M - Cl]^+$, вычислено 613.140), 649.120 ($[M + H]^+$, вычислено 649.117), 666.149 ($[M + NH_4]^+$, вычислено 666.143), 687.077 ($[M + K]^+$, вычислено 687.073), 1261.260 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 1261.249), 1314.263 ($[2M + NH_4]^+$, вычислено 1314.253), 1335.203 ($[2M + K]^+$, вычислено 1335.182). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3496(ср), 3373(ср), 3299(сил), 3227(ср-сил), 3185(ср) ν(N−H); 3059(сл-ср), 2988(сл-ср), 2941(сл-ср), 2918(сл), 2888(сл), 2849(сл) ν(C−H); 1671(сил), 1629(оч сил) ν(C=N); 777(сл), 695(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 4:1, 2/0.5 мл) R_f = 0.57. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.38 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.85 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.55–7.40 (м, 3H, *м*-, *п*-CH), 7.16 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.00 (к, 2H, CH_2), 1.35 (т, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены из реакционной смеси в нитрометане при комнатной температуре.



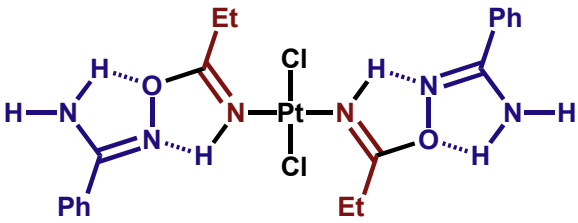
60. Выход 81%. $T_{разл}$ 152 °C. Вычислено для $C_{18}H_{22}N_6Cl_2O_2Pt$: C, 34.85; H, 3.57; N, 13.55. Найдено: C, 34.91; H, 3.49; N, 13.47%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 621.090 ($[M + H]^+$, вычислено 621.085), 643.073 ($[M + Na]^+$, вычислено 643.067), 659.046 ($[M + K]^+$, вычислено 659.041), 1241.175 ($[2M + H]^+$, вычислено 1241.163), 1263.160 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1263.145), 1279.135 ($[2M + K]^+$, вычислено 1279.119). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3495(ср-сил), 3448(ср), 3376(ср-сил), 3321(сил), 3219(ср-сил), 3187(ср-сил) ν(N−H); 3062(сл), 2980(сл), 2932(сл) ν(C−H); 1658(сил), 1622(оч сил) ν(C=N); 785(ср), 699(сл) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.44. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.61 (д, 2H, *о*-C*H*),

7.79 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.70–7.50 (м, 3H, *м*-, *п*-CH), 6.96 (с, ушир, 1H, N*H*), 6.64 (с, ушир, 1H, N*H*), 1.75 (с, 3H, CH_3).



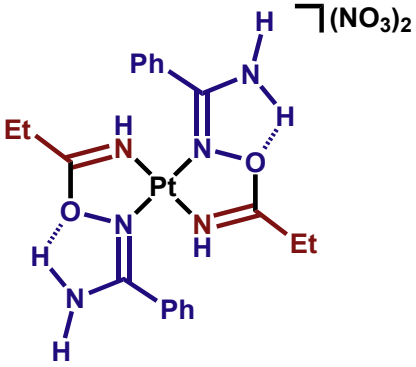
61. Выход 87%. $T_{разл}$ 153 °C. Вычислено для $C_{28}H_{26}N_6Cl_2O_2Pt$: C, 45.17; H, 3.52; N, 11.29. Найдено: C, 45.01; H, 3.49; N, 11.42%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 709.147 ([M – Cl]$^+$, вычислено 709.140), 745.123 ([M + H]$^+$, вычислено 745.117), 767.107 ([M + Na]$^+$, вычислено 767.096), 783.080 ([M + K]$^+$, вычислено 783.073), 1453.262 ([2M – Cl]$^+$, вычислено 1453.249), 1489.234 ([2M + H]$^+$, вычислено 1489.226), 1511.221 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1511.208), 1527.197 ([2M + K]$^+$, вычислено 1527.182). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3482(ср), 3363(ср-сил), 3288(ср-сил) ν(N−H); 3059(сл), 2922(сл), 2859(сл) ν(C−H); 1636(сил), 1612(оч сил), ν(C=N); 776(ср), 694(ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 8:1, 2/0.25 мл) R_f = 0.46. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.72 (д, 2H, *о*-C*H*), 8.28 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.73 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.60–7.47 (м, 6H, *м*-, *п*-CH), 7.26 (с, ушир, 2H, NH_2).

Синтез комплекса 55. Раствор бензамидоксима **6** (200 мкмоль) в метаноле (0.5 мл) добавляли к раствору комплекса **37** (100 мкмоль) в метаноле (2 мл). Гомогенный раствор оставляли на 48 ч при комнатной температуре. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали MeOH (0.5 мл), Et_2O (1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.

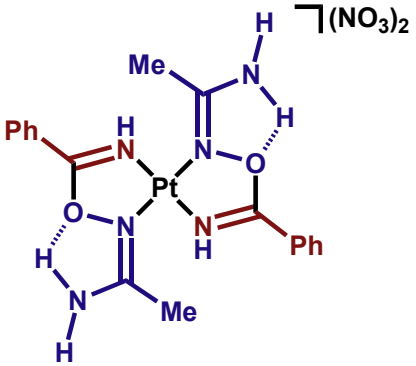


55. Выход 33%. $T_{разл}$ 144 °C. Вычислено для $C_{20}H_{26}N_6Cl_2O_2Pt{\bullet}H_2O$: C, 36.04; H, 4.23; N, 12.61. Найдено: C, 35.88; H, 4.18; N, 12.57%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH:Me_2SO = 10:1, *m/z*): 671.111 ([M + Na]$^+$, вычислено 671.098), 691.166 ([M – Cl + Me_2SO]$^+$, вычислено 691.154), 1261.254 ([2M – Cl]$^+$, вычислено 1261.249), 1319.213 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1319.208), 1339.267 ([2M – Cl + Me_2SO]$^+$, вычислено 1339.263). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3470(ср), 3418(ср), 3340(сил), 3286(ср-сил) ν(N−H); 3059(сл-ср), 2978(сл-ср), 2939(сл-ср), 2880(сл), 2831(сл) ν(C−H); 1660(пл), 1626(оч сил) ν(C=N); 781(ср), 694(ср) δ(C−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 6:1, 3/0.5 мл) R_f= 0.57. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 7.92 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.81 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.57–7.45 (м, 3H, *м*-, *п*-CH), 7.25 (с, ушир, 2H, NH_2), 3.02 (к, 2H, CH_2), 1.42 (т, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены из реакционной смеси в метаноле при комнатной температуре.

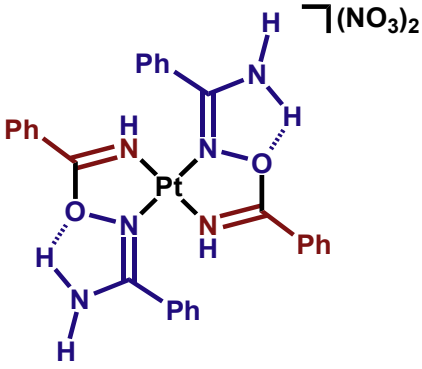
Хелатирование О-иминоациламидоксимов за счёт принудительной декоординации хлорид-аниона. Смесь комплекса (**55**–**61**) (50 мкмоль) и $AgNO_3$ (17 мг, 100 мкмоль) суспензировали в метаноле (2 мл). Интенсивно перемешиваемую суспензию оставляли на 30 мин без доступа света, после чего (при получении **47**) к реакционной смеси добавляли тёплый (55 ºС) метанол (10 мл) в целях растворения образовавшегося осадка **47**. Осадок AgCl отфильтровывали. Полученный гомогенный раствор упаривали при пониженном давлении (10–150 мбар) и полученные бесцветные порошки промывали CH_2Cl_2 (1 мл), Et_2O (1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



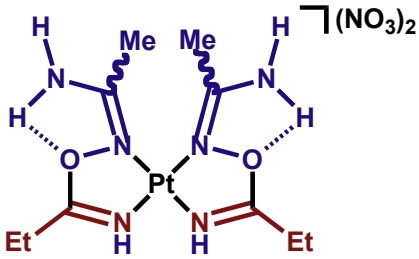
[**46**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. $T_{разл}$ 175 °C. Вычислено для $C_{20}H_{26}N_8O_8Pt•½H_2O$: C, 33.81; H, 3.83; N, 15.77. Найдено: C, 33.70; H, 3.44; N, 15.63%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 288.578 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 288.585), 304.591 $[M- 2NO_3 - H + MeOH]^{2+}$, вычислено 304.598), 576.152 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 576.163), 608.178 ($[M- 2NO_3 - H + MeOH]^+$, 608.189). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3432(сил), 3427(сил), 3367(сил) ν(N−H); 3055(ср), 2927(сл), 2853(сл) ν(C−H); 1669(ср), 1636(сил) ν(C=N); 1384(сил) ν(N−O); 780(сл), 728(сл), 706(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-$д_6$, δ): 9.23 (с, ушир, 1H, NH_2), 9.21 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.84 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.78 (т, 1H, *п*-C*H*), 7.68 (т, 2H, *м*-C*H*), 6.51 (с, ушир, 1H, N*H*), 2.46 (к, 2H, CH_2), 0.84 (т, 3H, CH_3). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси этанол-нитрометан (1:1 по объему) на воздухе при комнатной температуре.



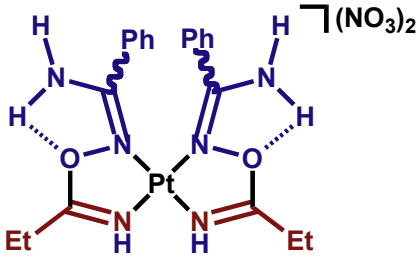
[**47**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. $T_{разл}$ 173 °C. Вычислено для $C_{18}H_{22}N_8O_8Pt$: C, 32.10; H, 3.29; N, 16.64. Найдено: C, 32.23; H, 3.39; N, 16.52%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 274.574 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 274.570), 548.134 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 548.132). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3385(ср), 3342(ср), 3313(ср), 3171(ср-сил) ν(N−H); 2947(сл) ν(C−H); 1668(ср), 1632(сил) ν(C=N), 1384(оч сил) ν(N−O); 777(сл-ср), 689(ср) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-$д_6$, δ): 10.73 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.95 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.71 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.20 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.83 (м, 1H, *п*-C*H*), 7.66 (т, 2H, *м*-C*H*), 1.24 (с, 3H, CH_3).



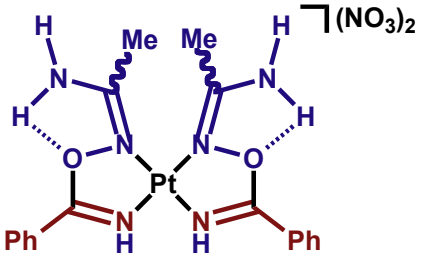
[**48**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. $T_{разл}$ 177 °C. Вычислено для $C_{28}H_{26}N_8O_8Pt•½H_2O$: C, 41.69; H, 3.37; N, 13.89. Найдено: C, 41.51; H, 3.41; N, 13.82%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 336.587 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 336.585), 672.167 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 672.163). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3421(ср-сил), 3366(сил), 3186(ср-сил) ν(N−H); 3053(сл), 2960(сл), 2925(сл), 2854(сл) ν(C−H); 1622(оч сил) ν(C=N); 1384(сил) ν(N−O); 787(ср), 692(ср) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 9.37 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 9.35 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 7.99–7.97 (д + с, ушир, 3H, *о*-C*H* + N*H*), 7.86–7.77 (м, 2H, 2*п*-C*H*), 7.72 (т, 2H, *м*-C*H*), 7.63–7.58 (м, 4H, *о*-, *м*-C*H*).



[**51**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. Элементный анализ не был выполнен в силу достаточно быстрого разложения комплекса. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 226.567 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 226.572), 452.129 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 452.137). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3434(ср-сил), 3337(ср), 3170(ср) ν(N−H); 2985(сл), 2920(сл), 2853(сл) ν(C−H); 1638(оч сил), 1592(ср) ν(C=N); 1384(оч сил) ν(N−O); 793(сл), 666(сл) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 10.48 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.88 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 8.65 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 2.81 (к, 2H, C*H*$_2$), 2.24 (с, 3H, C*H*$_3$), 1.23 (т, 3H, C*H*$_3$).

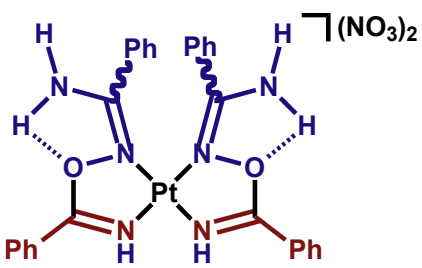


[**52**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. Элементный анализ не был выполнен в силу достаточно быстрого разложения комплекса. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 288.578 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 288.585), 576.151 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 576.163). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3433(ср-сил), 3329(ср), 3159(ср) ν(N−H); 3059(сл-ср), 2990(сл), 2946(сл), ν(C−H); 1653(сил), 1630(оч сил) ν(C=N); 1384(оч сил) ν(N−O); 774(ср), 698 (ср) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 10.50 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.45 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 8.43 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 7.67 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.58–7.47 (м, 3H, *м*- и *п*-C*H*), 2.84 (к, 2H, C*H*$_2$), 1.29 (т, 3H, C*H*$_3$).



[**53**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. $T_{разл}$ 139 °C. Вычислено для $C_{18}H_{22}N_8O_8Pt•2H_2O$: C, 34.38; H, 4.85; N, 14.58. Найдено: C, 34.37; H, 4.95; N, 14.50%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 274.569 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 274.570), 548.142 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 548.132). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3443(ср-сил), 3328(ср-сил), 3149(ср) ν(N−H); 2922(сл), 2849(сл) ν(C−H); 1654(ср), 1623(сил) ν(C=N); 1384(оч сил) ν(N−O); 780(сл-ср), 687(ср) δ(C−H). ЯМР ^{1}H

(Me_2SO-д$_6$, δ): 11.05 (с, ушир, 1H, N*H*), 9.04 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.72 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.22 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.86 (т, 1H, *п*-C*H*), 7.70 (т, 2H, *м*-C*H*), 2.37 (с, 3H, CH_3).



[**54**]$(NO_3)_2$. Выход около 100%. $T_{разл}$ 156 °C. Вычислено для $C_{28}H_{26}N_8O_8Pt•3¼H_2O$: C, 39.28; H, 3.83; N, 13.09. Найдено: C, 39.10; H, 3.54; N, 13.22%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 336.578 ($[M - 2NO_3]^{2+}$, вычислено 336.585), 672.158 ($[M - 2NO_3 - H]^+$, вычислено 672.163). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3429(ср-сил), 3316(ср-сил), 3134(ср) ν(N−H); 2935(сл), 2854(сл) ν(C−H); 1654(ср), 1626(сил) ν(C=N); 1384(оч сил) ν(N−O); 774(сл-ср), 693(ср) δ(C−H). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 11.23 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.64 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.62 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.26 (д, 2H, *о*-C*H*), 7.87 (т, 1H, *п*-C*H*), 7.78–7.68 (м, 5H, C*H*), 7.57 (т, 2H, *м*-C*H*). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси этанол-нитрометан (1:1 по объему) на воздухе при комнатной температуре.

5.4.3 Кинетические исследования сочетания оксимов PhC(R)=NOH (R = Me, NH_2) с комплексом *транс*-[$PtCl_2(EtCN)_2$] (26).

К раствору комплекса **26** (10.0 мг, 22.4 мкмоль) в 200 мкл $CDCl_3$ при комнатной температуре добавляли в качестве стандарта нитрометан 5 мкл и затем раствор оксима (R = Me, 3.2 мг, 24.0 мкмоль; R = NH_2 3.4 мг, 25.1 мкмоль) в 360 мкл $CDCl_3$. Смесь перемешали и быстро перенесли в ампулу для ЯМР. Ампулу сразу же перенесли в спектрометр ЯМР. Температура реакционной смеси поддерживалась равной 23.0 ºC. Расчёт констант скоростей реакции выполняли по формуле

$$k = \frac{1}{t(c^o_{oxime} - c^o_{complex})} \ln\left(\frac{c^o_{complex} c_{oxime}}{c^o_{oxime} c_{complex}}\right)$$

где

t – время, прошедшее после начала реакции;

c^o – начальные концентрации реагентов;

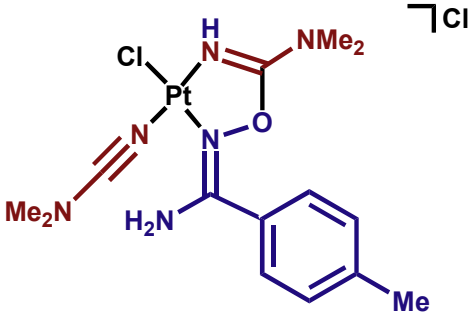
c – концентрации реагентов в момент времени *t*.

Расчёт доверительных интервалов проводили методом наименьших квадратов по 11 (R = Me) и 14 точкам (R = NH_2). Показательными являются данные по времени от начала реакции до 50%-ной конверсии комплекса: ~4 мин в реакции с бензамидоксимом и ~130 мин в реакции с ацетофенооксимом.

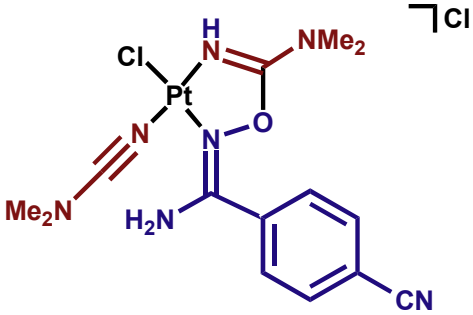
5.5 Экспериментальная часть к главе 4

5.5.1 Синтез хелатных моно-*O*-иминоациламидоксимных комплексов платины(II) 68–74 (общая методика)

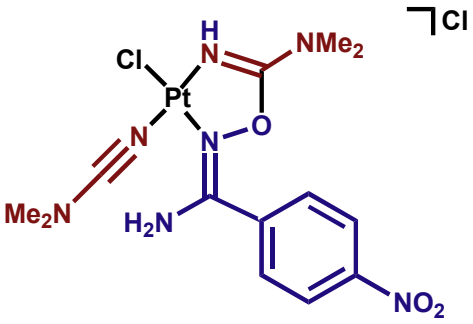
Порошок амидоксима (**65**–**67**) (100 мкмоль) добавляли к перемешиваемому раствору комплекса **30** или **63** (100 мкмоль) в хлороформе (2 мл). Через 10 мин растворитель упаривали при пониженном давлении до объёма 0.5 мл. Образовались маслянистые остатки, которые были закристаллизованы под воздействием УЗ. Светло-жёлтые порошки отфильтровали, промыли Et_2O (2 порции по 1 мл) и сушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе.



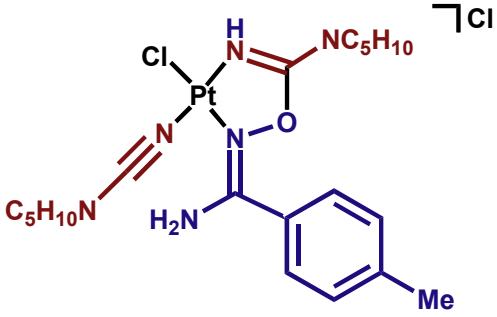
[**68**](Cl). Выход 89%. Вычислено для $C_{14}H_{22}N_6OCl_2Pt•2H_2O$: C, 28.39; H, 4.42; N, 14.19. Найдено: C, 28.43; H, 4.48; N, 14.14%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 451.069 ([M – NCNMe$_2$ – Cl]$^+$, вычислено 451.061), 521.120 ([M – Cl]$^+$, вычислено 521.114). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3419(сил), 3363(сил) ν(N–H); 3030(оч сл), 2984(оч сл), 2952(оч сл) ν(C–H); 2305 (ср) ν(C≡N); 1660(ср-сил), 1620(ср-сил) ν(C=N). ЯМР ^{1}H (Me$_2$SO-д$_6$, δ): 8.84 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 8.55 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 7.65 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.43 (д, 2H, C*H*), 7.30 (д, 2H, C*H*), 3.10 (с, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.71 (с, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.35 (с, 3H, C*H*$_3$).



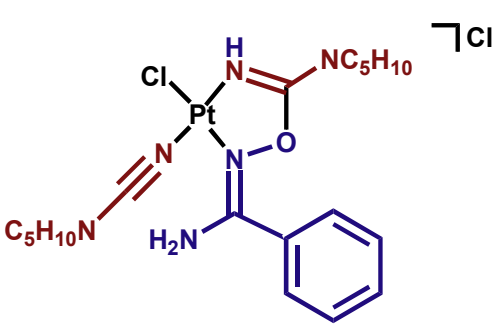
[**69**](Cl). Выход 87%. Вычислено для $C_{13}H_{19}N_7OCl_2Pt•2H_2O$: C, 27.87; H, 3.84; N, 16.25. Найдено: C, 27.91; H, 3.83; N, 16.28%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 462.044 ([M – NCNMe$_2$ – Cl]$^+$, вычислено 462.040), 532.095 ([M – Cl]$^+$, вычислено 532.093). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3424(сил), 3360(сил) ν(N–H); 3033(оч сл), 2988(оч сл), 2952(оч сл) ν(C–H); 2305(ср) и 2247(сил) ν(C≡N); 1666(ср-сил), 1624(ср-сил) ν(C=N). ЯМР ^{1}H (Me$_2$SO-д$_6$, δ): 8.88 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 8.57 (с, ушир, 1H, N*H*$_2$), 7.88 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.82 (д, 2H, C*H*), 7.59 (д, 2H, C*H*), 3.15 (с, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.76 (с, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$).



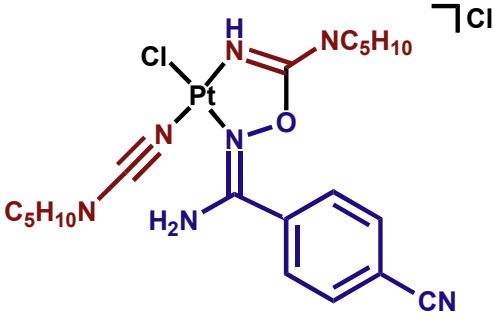
[**70**](Cl). Выход 82%. Вычислено для $C_{13}H_{19}N_7O_3Cl_2Pt•2H_2O$: C, 25.05; H, 3.72; N, 17.73. Найдено: C, 25.00; H, 3.76; N, 17.79%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 482.037 ([M – $NCNMe_2$ – Cl]$^+$, вычислено 482.030), 552.086 ([M – Cl]$^+$, вычислено 552.083). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3421(сил), 3360(сил) ν(N–H); 3030(оч сл), 2986(оч сл), 2952(оч сл) ν(C–H); 2305 (ср) ν(C≡N); 1666(ср-сил), 1622(ср-сил) ν(C=N); 1520(сил) $\nu(N=O)_{ac}$; 1342(сил) $\nu(N=O)_c$. ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.90 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.59 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.93 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.82 (д, 2H, C*H*), 7.55 (д, 2H, C*H*), 3.15 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.77 (с, 6H, N(CH_3)$_2$).



[**71**](Cl). Выход 84%. Вычислено для $C_{20}H_{30}N_6OCl_2Pt•2H_2O$: C, 35.72; H, 5.10; N, 12.50. Найдено: C, 35.81; H, 5.12; 12.53%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 491.098 ([M – $NCNC_5H_{10}$ – Cl]$^+$, вычислено 491.092), 601.181 ([M – Cl]$^+$, вычислено 601.176). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3410 (сил), 3368 (сил) ν(N–H); 3033 (оч сл), 2992 (оч сл), 2966 (оч сл) ν(C–H); 2288 (ср) ν(C≡N); 1666 (ср-сил), 1623 (ср-сил) ν(C=N). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.91 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.55 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.60 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.42 (д, 2H, C*H*), 7.20 (д, 2H, C*H*), 3.15–2.98 (м, 8H, NCH_2), 2.33 (с, 3H, CH_3), 1.62–1.48 (м, 6H, CH_2), 1.22–1.03 (м, 6H, CH_2).

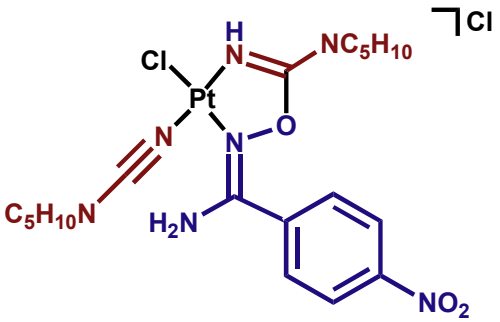


[**72**](Cl). Выход 67%. Вычислено для $C_{19}H_{28}N_6OCl_2Pt•2H_2O$: C, 34.66; H, 4.90; N, 12.76. Найдено: C, 34.81; H, 4.81; N, 12.64%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 479.092 ([M – $NCNC_5H_{10}$ – Cl]$^+$, вычислено 479.085). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3416 (сил), 3358 (ср) ν(N–H); 3045 (оч сл), 2932 (сл) ν(C–H); 2295(ср-сил) ν(C≡N); 1666 (ср-сил), 1626 (ср-сил) ν(C=N). ЯМР ^{1}H (Me_2SO-д$_6$, δ): 8.86 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.54 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.75–7.72 (м, 4H, N*H* + *o*-, *n*-C*H*), 7.61 (т, 2H, *м*-C*H*), 3.41–3.19 (м, 8H, NCH_2), 1.60–1.48 (м, 6H, CH_2), 1.23–1.03 (м, 6H, CH_2).



[**73**](Cl). Выход 80%. Вычислено для $C_{20}H_{27}N_7OCl_2Pt•2H_2O$: C, 35.14; H, 4.57; N, 14.34. Найдено: C, 35.12; H, 4.59; N, 14.47%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 502.073 ([M –

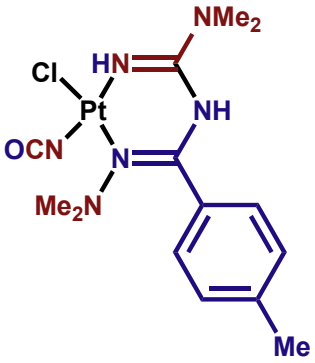
$NCNC_5H_{10} - Cl]^+$, вычислено 502.072), 612.157 ($[M - Cl]^+$, вычислено 612.156). ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): 3410 (сил), 3368 (сил) ν(N–H); 3038 (оч сл), 2992 (оч сл), 2966 (оч сл) ν(C–H); 2268(ср) и 2228(сил) ν(C≡N); 1666 (ср-сил), 1623 (ср-сил) ν(C=N). ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.93 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.64 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.70 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.65 (д, 2H, C*H*), 7.32 (д, 2H, C*H*), 3.24–2.95 (м, 8H, NCH_2), 1.66–1.50 (м, 6H, CH_2), 1.30–1.07 (м, 6H, CH_2).



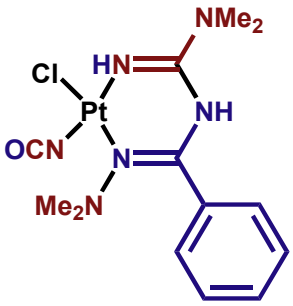
[**74**](Cl). Выход 84%. Вычислено для $C_{19}H_{27}N_7O_3Cl_2Pt•2H_2O$: C, 32.44; H, 4.44; N, 13.94. Найдено: C, 32.38; H, 4.49; N, 13.93%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 522.063 ($[M - NCNC_5H_{10} - Cl]^+$, вычислено 522.061), 632.147 ($[M - Cl]^+$, вычислено 623.146). ИК (KBr, отдельные полосы, $см^{-1}$): 3415 (сил), 3368 (сил) ν(N–H); 3038 (оч сл), 2992 (оч сл), 2969 (оч сл) ν(C–H); 2288 (ср) ν(C≡N); 1666 (ср-сил), 1624 (ср-сил) ν(C=N); 1520(сил) $ν(N=O)_{ac}$; 1342(сил) $ν(N=O)_c$. ЯМР ^1H (Me_2SO-$д_6$, δ): 8.95 (с, ушир, 1H, NH_2), 8.64 (с, ушир, 1H, NH_2), 7.72 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.62 (д, 2H, C*H*), 7.34 (д, 2H, C*H*), 3.19–2.98 (м, 8H, NCH_2), 1.66–1.52 (м, 6H, CH_2), 1.31–1.12 (м, 6H, CH_2).

5.5.2 Синтез продуктов внутримолекулярного сочетания амидной группы с диалкилцианамидом 75–82 (общая методика)

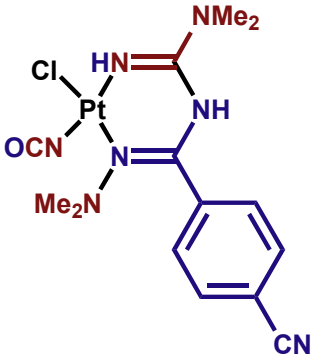
К раствору свежеприготовленного хелатного комплекса **33**, **68**–**74** в хлороформе (2 мл), через 7 мин после смешения реагентов, прибавляли раствор ТБА (100 мкмоль) в хлороформе (1 мл). Реакционную смесь оставляли на 1 ч при 40 ºC и затем ратвор охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли $CHCl_3$ (2 порции по 0.5 мл) и высушили в течение 12 ч при комнатной температуре на воздухе (при получении **76**–**78**, **81** и **82**). Раствор был нанесён на силикагель в короткой (длина 7 см, диаметр 0.7 см) колонке и хроматографирован (элюент: хлороформ/нитрометан = 5:1, для **75**; 12 мл хлороформа и, затем, хлороформ/нитрометан = 3:2, для **79** и **80**). Собирали первая фракцию и растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Комплексы **75**, **79** и **80** сушили в течение 1 ч при 10 мбар. Полученные цианатные комплексы **75**, **79** и **80** содержали небольшое количество (~5–10 мол%) дихлоридного комплекса (**91**, **95** и **96**, соответственно) в качестве примеси.



75. Выход 58%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 441.140 ([M − NCO − Cl − H]$^+$, вычислено 441.136), 478.117 ([M − NCO]$^+$, вычислено 478.112), 484.147 ([M − Cl]$^+$, вычислено 484.142), 521.124 ([M + H]$^+$, вычислено 521.118), 543.109 ([M + Na]$^+$, вычислено 543.100), 559.079 ([M + K]$^+$, вычислено 559.074), 997.223 ([2M − NCO]$^+$, вычислено 997.225), 1003.260 ([2M − Cl]$^+$, вычислено 1003.252), 1062.219 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1062.210), 1078.195 ([2M + K]$^+$, вычислено 1078.184). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 519.109 ([M − H]$^-$, вычислено 519.102), 1038.225 ([2M − H]$^-$, вычислено 1038.213). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3448(ср), 3379(ср-сил) ν(N−H); 2217(оч сил) ν(OCN); 1665(оч сил), 1624(ср-сил) ν(C=N); 1551(сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.47. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 8.84 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.42 (д, 2H, C*H*), 7.28 (д, 2H, C*H*), 5.98 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, ушир, 1H, N*H*), 3.05 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.58 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.39 (с, 3H, CH_3).

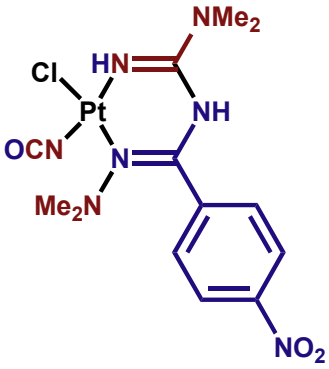


76. Выход 74%. Вычислено для $C_{13}H_{19}N_6OClPt•½H_2O$: C, 30.33; H, 3.92; N, 16.32. Найдено: C, 30.64; H, 3.86; N, 16.10%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 464.093 ([M − NCO]$^+$, вычислено 464.092), 470.102 ([M − Cl]$^+$, вычислено 470.121), 529.081 ([M + Na]$^+$, вычислено 529.080), 545.054 ([M + K]$^+$, вычислено 545.054), 1034.165 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1034.171), 1050.138 ([2M + K]$^+$, вычислено 1050.145). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 505.086 ([M − H]$^-$, вычислено 505.082), 1010.197 ([2M − H]$^-$, вычислено 1010.173). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3382(ср), 3245(ср), 3221(ср) ν(N−H); 2250(оч сил) ν(OCN); 1666(оч сил), 1619(ср-сил) ν(C=N); 1515(сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.42. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.03 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.55–7.45 (м, 5H, C*H*), 5.99 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, ушир, 1H, N*H*), 3.04 (с, 6H, N*Me*$_2$), 2.57 (с, 6H, N*Me*$_2$). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси метанол-нитрометан (1:1 по объему) на воздухе при комнатной температуре.

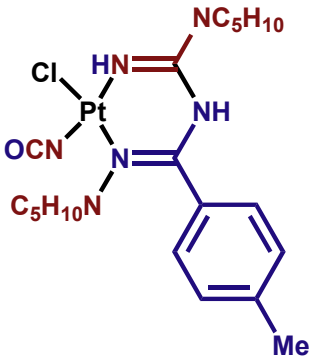


77. Выход 85%. Вычислено для $C_{14}H_{18}N_7OClPt•H_2O$: C, 30.63; H, 3.67; N, 17.86. Найдено: C, 30.58; H, 3.74; N, 17.94%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 489.094 ([M − NCO]$^+$, вычислено 489.088), 495.121 ([M − Cl]$^+$, вычислено 495.117), 554.084 ([M + Na]$^+$, вычислено 554.075), 570.060 ([M + K]$^+$, вычислено 570.049). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 530.088 ([M − H]$^-$, вычислено 530.078), 1060.179 ([2M − H]$^-$, вычислено 1060.164). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3432(ср), 3403(ср), 3345(ср), 3278(сл-ср) ν(N−H); 2245(оч сил) ν(OCN); 2232(ср-сил)

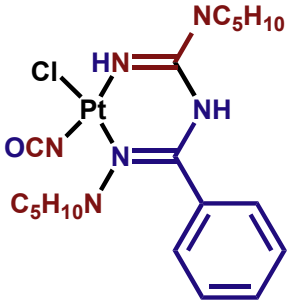
ν(C≡N); 1664(оч сил), 1648(сил) ν(C=N); 1539(сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.32. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.02 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.88 (д, 2H, C*H*), 7.76 (д, 2H, C*H*), 5.96 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.00 (с, 6H, NMe_2), 2.55 (с, 6H, NMe_2).



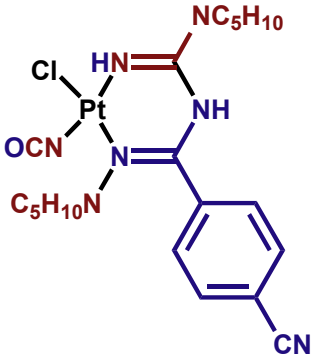
78. Выход 87%. Вычислено для $C_{13}H_{18}N_7O_3ClPt•½CHCl_3$: C, 26.56; H, 3.05; N, 16.06. Найдено: C, 26.50; H, 3.21; N, 15.93%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 472.103 ($[M - NCO - Cl - H]^+$, вычислено 472.101), 509.087 ($[M - NCO]^+$, вычислено 509.077), 515.100 ($[M - Cl]^+$, вычислено 515.106), 574.070 ($[M + Na]^+$, вычислено 574.065), 590.043 ($[M + K]^+$, вычислено 590.039). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 550.078 ($[M - H]^-$, вычислено 550.068), 1100.159 ($[2M - H]^-$, вычислено 1100.143). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3430(ср-сил), 3390(ср-сил), 3230(сл-ср) ν(N−H); 2231(оч сил) ν(OCN); 1666(оч сил), 1638(ср-сил) ν(C=N); 1521(ср-сил) $ν(N=O)_{ac}$, 1346(сил) $ν(N=O)_c$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.34. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.05 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.31 (д, 2H, C*H*), 7.82 (д, 2H, C*H*), 5.98 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.00 (с, 6H, NMe_2), 2.55 (с, 6H, NMe_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси метанол-нитрометан (1:1 по объему) на воздухе при комнатной температуре.



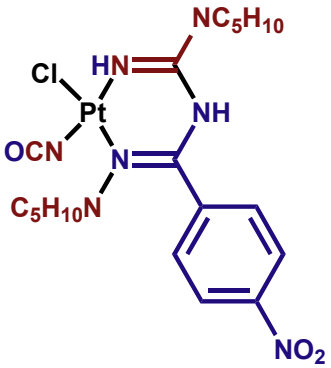
79. Выход 65%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 521.200 ($[M - NCO - Cl - H]^+$, вычислено 521.199), 558.176 ($[M - NCO]^+$, вычислено 558.175), 564.203 ($[M - Cl]^+$, вычислено 564.205), 601.182 ($[M + H]^+$, вычислено 601.181), 623.164 ($[M + Na]^+$, вычислено 623.163), 639.138 ($[M + K]^+$, вычислено 639.136), 1157.335 ($[2M - NCO]^+$, вычислено 1157.348), 1163.360 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 1163.377), 1200.338 ($[M + H]^+$, вычислено 1200.354), 1222.319 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1222.336), 1239.293 ($[2M + K]^+$, вычислено 1239.310). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 599.173 ($[M - H]^-$, вычислено 599.165), 1198.342 ($[2M - H]^-$, вычислено 1198.338). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3451(ср), 3361(ср) ν(N−H); 2938(сил), 2852(ср-сил) ν(C−H); 2266(оч сил) ν(OCN); 1659(оч сил), 1621(сил) ν(C=N); 1528(ср) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f = 0.51. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.28 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.37 (д, 2H, C*H*), 7.29 (д, 2H, C*H*), 6.41 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.40–3.20 (м, 8H, NCH_2), 1.65–1.55 (м, 6H, CH_2), 1.20–1.10 (м, 6H, CH_2).



80. Выход 52%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 507.185 ([M − NCO − Cl − H]$^+$, вычислено 507.183), 544.162 ([M − NCO]$^+$, вычислено 544.159), 550.191 ([M − Cl]$^+$, вычислено 550.189), 609.151 ([M + Na]$^+$, вычислено 609.147), 625.123 ([M + K]$^+$, вычислено 625.121), 1129.310 ([2M − NCO]$^+$, вычислено 1129.317), 1138.336 ([2M − Cl]$^+$, вычислено 1135.346), 1194.294 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1194.307), 1210.265 ([2M + K]$^+$, вычислено 1210.278). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 585.160 ([M − H]$^-$, вычислено 585.149), 1170.321 ([2M − H]$^-$, вычислено 1170.307). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3448(ср), 3375(ср) ν(N−H); 2932(сил), 2853(ср-сил) ν(C−H); 2269(оч сил) ν(OCN); 1659(оч сил), 1624(сил) ν(C=N); 1521(ср) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f = 0.53. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.37 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.49–7.45 (м, 5H, Ph), 6.44 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, ушир, 1H, N*H*), 3.40–3.20 (м, 8H, NCH_2), 1.65–1.55 (м, 6H, CH_2), 1.20–1.10 (м, 6H, CH_2).



81. Выход 86%. Вычислено для $C_{20}H_{26}N_7OClPt•½CHCl_3$: C, 36.71; H, 3.98; N, 14.62. Найдено: C, 36.70; H, 4.05; N, 14.62%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 532.179 ([M − NCO − Cl − H]$^+$, вычислено 532.173), 569.155 ([M − NCO]$^+$, вычислено 569.150), 575.181 ([M − Cl]$^+$, вычислено 575.179), 634.142 ([M + Na]$^+$, вычислено 634.138), 650.117 ([M + K]$^+$, вычислено 650.112), 1243.280 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1244.287), 1261.254 ([2M + K]$^+$, вычислено 1261.260). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 610.156 ([M − H]$^-$, вычислено 610.140), 1220.309 ([2M − H]$^-$, вычислено 1220.289). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3429(ср-сил), 3367(ср) ν(N−H); 2943(сил), 2859(ср-сил) ν(C−H); 2270(оч сил) ν(OCN); 2231(ср-сил) ν(C≡N); 1660(оч сил), 1631(ср-сил) ν(C=N); 1526(ср) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 3:1, 1.5/0.5 мл) R_f = 0.43. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.60 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.91 (д, 2H, C*H*), 7.77 (д, 2H, C*H*), 6.45 (с+д, $^2J_{PtH}$ = 34 Гц, ушир, 1H, N*H*), 3.40–3.20 (м, 8H, NCH_2), 1.70–1.40 (м, 12H, CH_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси метанол-нитрометан (1:1 по объему) на воздухе при комнатной температуре.

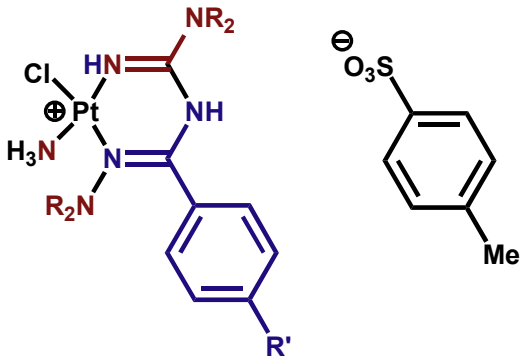


82. Выход 85%. Вычислено для $C_{18}H_{26}N_6O_2Cl_2Pt•1½CHCl_3$: C, 30.40; H, 3.42; N, 12.10. Найдено: C, 30.43; H, 3.45; N, 12.16%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 552.169 ([M − NCO − Cl − H]$^+$, вычислено 552.163), 589.145 ([M − NCO]$^+$, вычислено 589.140), 595.172 ([M − Cl]$^+$, вычислено 595.169), 654.133 ([M + Na]$^+$, вычислено 654.128), 670.107 ([M + K]$^+$, вычислено 670.102), 1284.259

([2M + Na]$^+$, вычислено 1284.266), 1301.231 ([2M + K]$^+$, вычислено 1301.240). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 630.147 ([M − H]$^-$, вычислено 630.130), 1260.280 ([2M − H]$^-$, вычислено 1260.269). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3437(ср-сил), 3390(ср-сил) ν(N−H); 2941(сил), 2855(ср-сил) ν(C−H); 2270(оч сил) ν(OCN); 1651(оч сил), 1633(ср-сил) ν(C=N); 1516(ср-сил) ν(N=O)$_{ac}$, 1345(сил) ν(N=O)$_c$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 3:1, 1.5/0.5 мл) R_f = 0.53. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.68 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.35 (д, 2H, C*H*), 7.85 (д, 2H, C*H*), 6.43 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.40–3.20 (м, 8H, NCH_2), 1.70–1.40 (м, 12H, CH_2).

5.5.3 Гидролиз координированного цианата в комплексах 75–82 с получением аммонийных комплексов [83–90](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)

Раствор ПТСК (100 мкмоль) в ацетоне (1 мл) добавляли к раствору цианатного комплекса (**75**–**82**) (100 мкмоль) в смеси метанол – нитрометан (1:1 по объему, 2 мл) и раствор оставляли на 10 мин при комнатной температуре. После этого из реакционной смеси отбирали 5-мкл аликвоту гомогенного раствора, которую разбавляли 1 мл MeOH. Комплексы [**83**–**90**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$) были детектированы масс-спектрометрически в полученных растворах, результаты приведены в **таблице 2**.



№ соединения	R_2	R'	[M – *n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$]$^+$	
			Найдено	Расчитано
[**83**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	Me$_2$	Me	495.135	495.134
[**84**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	Me$_2$	H	481.125	481.119
[**85**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	Me$_2$	CN	506.120	506.114
[**86**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	Me$_2$	NO$_2$	526.109	526.104
[**87**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	C$_5$H$_{10}$	Me	575.192	575.197
[**88**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	C$_5$H$_{10}$	H	561.189	561.181
[**89**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	C$_5$H$_{10}$	CN	586.181	586.177
[**90**](*n*-MeC$_6$H$_4$SO$_3$)	C$_5$H$_{10}$	NO$_2$	606.174	606.166

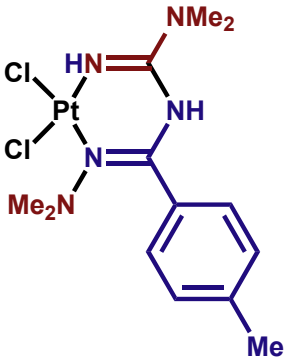
Таблица 2. Характерные пики комплексов **83**–**90** в спектрах ЭСИ$^+$-МС-ВР.

5.5.4 Получение дихлоридных амидразоновых комплексов 91–98

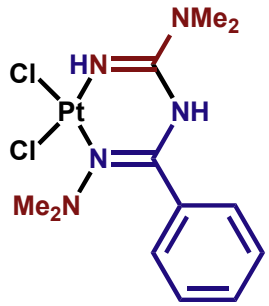
Методика 1. Получение комплексов 91–98 из диалкилцианамидных комплексов 30, 63 и амидоксимов 6, 65–67. Порошок ароматического амидоксима (**6**, **65**–**67**) (100 мкмоль) добавляли к интенсивно перемешивающемуся раствору комплекса (**30**, **63**) (100 мкмоль) в хлороформе (2 мл) при комнатной температуре. Через 7 мин к реакционной смеси добавляли раствор ТБА (100 мкмоль) в хлороформе (1 мл), после чего смесь оставляли на 1 ч при 40 ºС. Затем раствор ПТСК (100 мкмоль) в смеси метанол-нитрометан (1:1 по объёму, 1 мл) добавляли к реакционной смеси, которую, после этого, оставили на 2 ч при 40 ºС. Растворитель упарили при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные твёрдые остатки растворяли в смеси хлороформ – нитрометан (5:1 по объёму, 2–5 мл в зависимости от получаемого комплекса) и раствор наносили на силикагель, находящийся в небольшой (длина 7 см, диаметр 0.7 см) колонке. Смесь хроматографировали (элюент: хлороформ – нитрометан = 5:1 по объёму, 12 мл, затем хлороформ – нитрометан = 3:2 по объёму). Собирали первую фракцию и растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные комплексы **91**–**98** сушили в течение 1 ч при 10 мбар.

Методика 2. Получение комплексов 91–98 путём замещения аммиака на хлорид в комплексах [83–90]$^{+}$. Раствор тетрабутиламмоний хлорида (150 мкмоль) в хлороформе (0.5 мл) добавляли к раствору свежеприготовленного аммонийного комплекса (**83**–**90**) в хлороформе (3 мл) и реакционную смесь оставляли на 2 ч при 40 ºС. Растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные твёрдые остатки растворяли в смеси хлороформ – нитрометан (5:1 по объёму, 2–5 мл в зависимости от получаемого комплекса) и раствор был нанесён на силикагель, находящийся в небольшой (длина 7 см, диаметр 0.7 см) колонке. Смесь была хроматографирована (элюент: хлороформ – нитрометан = 5:1 по объёму, 12 мл, затем хлороформ – нитрометан = 3:2 по объёму). Собирали первую фракцию и растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Полученные комплексы **91**–**98** сушили в течение 1 ч при 10 мбар. Выходы около 65% (относительно исходного количества соответствующего цианатного комплекса **75**–**82**).

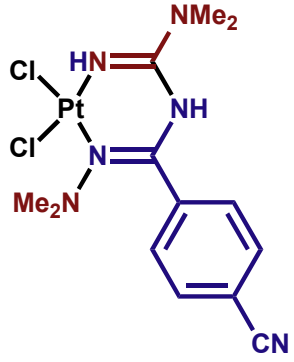
Далее указаны выходы по **Методике 1**, так как относительно исходных комплексов **30** и **63** они больше на ~5%, чем по **Методике 2**.



91. Выход 51%. Вычислено для $C_{13}H_{21}N_5Cl_2Pt•H_2O$: C, 29.38; H, 4.36; N, 13.18. Найдено: C, 29.47; H, 4.18; N, 13.01%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 478.110 ($[M - Cl]^+$, вычислено 478.108), 536.069 ($[M + Na]^+$, вычислено 536.067), 552.042 ($[M + K]^+$, вычислено 552.040), 991.182 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 991.185), 1027.158 ($[2M + H]^+$, вычислено 1027.162), 1049.138 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1049.144), 1065.112 ($[2M + K]^+$, вычислено 1065.118). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 469.025 ($[M - NMe_2]^-$, вычислено 469.027), 512.061 ($[M - H]^-$, вычислено 512.069), 1025.137 ($[2M - H]^-$, вычислено 1025.146). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3300(ср), 3246(сл-ср) ν(N−H); 1659(оч сил), 1614(ср-сил) ν(C=N); 1506(ср-сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.49. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-д$_6$, δ): 8.79 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.40 (д, 2H, C*H*), 7.27 (д, 2H, C*H*), 6.06 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.05 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.72 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.38 (с, 3H, ArCH_3).

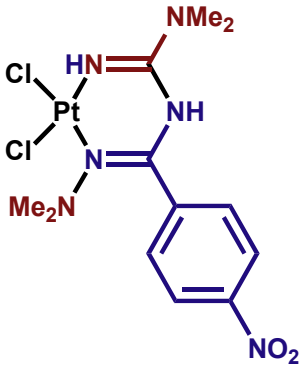


92. Выход 59%. Вычислено для $C_{12}H_{19}N_5Cl_2Pt$: C, 28.87; H, 3.84; N, 14.03. Найдено: C, 29.03; H, 3.76; N, 14.17%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 464.101 ($[M - Cl]^+$, вычислено 464.092), 522.060 ($[M + Na]^+$, вычислено 522.051), 538.034 ($[M + K]^+$, вычислено 538.025), 963.161 ($[2M - Cl]^+$, вычислено 963.154), 1021.119 ($[2M + Na]^+$, вычислено 1021.113), 1037.092 ($[2M + K]^+$, вычислено 1037.087). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 455.004 ($[M - NMe_2]^-$, вычислено 455.011), 498.046 ($[M - H]^-$, вычислено 498.053), 954.063 ($[2M - NMe_2]^-$, вычислено 954.073), 997.105 ($[2M - H]^-$, вычислено 997.115). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3308(ср), 3227(ср) ν(N−H); 1664(оч сил), 1616(ср-сил) ν(C=N); 1516(ср-сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.38. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-д$_6$, δ): 8.90 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.53–7.45 (м, 5H, Ph), 6.08 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.04 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.72 (с, 6H, N(CH_3)$_2$). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

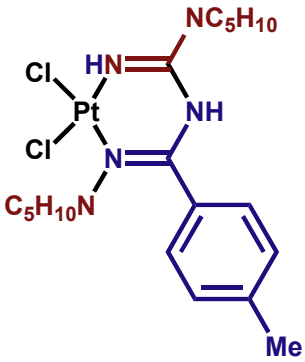


93. Выход 60%. Вычислено для $C_{13}H_{18}N_6Cl_2Pt•¼H_2O$: C, 29.53; H, 3.53; N, 15.89. Найдено: C, 29.36; H, 3.66; N, 16.05%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 547.046 ($[M + Na]^+$, вычислено 547.046), 563.026 ($[M + K]^+$, вычислено 563.020). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 509.034 ($[M - Me]^-$, вычислено 509.033), 523.050 ($[M - H]^-$, вычислено 523.049). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3371(ср), 3217(ср) ν(N−H); 2243(ср) ν(C≡N); 1666(оч сил), 1624(ср-сил) ν(C=N);

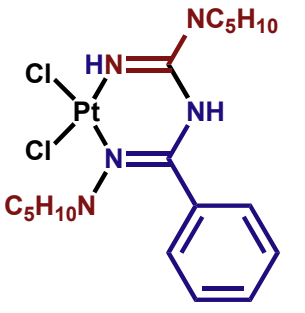
1528(ср-сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f= 0.33. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.13 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.91 (д, 2H, C*H*), 7.79 (д, 2H, C*H*), 6.13 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.02 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.70 (с, 6H, N(CH_3)$_2$).



94. Выход 55%. Вычислено для $C_{12}H_{18}N_6O_2Cl_2Pt•H_2O$: C, 25.63; H, 3.58; N, 14.95. Найдено: C, 25.51; H, 3.53; N, 14.79%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 509.079 ([M − Cl]$^+$, вычислено 509.077), 567.037 ([M + Na]$^+$, вычислено 567.036), 583.008 ([M + K]$^+$, вычислено 583.010), 1111.079 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1111.083). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 543.031 ([M − H]$^-$, вычислено 543.038), 1088.086 ([2M − H]$^-$, вычислено 1088.093). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3381(ср), 3358(ср-сил) ν(N−H); 1659(оч сил), 1637(ср-сил) ν(C=N); 1518(сил) ν(N=O)$_{ac}$, 1348(сил) ν(N=O)$_c$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f= 0.37. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.06 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.32 (д, 2H, C*H*), 7.84 (д, 2H, C*H*), 6.08 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.01 (с, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.70 (с, 6H, N(CH_3)$_2$).

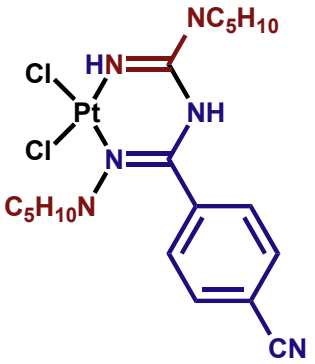


95. Выход 54%. Вычислено для $C_{19}H_{29}N_5Cl_2Pt•H_2O$: C, 37.32; H, 5.11; N, 11.45. Найдено: C, 37.49; H, 5.20; N, 11.45%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 558.178 ([M − Cl]$^+$, вычислено 558.171), 616.132 ([M + Na]$^+$, вычислено 616.129), 1209.278 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1209.269). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 592.134 ([M − H]$^-$, вычислено 592.132), 1185.279 ([2M − H]$^-$, вычислено 1185.271). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3364(ср), 3269(сл-ср) ν(N−H); 2932(сил), 2854(ср-сил) ν(C−H); 1649(оч сил), 1616(ср-сил) ν(C=N); 1516(ср-сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f= 0.53. ЯМР ^{1}H (Me_2CO-$д_6$, δ): 9.21 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.33 (д, 2H, C*H*), 7.26 (д, 2H, C*H*), 6.41 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.45–3.20 (м, 8H, NCH_2), 2.39 (с, 3H, CH_3), 1.65–1.50 (м, 6H, CH_2), 1.20–1.00 (м, 6H, CH_2). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при медленном упаривании раствора комплекса в нитрометане на воздухе при комнатной температуре.

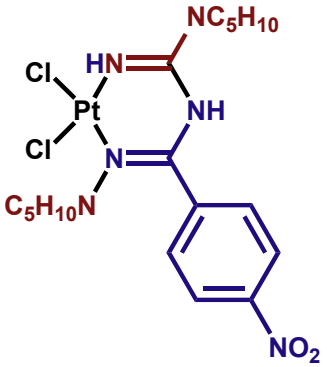


96. Выход 49%. Вычислено для $C_{18}H_{27}N_5Cl_2Pt•H_2O$: C, 36.19; H, 4.89; N, 11.72. Найдено: C, 36.40; H, 4.99; N, 11.66%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 544.160 ([M − Cl]$^+$, вычислено 544.155), 602.117 ([M + Na]$^+$, вычислено 602.113), 618.092 ([M + K]$^+$, вычислено 618.087), 1123.287 ([2M − Cl]$^+$, вычислено 1123.279), 1181.250 ([2M + Na]$^+$, вычислено 1181.238), 1197.236 ([2M + K]$^+$, вычислено 1197.212). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 578.107 ([M − H]$^-$, вычислено 578.116),

1157.224 ([2M − H]$^-$, вычислено 1157.240). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3366(ср), 3279(ср) ν(N−H); 2932(сил), 2853(ср-сил) ν(C−H); 1657(оч сил), 1618(ср-сил) ν(C=N); 1518(ср-сил) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 5:1, 2.5/0.5 мл) R_f = 0.46. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.33 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.46 (м, 5H, Ph), 6.48 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.45–3.20 (м, 8H, NC*H*$_2$), 1.65–1.50 (м, 6H, C*H*$_2$), 1.20–1.00 (м, 6H, C*H*$_2$).



97. Выход 53%. Вычислено для $C_{19}H_{26}N_6Cl_2Pt•H_2O$: C, 36.66; H, 4.53; N, 13.50. Найдено: C, 36.47; H, 4.44; N, 13.49%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 569.154 ([M − Cl]$^+$, вычислено 569.150), 627.110 ([M + Na]$^+$, вычислено 627.109). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 603.119 ([M − H]$^-$, вычислено 603.111), 1207.242 ([2M − H]$^-$, вычислено 1207.231). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3366(ср-сил) ν(N−H); 2943(сил), 2856(ср-сил) ν(C−H); 2226(ср) ν(C≡N); 1655(оч сил), 1620(ср-сил) ν(C=N); 1524(ср) δ(N−H). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 3:1, 1.5/0.5 мл) R_f = 0.57. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 10.48 (с, ушир, 1H, N*H*), 7.94 (д, 2H, C*H*), 7.68 (д, 2H, C*H*), 6.62 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.35–3.25 (м, 4H, NC*H*$_2$), 3.17–3.05 (м, 4H, NC*H*$_2$), 1.60–1.40 (м, 8H, C*H*$_2$), 1.10–0.95 (м, 4H, C*H*$_2$).

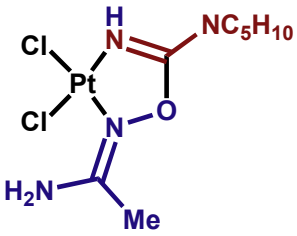


98. Выход 52%. Вычислено для $C_{18}H_{26}N_6O_2Cl_2Pt•1½H_2O$: C, 33.19; H, 4.49; N, 12.90. Найдено: C, 33.26; H, 4.42; N, 12.79%. ЭСИ-МС$^+$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 589.146 ([M − Cl]$^+$, вычислено 589.140), 647.106 ([M + Na]$^+$, вычислено 647.099), 663.076 ([M + K]$^+$, вычислено 663.073). ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 623.111 ([M − H]$^-$, вычислено 623.101). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3375(ср), 3192(ср-сил) ν(N−H); 2939(сил), 2856(ср-сил) ν(C−H); 1655(оч сил), 1623(ср-сил) ν(C=N); 1518(сил) ν(N=O)$_{ac}$, 1346(сил) ν(N=O)$_c$. ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.67. ЯМР ^{1}H (Me$_2$CO-д$_6$, δ): 9.03 (с, ушир, 1H, N*H*), 8.46 (д, 2H, C*H*), 8.08 (д, 2H, C*H*), 6.11 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.40–3.20 (м, 8H, NC*H*$_2$), 1.70–1.40 (м, 12H, C*H*$_2$).

5.5.5 Получение дихлоридных хелатных иминокомплексов 34 и 100

Раствор ацетамидоксима **4** (100 мкмоль) в нитрометане (2 мл) по каплям добавляли к интенсивно перемешивающемуся раствору комплекса **63** (100 мкмоль) в нитрометане (2 мл) при комнатной температуре и затем оставили реакционную смесь на 3 д при 60 ºC. Растворитель упарили при пониженном давлении при комнатной температуре и полученные

остатки растворили в смеси хлороформ – нитрометан (3:1 по объёму, 2 мл). Раствор нанесли на силикагель, находящийся в небольшой колонке (длина 7 см, диаметр 0.7 см) и смесь была хроматографирована (элюент: хлороформ – нитрометан = 2:1 по объёму). Собирали первую фракцию и растворитель упарили при пониженном давлении (10–150 мбар). Жёлтые порошки сушили в течение 1 ч при 10 мбар. Вещество **34** было получено с выходом 76% и описано ранее.



100. Выход 72%. Вычислено для $C_8H_{16}N_4Cl_2OPt$: C, 21.34; H, 3.58; N, 12.44. Найдено: C, 21.25; H, 3.51; N, 12.38%. ЭСИ-МС$^-$ высокого разрешения (MeOH, *m/z*): 449.029 ($[M-H]^-$, вычислено 449.022), 485.006 ($[M+Cl]^-$, вычислено 484.998), 935.038 ($[2M+Cl]^-$, вычислено 935.028). ИК (KBr, отдельные полосы, см$^{-1}$): 3439(ср), 3373(сил), ν(N−H); 2928(сил), 2858(ср) ν(C−H); 1645(оч сил) ν(C=N). ТСХ (элюент: хлороформ:ацетон = 2:1, 2/1 мл) R_f = 0.57. ^{1}H ЯМР (Me_2CO-$д_6$, δ): 8.47 (с, ушир, 1H, NH_2), 6.99 (с, ушир, 1H, NH_2), 6.58 (с, ушир, 1H, N*H*), 3.64–3.56 (м, 4H, NCH_2), 2.28 (с, 3H, CH_3), 1.66–1.58 (м, 6H, CH_2).

ГЛАВА 6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы было исследовано сочетание амидоксимов с нитрилами, координированными к платине(II) и платине(IV), а также оптимизированы методики получения *O*-иминоациламидоксимных комплексов платины. Обнаружено, что в зависимости от природы нитрила образующиеся иминолиганды существуют в различных конфигурациях: производные алкил- и арилкарбонитрилов существуют в *E*-конфигурации, а диалкилцианамидов – в *Z*-конфигурации.

Образующиеся имины настолько прочно связаны с металлоцентром платины(IV), что их не удаётся декоординировать даже в растворе пиридина при 85 ºС в течение суток. Тем не менее они с успехом могут быть получены в свободном виде в мягких условиях воздействием на полученные комплексы избытком цианида натрия.

Синтезированные *O*-иминоациламидоксимы с донорными заместителями $R'C(NH_2)=NOC(R)=NH$ (R = Et, Ph, NMe_2) ранее не были известны. Удалось установить, что свободные имины в зависимости от природы заместителя при атоме кислорода претерпевают превращения по разным путям. Производные алкил- и арилкарбонитрилов в течение нескольких дней претерпевают превращения по двум механизмам: циклизуются с образованием 1,2,4-оксадиазолов и распадаются на исходные нитрилы и амидоксимы. Имины, полученные сочетанием амидоксимов с диметилцианамидом, с периодом полураспада ~7 мин претерпевают неселективный распад, основным продуктом которого является диметилмочевина. Также установлено, что при распаде *O*-иминоациламидоксимов выход 1,2,4-оксадиазолов зависит от природы заместителей в имине.

Реакции нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрильным комплексам платины(II) протекают с бóльшими выходами и в более мягких условиях, чем подобные реакции с кетоксимами и альдоксимами. Реакционная способность по отношению к нуклеофильному присоединению амидоксимов к нитрилам, координированным к платине(II), уменьшается в ряду диметилцианамид > бензонитрил > пропионитрил. В рамках исследования было обнаружено, что комплексы в *цис*-конфигурации являются более активными в изучаемой реакции по сравнению с комплексами в *транс*-конфигурации. На основании кинетических исследований установлено, что амидная группа активирует оксимную группу по отношению к

нуклеофильному присоединению и сочетание нитрилов с бензамидоксимом протекает более чем на порядок быстрее по сравнению с сочетанием нитрилов с ацетофенооксимом.

цис-Бисхелатные комплексы [**49**]$^{+}$–[**54**]$^{+}$ имеют неплоскую структуру, что делает их хиральными соединениями. Наличие в смеси *P* и *M* изомеров данных комплексов было подтверждено РСА полученных рацемических кристаллов.

Обнаружен ещё один пример того, что диалкилцианамиды имеют отличную от *обычных* нитрилов реакционную способность. В частности, обнаружена ранее неизвестная перегруппировка *O*-карбамидинамидоксимов в амидразоны, промотируемая платиной(II), и изучен её механизм. Данная реакция не реализуется для *обычных* нитрилов, она специфична для диалкилцианамидов и является новым методом синтеза функционализированных амидразонов.

Образующиеся в результате перегруппировки комплексы относятся к 1,3,5-триазапентадиеновым металлоциклам, которые интенсивно изучаются в последние десять лет вследствие наличия у них pH-зависимых люминесцентных свойств и каталитической активности [39, 117, 127]. Помимо этого, образующиеся гидразоновые комплексы являются новым примером платиновых комплексов, содержащих координированные атомом N(sp^2) гидразоновой группы амидразоны.

ГЛАВА 7

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

(**1**) Платина(IV) и платина(II) эффективно промотируют реакцию сочетания амидоксимов с нитрилами. Металлоцентр в более высокой степени окисления активирует нитрилы значительно сильнее, чем в более низкой, что хорошо согласуется с концепцией электрофильной активации субстратов с кратными связями. Более того, нитрилы в *цис*-комплексах платины(II) являются более сильными электрофилами, чем в соответствующих *транс*-комплексах.

(**2**) Амидоксимы являются существенно более активными нуклеофилами по отношению к сочетанию с нитрильными лигандами в комплексах платины, чем кетоксимы и альдоксимы, вероятно, за счёт выраженного +*M*-эффекта группы NH_2.

(**3**) Сочетание амидоксимов с нитрильными комплексами платины приводит к стабилизированным металлом *O*-иминоациламидоксимам. В зависимости от заместителя в исходном нитриле образующиеся лиганды существуют в виде разных конфигурационных изомеров относительно связи C=N иминогруппы. Диалкилцианамидные производные находятся в *Z*-конфигурации, а производные алифатических и ароматических нитрилов – в *E*-конфигурации. Эту разницу в конфигурациях можно объяснить стерическими эффектами заместителей, препятствующих нахождению стерически затруднённой группы $PtCl_4$ и диметиламиногруппы в *цис*-положении друг к другу.

(**4**) *O*-иминоациламидоксимы $R'C(NH_2)=NOC(R)=NH$ (R = Et, Ph) после декоординации претерпевают распад на исходные амидоксим и нитрил и циклизацию в 1,2,4-оксадиазол, причём увеличению выхода гетероцикла способствуют донорные заместители R и акцепторные заместители R'. В диссертационной работе получены свидетельства того, что циклизация O-иминоациламидоксимов в производные 1,2,4-оксадиазолов происходит за счёт атаки иминогруппы нитрильного фрагмента молекулы по атому углерода карбамидоксимной группы.

(**5**) Платина(II) промотирует перегруппировку *N*, *O*-бис-карбамидинамидоксимов в *N*-карбамидинамидразоны. Реакция протекает посредством нуклеофильного присоединения амидной группы *O*-карбамидинамидоксима к диалкилцианамиду с последующим нуклеофильным замещением при оксимном атоме азота. Обнаружено, что в данную перегруппировку вступают только ароматические амидоксимы, а алифатические – нет, что, вероятно, связано с меньшей нуклеофильностью амидной группы в последних. Это первый пример протекания подобной перегруппировки.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В основном тексте:

ПТСК – *п*-толуолсульфокислота;

ТБА – трибензиламин;

ДБУ – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен;

ИК – инфракрасный;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ЭСИ-МС-ВР – электроспрей масс-спектрометрия высокого разрешения;

ЭА – элементный анализ;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

РСА – рентгеноструктурный анализ.

В экспериментальной части:

ИК:

оч сл – полоса очень слабой интенсивности;

сл – полоса слабой интенсивности;

сл-ср – полоса слабо-средней интенсивности;

ср – полоса средней интенсивности;

ср-сил – полоса средне-сильной интенсивности;

сил – полоса высокой интенсивности;

оч сил – полоса очень высокой интенсивности;

пл – плечо;

ЯМР:

с – синглет;

д – дублет;

т – триплет;

к – квартет;

м – мультиплет;

ушир – уширенный сигнал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. J. L. Pombeiro and V. Yu. Kukushkin, *Reactions of coordinated nitriles.* // Compr. Coord. Chem., –2004, –V. **1**(2), –P. 639–660.

2. E. Tfouni, K. Q. Ferreira, F. G. Doro, R. S. da Silva, and Z. N. da Rocha, *Ru(II) and Ru(III) complexes with cyclam and related species.* // Coord. Chem. Rev., –2005, –V. **249**(3–4), –P. 405–418.

3. J. L. Eglin, *Nitrile hydrolysis promoted by rhenium(III) metal-metal bonded systems.* // Comments Inorg. Chem., –2002, –V. **23**(1), –P. 23–43.

4. M. Hvastijova, J. Kohout, J. W. Buchler, R. Boca, J. Kozisek, and L. Jager, *Nucleophilic additions to pseudohalides in the coordination sphere of transition metal ions and coligand isomerism.* // Coord. Chem. Rev., –1998, –V. **175**, –P. 17–42.

5. R. A. Michelin, M. Mozzon, and R. Bertani, *Reactions of transition metal-coordinated nitriles.* // Coord. Chem. Rev., –1996, –V. **147**, –P. 299–338.

6. R. A. Michelin, P. Sgarbossa, S. Mazegga Sbovada, V. Gandin, C. Marzano, and R. Bertani, *Chemistry and biological activity of platinum amidine complexes.* // ChemMedChem, –2011, –V. **6**(7), –P. 1172–1183.

7. T. J. Ahmed, S. M. M. Knapp, and D.R. Tyler, *Frontiers in catalytic nitrile hydration: Nitrile and cyanohydrin hydration catalyzed by homogeneous organometallic complexes.* // Coord. Chem. Rev., –2011, –V. **255**(7–8), –P. 949–974.

8. V. Yu. Kukushkin and A. J. L. Pombeiro, *Additions to metal-activated organonitriles.* // Chem. Rev., –2002, –V. **102**(5), –P. 1771–1802.

9. V. Yu. Kukushkin and A. J. L. Pombeiro, *Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles.* // Inorg. Chim. Acta, –2005, –V. **358**, –P. 1–21.

10. Н. А. Бокач и В. Ю. Кукушкин, *Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам.* // Успехи химии, –2005, –Т. **74**(2), –С. 164–182.

11. D. P. Fairlie, W. G. Jackson, B. W. Skelton, H. Wen, A. H. White, W. A. Wickramasinghe, T. C. Woon, and H. Taube, *Models for arginine-metal binding. Synthesis of guanidine and urea ligands through amination and hydration of a cyanamide ligand bound to platinum(II), osmium(III), and cobalt(III).* // Inorg. Chem., –1997, –V. **36**, –P. 1020–1028.

12. R. W. Hay and F. M. McLaren, *Synthesis and base hydrolysis kinetics of the nitrile complexes* $[Co(tetren)NCR]^{3+}$ *(R = Me, Ph and p-*$MeOC_6H_4$*) and the synthesis and kinetics of formation of the tetrazolato complexes* $[Co(tetren)N_4R]^{2+}$ *(R = Me and Ph; tetren = 1,11-diamino-3,6,9-triazaundecane) by reaction with azide ion.* // Transition Met. Chem., –1999, –V. **24**, –P. 398–402.

13. A. V. Makarycheva-Mikhailova, N. A. Bokach, M. Haukka, and V. Yu. Kukushkin, *The first example of ligand-mediated dehydration of aldoximes.* // Inorg. Chim. Acta, –2003, –V. **356**, –P. 382–386.

14. J. Lasri, M. Charmier, M. F. C. Guedes da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Direct synthesis of (imine)platinum(II) complexes by iminoacylation of ketoximes with activated organonitrile ligands.* // Dalton Trans., –2006, –V. **42**, –P. 5062–5067.

15. J. Lasri, M. F. C. Guedes da Silva, M. Charmier, and A. J. L. Pombeiro, *Optically active mixed unsymmetric imine platinum(II) complexes – utilization of the liberated imines for further syntheses of mixed imine-diazadiene complexes and of (E)-cyanoalkenes.* // Eur. J. Inorg. Chem., –2008, –V. **23**, –P. 3668–3677.

16. V. Yu. Kukushkin, T. B. Pakhomova, Yu. N. Kukushkin, R. Hermann, G. Wagner, and A. J. L. Pombeiro, *Iminoacylation. 1. Addition of ketoximes or aldoximes to platinum(IV)-bound organonitriles.* // Inorg. Chem., –1998, –V. **37**, –P. 6511–6517.

17. V. Yu. Kukushkin, I. V. Ilichev, G. Wagner, J. J. R. Frausto da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Iminoacylation. 4. Rhodium(III)-mediated oxime–nitrile coupling giving chelated iminoacylated species.* // Dalton Trans., –1999, –P. 3047–3052.

18. V. Yu. Kukushkin, I. V. Ilichev, M. A. Zhdanova, G. Wagner, and A. J. L. Pombeiro, *Metal-mediated hydrolysis of the oxime C=N bond to produce Rh(III)-bound O-iminoacylated MeC(=NH)ONH$_2$ species.* // Dalton Trans., –2000, –P. 1567–1572.

19. C. M. P. Ferreira, M. F. C. Guedes da Silva, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro, V. Yu. Kukushkin, and R. A. Michelin, *Azametallacycles from Ag(I)- or Cu(II)-promoted coupling reactions of dialkylcyanamides with oximes at Pt(II).* // Inorg. Chem., –2001, –V. **40**(6), –P. 1134–1142.

20. D. A. Garnovskii, N. A. Bokach, A. J. L. Pombeiro, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva, and V. Yu. Kukushkin, *Microwave-assisted and Pd^{II}-mediated nitrile-oxime coupling.* // Eur. J. Inorg. Chem., –2005, –V.**17**, –P. 3467–3471.

21. M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, T. Pakkanen, G. Wagner, and A. J. L. Pombeiro, *Metal-assisted coupling of oximes and nitriles: a synthetic, structural and theoretical study.* // Dalton Trans., –2000, –P. 4683–4693.

22. M. N. Kopylovich, M. Haukka, A. M. Kirillov, V. Yu. Kukushkin, and A. J. L. Pombeiro, *Novel nickel(II) complex bearing phthalimido ligands derived from oxime-mediated transformation of phthalonitrile.* // Inorg. Chem. Commun., –2008, –V. **11**(1), –P. 117–120.

23. M. N. Kopylovich, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, K. V. Luzyanin, and A. J. L. Pombeiro, *A novel efficient synthesis of phthalocyanines based on an unprecedented double-addition of oximes to phthalonitriles.* // J. Am. Chem. Soc., –2004, –V. **126**, –P. 15040–15041.

24. V. Yu. Kukushkin, T. B. Pakhomova, N. A. Bokach, G. Wagner, M. L. Kuznetsov, M. Galanski, and A. J. L. Pombeiro, *Iminoacylation. 3. Formation of platinum(IV)-based metallaligands due to facile one-end addition of vic-dioximes to coordinated organonitriles.* // Inorg. Chem., –2000, –V. **39**, –P. 216–225.

25. A. V. Makarycheva-Mikhailova, M. Haukka, N. A. Bokach, D. A. Garnovskii, M. Galanski, B. K. Keppler, A. J. L. Pombeiro, and V. Yu. Kukushkin, *Platinum(IV)-mediated coupling of dione monoximes and nitriles: a novel reactivity pattern of the classic oxime-based chelating ligands.* // New J. Chem., –2002, –V. **26**(8), –P. 1085–1091.

26. D. A. Garnovskii, A. J. L. Pombeiro, M. Haukka, P. Sobota, and V. Yu. Kukushkin, *Regioselective HON-addition of bifunctional hydrazone oximes to Pt(IV)-bound nitriles.* // Dalton Trans., –2004, –P. 1097–1103.

27. D. A. Garnovskii, M. F. C. Guedes da Silva, T. B. Pakhomova, G. Wagner, M. T. Duarte, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro, and V. Yu. Kukushkin, *Iminoacylation Part 6: Coupling of chloro- and amidoximes Ar(R)C=NOH (R=Cl, NH_2) with acetonitrile ligands coordinated to platinum(IV).* // Inorg. Chim. Acta, –2000, –P. 499–504.

28. K. V. Luzyanin, M. Galanski, V. Yu. Kukushkin, D. A. Garnovskii, and A. J. L. Pombeiro, *Regioselective addition of bifunctional oximehydroxamic acid by the hydroxamic group to Pt(IV)-coordinated nitriles.* // Inorg. Chim. Acta, –2008, –V. **361**, –P. 1738–1743.

29. K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, M. L. Kuznetsov, A. D. Ryabov, M. Galanski, M. Haukka, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, M. N. Kopylovich, and A. J. L. Pombeiro, *Kinetic and thermodynamic aspects of the regioselective addition of bifunctional hydroxylaminooxime-type HO-nucleophiles to Pt-complexed nitriles.* // Inorg. Chem., –2006, –V. **45**, –P. 2296–2306.

30. V. N. Yarovenko, B. I. Ugrak, M. M. Krayushkin, V. Z. Shirinyan, and I. V. Zavarzin, *^{15}N NMR study of the mechanism of the reaction of amidoximes with nitriles in the presence of $ZnCl_2$ and HCl.* // Russ. Chem. Bull., –1994, –V. **43**(4), –P. 627–629.

31. M. N. Kopylovich, V. Yu. Kukushkin, M. F. C. Guedes da Silva, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Conversion of alkanenitriles to amidines and carboxylic acids mediated by a cobalt(II)–ketoxime system.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans., –2001, –P. 1569–1573.

32. M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, A. Fischer, L. Kloo, and V. Yu. Kukushkin, *Facile Ni(II)/ketoxime-mediated conversion of organonitriles into imidoylamidine ligands. Synthesis of imidoylamidines and acetyl amides.* // Inorg. Chem., –2003, –V. **42**, –P. 7239–7248.

33. M. N. Kopylovich, A. M. Kirillov, E. A. Tronova, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin, and A. J. L. Pombeiro, *1,3,5-Triazapentadiene nickel(II) complexes derived from a ketoxime-mediated single-pot transformation of nitriles.* // Eur. J. Inorg. Chem., –2010, –P. 2425–2432.

34. M. N. Kopylovich, J. Lasri, M. F. C. Guedes da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Single-pot template transformations of cyanopyridines on a Pd^{II} centre: syntheses of ketoimine and 2,4-dipyridyl-1,3,5-triazapentadiene palladium(II) complexes and their catalytic activity for microwave-assisted Suzuki–Miyaura and Heck reactions.* // Dalton Trans., –2009, –P. 3074–3084.

35. M. N. Kopylovich, J. Lasri, M. F. C. Guedes da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Pd^{II}-promoted single-pot template transformations of benzonitriles, cyanoguanidine and sodium dicyanamide with the formation of symmetrical and asymmetrical (1,3,5-triazapentadienate)palladium(II) complexes.* // Eur. J. Inorg. Chem., –2011, –V. **3**, –P. 377–383.

36. M. N. Kopylovich, M. Haukka, A. M. Kirillov, V. Yu. Kukushkin, and A. J. L. Pombeiro, *Unsymmetrical Ni^{II}–imidoylamidine complexes derived from a novel oxime-mediated single-pot reaction of nitriles.* // Chem.–Eur. J, –2007, –V. **13**(3), –P. 786–791.

37. V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prushan, R. J. Butcher, and L. K. Thompson, *A new class of macrocyclic complexes formed via nickel-promoted macrocyclisation of dioxime with dinitrile.* // Chem. Commun., –2002, –P. 468–469.

38. M. N. Kopylovich, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva. and A. J. L. Pombeiro, *Zinc(II)/ketoxime system as a simple and efficient catalyst for hydrolysis of organonitriles.* // Inorg. Chem., –2002, –V. **41**, –P. 4798–4804.

39. M. N. Kopylovich and A. J. L. Pombeiro, *Coordination chemistry of 1,3,5-triazapentadienes.* // Coord. Chem. Rev., –2011, –V. **255**(1–2), –P. 339–355.

40. M. N. Kopylovich, Y. Yu. Karabach, M. F. C. Guedes da Silva, P. J. Figiel, J. Lasri, and A. J. L. Pombeiro, *Alkoxy-1,3,5-triazapentadien(e/ato) copper(II) complexes: template formation and applications for the preparation of pyrimidines and as catalysts for oxidation of alcohols to carbonyl products.* // Chem.–Eur. J, –2012, –V. **18**(3), –P. 899–914.

41. A. J. L. Pombeiro, V. Yu. Kukushkin, M. N. Kopylovich, and J. J. R. Frausto da Silva, *Catalyst and process for the synthesis of carboxamides by hydrolysis of nitriles*, Pat. WO2002PT00009 20020529, –2001.

42. E. S. Kim, H. S. Lee, and J. N. Kim, *An efficient synthesis of Baylis–Hillman adducts of acrylamide: Pd-catalyzed hydration of Baylis–Hillman adducts of acrylonitrile.* // Tetrahedron Lett., –2009, –V. **50**(46), –P. 6286–6289.

43. E. S. Kim, H. S. Lee, S. H. Kim, and J. N. Kim, *An efficient $InCl_3$-catalyzed hydration of nitriles to amides: acetaldoxime as an effective water surrogate.* // Tetrahedron Lett., –2010, –V. **51**(12), –P. 1589–1591.

44. M. Kim, J. Lee, H.-Y. Lee, and S. Chang, *Significant self-acceleration effects of nitrile additives in the rhodium-catalyzed conversion of aldoximes to amides: a new mechanistic aspect.* // Adv. Synth. Catal., –2009, –V. **351**(11–12), –P. 1807–1812.

45. X.-Y. Ma, Y. He, Y.-L. Hu, and M. Lu, *Copper(II)-catalyzed hydration of nitriles with the aid of acetaldoxime.* // Tetrahedron Lett., –2012, –V. **53**(4), –P. 449–452.

46. K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, M. N. Kopylovich, A. A. Nazarov, M. Galanski, and A. J. L. Pombeiro, *Novel and mild route to phthalocyanines and 3-iminoisoindolin-1-ones via N,N-diethylhydroxylamine-promoted conversion of phthalonitriles and a dramatic solvent-dependence of the reaction.* // Adv. Synth. Catal., –2008, –V. **350**(1), –P. 135–142.

47. J. K. Augustine, V. Akabote, S. G. Hegde, and P. Alagarsamy, *PTSA-$ZnCl_2$: an efficient catalyst for the synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and organic nitriles.* // J. Org. Chem., –2009, –V. **74**(15), –P. 5640–5643.

48. V. N. Yarovenko, V. K. Taralashvili, I. V. Zavarzin, and M. M. Krayushkin, *New synthesis of 1,2,4-oxadiazoles.* // Tetrahedron, –1990, –V. **46**(11), –P. 3941–3952.

49. G. Wagner, A. J. L. Pombeiro, N. A. Bokach, and V. Yu. Kukushkin, *Facile rhenium(IV)-mediated coupling of acetonitrile and oximes.* // Dalton Trans., –1999, –P. 4083–4086.

50. J. Grigg, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, P. A. Tasker, and J. M. Thorpe, *Activation of metal-bound salicylaldoximes.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun., –1993, –V. **24**, –P. 1807–1809.

51. V. Zerbib, F. Robert, and P. Gouzerh, *Reactivity of oximes and amide oximes towards oxo-vanadium compounds.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun., –1994, –V. **18**, –P. 2179–2180.

52. V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prushan, R. J. Butcher, and L. K. Thompson, *Mono- and trinuclear nickel(II) complexes with sulfur-containing oxime ligands: uncommon templated coupling of oxime with nitrile.* // Inorg. Chem., –1999, –V. **38**, –P. 1759–1766.

53. M. L. Kuznetsov, *Is the charge on the nitrile carbon atom a driving force of the nucleophilic addition to coordinated nitriles?* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM, –2004, –V. **674**(1–3), –P. 33–42.

54. М. Л. Кузнецов и А. И. Дементьев, *Теоретическое изучение механизма нуклеофильного присоединения оксимов к транс-$[PtCl_4(NCCH_3)_2]$.* // Ж. Коорд. Хим., –2002, –Т. **28**(3), –С. 191–200.

55. Е. В. Кабакчи, В. В. Ильин, А. В. Игнатенко и В. А. Пономаренко, *Реакция перфторированных нитрилов с бенз- и терефталамидоксимами с выделением смешанных 1,2,4-оксадиазолов.* // Изв. АН, сер. хим., –1993, –Т. **8**, –С. 1453–1458.

56. B. K. Singh, *Amidine: structure, reactivity and complexation behaviour.* // Int. J. ChemTech Res., –2009, –V. **1**(2), –P. 250–264.

57. X. Li, H. Jiang, E. W. Uffman, L. Guo, Y. Zhang, X. Yang, and V. B. Birman, *Kinetic resolution of secondary alcohols using amidine-based catalysts.* // J. Org. Chem., –2012. –V. **77**(4), –P. 1722–1737.

58. J. Barker and M. Kilner, *The coordination chemistry of the amidine ligand.* // Coord. Chem. Rev., –1994, –V. **133**, –P. 219–300.

59. N. Q. Shixaliyev, A. M. Maharramov, A. V. Gurbanov, V. G. Nenajdenko, V. M. Muzalevskiy, K. T. Mahmudov, and M. N. Kopylovich, *Zinc(II)-1,3,5-triazapentadienate complex as effective catalyst in Henry reaction.* // Catal. Today, –2013, –V. **217**, –P. 76–79.

60. X.-Y. Ma, Y. He, T.-T. Lu, and M. Lu, *Conversion of aldoximes into nitriles catalyzed by simple transition metal salt of the fourth period in acetonitrile.* // Tetrahedron, –2013, –V. **69**, –P. 2560–2564.

61. E. S. Kim, H. S. Kim, and J. N. Kim, *An efficient Pd-catalyzed hydration of nitrile with acetaldoxime.* // Tetrahedron Lett., –2009, –V. **50**, –P. 2973–2975.

62. K. Tambara and G. D. Pantos, *Conversion of aldoximes into nitriles and amides under mild conditions.* // Org. Biomol. Chem., –2013, –V. **11**, –P. 2466–2472.

63. X. Ma, Y. He, and M. Lu, *Efficient Mo(IV)-catalyzed hydration of nitrile with acetaldoxime.* // Synth. Commun., –2014, –V. **44**, –P. 474–480.

64. K. Ishihara, Y. Furuya, and H. Yamamoto, *Rhenium(VII) oxo complexes as extremely active catalysts in the dehydration of primary amides and aldoximes to nitriles.* // Angew. Chem. Int. Ed., –2002, –V. **41**(16), –P. 2983–2986.

65. B. Thomas and S. Sugunan, *Dehydration of aldoximes on rare earth exchanged (La^{3+}, Ce^{3+}, Re^{3+}, Sm^{3+}) Na–Y zeolites: a facile route for the synthesis of nitriles.* // J. Porous Mater., –2007, –V. **14**, –P. 471–480.

66. K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *The metalla-Pinner reaction between Pt(IV)-bound nitriles and alkylated oxamic and oximic forms of hydroxamic acids.* // Dalton Trans., –2004, –P. 2728–2732.

67. A. H. Moustafa, *Preparation of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles by reactions of nitrilium salts with amide oximes.* // Synthesis, –2003, –V. **6**, –P. 837–840.

68. A. Pace and P. Pierro, *The new era of 1,2,4-oxadiazoles.* // Organic & Biomolecular Chemistry, –2009, –V. **7**(21), –P. 4337–4348.

69. A. Pace, S. Buscemi, and N. Vivona, *The synthesis of fluorinated heteroaromatic compounds. Part 1. Five-membered rings with more than two heteroatoms. A review.* // Org. Prep. Proced. Int., –2005, –V. **37**(5), –P. 447–506.

70. K. Hemming, *'1,2,4-Oxadiazoles'. In: Comprehensive Heterocyclic Chemistry III.*, ed. A.R. Katritzky, et al., // Elsevier, –2008, –V. **5**, –P. 243–314.

71. L. A. Kayukova, *Synthesis of 1,2,4-oxadiazoles.* // Pharm. Chem. J., –2005, –V. **39**(10), –P. 539–547.

72. H. Gallardo, R. Cristiano, A. A. Vieira, R. A. W. Neves Filho, R. M. Srivastava, and I. H. Bechtold, *Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals.* // Liq. Cryst., –2008, –V. **35**(7), –P. 857–863.

73. N. A. Bokach, A. V. Khripun, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, and A. J. L. Pombeiro, *A route to 1,2,4-oxadiazoles and their complexes via platinum-mediated 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to organonitriles.* // Inorg. Chem., –2003, –V. **42**, –P. 896–903.

74. R. O. Silva, R. A. W. Neves Filho, R. Azevedo, R. M. Srivastava, and H. Gallardo, *Complete ^{1}H and ^{13}C NMR signal assignments and chemical shift calculations of four 1,2,4-oxadiazole-based light-emitting liquid crystals.* // Struct. Chem., –2010, –V. **21**(3), –P. 485-494.

75. M. Outirite, M. Lagrenee, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, and F. Bentiss, *Ac impedance, x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution.* // Electrochim. Acta, –2010, –V. **55**(5), –P. 1670-1681.

76. A. R. Burns, J. H. Kerr, W. J. Kerr, J. Passmore, L. C. Paterson, and A. J. B. Watson, *Tuned methods for conjugate addition to a vinyl oxadiazole; synthesis of pharmaceutically important motifs.* // Org. Biomol. Chem., –2010, –V. **8**(12), –P. 2777–2783.

77. M. Ispikoudi, M. Amvrazis, C. Kontogiorgis, A. E. Koumbis, K. E. Litinas, D. Hadjipavlou-Litina, and K. C. Fylaktakidou, *Convenient synthesis and biological profile of 5-amino-substituted 1,2,4-oxadiazole derivatives.* // Eur. J. Inorg. Chem., –2010, –V. **45**(12), –P. 5635–5645.

78. J. M. dos Santos Filho, A. C. L. Leite, B. Galdino de Oliviera, D. R. M. Moreira, M. S. Lima, M. B. P. Soares, and L. F. C. C. Leite, *Design, synthesis and cruzain docking of 3-(4-substituted-aryl)-1,2,4-oxadiazole-N-acylhydrazones as anti-trypanosoma cruzi agents.* // Bioorg. Med. Chem., –2009, –V. **17**(18), –P. 6682-6691.

79. N. P. Rai, V. K. Narayanaswamy, T. Govender, B. K. Manuprasad, S. Shashikanth, and P. N. Arunachalam, *Design, synthesis, characterization, and antibacterial activity of {5-chloro-2-[(3-substitutedphenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-methoxy]-phenyl}-(phenyl)-methanones.* // Eur. J. Med. Chem., –2010, –V. **45**(6), –P. 2677–2682.

80. J. V. dos Anjos, R. A. W. Neves, S. C. do Nascimento, R. M. Srivastava, S. J. de Melo, and D. Sinou, *Synthesis and cytotoxic profile of glycosyl-triazole linked to 1,2,4-oxadiazole moiety at C-5 through a straight-chain carbon and oxygen atoms.* // Eur. J. Med. Chem., –2009, –V. **44**(9), –P. 3571–3576.

81. W. Kemnitzer, J. Kuemmerle, H. Z. Zhang, S. Kasibhatla, B. Tseng, J. Drewe, and X. Cai Sui, *Discovery of 3-aryl-5-aryl-1,2,4-oxadiazoles as a new series of apoptosis inducers. 2. Identification of more aqueous soluble analogs as potential anticancer agents.* // Bioorg. Med. Chem. Lett., –2009, –V. **19**(15), –P. 4410–4415.

82. R. A. W. Neves Filho, C. Aguiar da Silva, C. S. Borges da Silva, V. P. Brustein, D. M. A. F. Navarro, F. A. Brayner dos Santos, L. C. Alves, M. G. S. Cavalcanti, R. M. Srivastava, and M. G. Carneiro-Da-Cunha, *Improved microwave-mediated synthesis of 3-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)propionic acids and their larvicidal and fungal growth inhibitory properties.* // Chem. Pharm. Bull., –2009, –V. **57**(8), –P. 819-825.

83. A. Hamzé, J.-F. Hernandez, P. Fulcrand, and J. Martinez, *Synthesis of various 3-substituted 1,2,4-oxadiazole-containing chiral B3- and a-amino acids from Fmoc-protected aspartic acid.* // J. Org. Chem., –2003, –V. **68**, –P. 7316–7321.

84. B. Kaboudin and F. Saadati, *Novel method for the synthesis of 1,2,4-oxadiazoles using alumina supported ammonium fluoride under solvent-free condition.* // J. Heterocycl. Chem., –2005, –V. **42**, –P. 699–701.

85. K. D. Rice and J. M. Nuss, *An improved synthesis of 1,2,4-oxadiazoles on solid support.* // Bioorg. Med. Chem. Lett., –2001, –V. **11**, –P. 753–755.

86. В. Н. Яровенко, И. В. Заварзин и М. М. Краюшкин, *Реакции органических нитрилов с бензамидоксимом.* // Изв. АН. СССР, Сер. хим., –1986, –Т. **35**(5), –С. 1106–1106.

87. L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules* // London: Methuen and co. Ltd; New York: John Wiley and sons, Inc., –1958.

88. N. A. Bokach, N. P. Konovalova, Y. Wang, Y. E. Moskalenko, A. V. Gribanov, and V. Yu. Kukushkin, *One-end nucleophilic addition of di- and triamines to Pt^{IV}-coordinated nitriles as an entry to (amidine)Pt^{IV} complexes bearing pendant NH_2-groups.* // Dalton Trans., –2010, –V. **39**, –P. 4619–4623.

89. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, and R. Taylor, *Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans., –1989, –V. **12**, –P. S1–S83.

90. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, *Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans., –1987, –V. **12**, –P. S1–S19.

91. A. M. Gonzalez, R. Cini, F. P. Intini, C. Pacifico, and G. Natile, *X-ray structures of the first platinum complexes with Z configuration iminoether ligands: trans-dichlorobis(1-imino-1-methoxy-2,2'-dimethylpropane)platinum(II) and trans-tetrachlorobis(1-imino-1-methoxy-2,2'-dimethylpropane)platinum(IV).* // Inorg. Chem., –2002, –V. **41**, –P. 470–478.

92. A. V. Makarycheva-Mikhailova, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, P. F. Kelly, L. M. Gilby, M. L. Kuznetsov, K. E. Holmes, M. Haukka, J. Parr, J. M. Stonehouse, M. R. J. Elsegood, and A. J. L. Pombeiro, *Platinum(IV)-mediated nitrile-sulfimide coupling: a route to heterodiazadienes.* // Inorg. Chem., –2003, –V. **42**, –P. 301–311.

93. N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, M. L. Kuznetsov, D. A. Garnovskii, G. Natile, and A. J. L. Pombeiro, *Direct addition of alcohols to organonitriles activated by ligation to a platinum(IV) center.* // Inorg. Chem., –2002, –V. **41**(8), –P. 2041–2053.

94. G. Wagner, A. J. L. Pombeiro, and V.Y. Kukushkin, *Platinum(IV)-Assisted [2+3] cycloaddition of nitrones to coordinated organonitriles. Synthesis of Δ4-1,2,4-oxadiazolines.* // J. Am. Chem. Soc., –2000, –V. **122**(13), –P. 3106–3111.

95. A. S. Kritchenkov, N. A. Bokach, M. Haukka, and V. Yu. Kukushkin, *Unexpectedly efficient activation of push-pull nitriles by a Pt^{II} center toward dipolar cycloaddition of Z-nitrones.* // Dalton Trans., –2011, –V. **40**, –P. 4175–4182.

96. F. Liu, S. A. Pullarkat, K.-W. Tan, Y. Li, and P.-H. Leung, *Enantioselective Diels-Alder reaction of 3-diphenylphosphinofuran with 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole and subsequent synthetic manipulations of the cycloadduct.* // Organometallics, –2009, –V. **28**(21), –P. 6254–6259.

97. N. A. Bokach, I. A. Balova, M. Haukka, and V. Yu. Kukushkin, *Highly stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones to (Nitrile)$_2$Pt^{II} species furnishing diastereomerically pure 2,3-dihydro-1,2,4-oxadiazole ligands.* // Organometallics, –2011, –V. **30**(3), –P. 595–602.

98. N. Vicker, X. Su, F. Pradaux, M. J. Reed, and B. V. L. Potter, *11-beta-hydroxysteroid dehydrogenase inhibitors*. // S. ltd., Editor, Pat. WO2006GB01086 20060323, –2006, –P. 97–98.

99. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Haukka, and V. Yu. Kukushkin, *Platinum(IV)-mediated nitrile-amidoxime coupling reactions: insights into the mechanism for the generation of 1,2,4-oxadiazoles.* // ChemPlusChem, –2012, –V. **77**(1), –P. 31–40.

100. H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, and M. L. Ziegler, *Synthesis and characterization of cis- and trans-bis(benzonitrile)dichloroplatinum(II). X-ray structure analysis of the cis- and trans-species.* // Z. Anorg. Allg. Chem., –1983, –V. **499**(4), –P. 31–43.

101. P. Svensson, K. Loevqvist, V. Yu. Kukushkin, and A. Oskarsson, *Thermal cis to trans isomerization of [PtCl$_2$(C$_2$H$_5$CN)$_2$] and crystal structures of the cis- and trans-isomers.* // Acta Chem. Scand., –1995, –V. **49**(1), –P. 72–75.

102. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Haukka, and V. Yu. Kukushkin, *Amidoximes provide facile platinum(II)-mediated oxime–nitrile coupling.* // Inorg. Chem., –2012, –V. **51**(10), –P. 5950–5964.

103. A. S. Kritchenkov, N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, F. M. Dolgyshin, T. Q. Tung, A. P. Molchanov, and V. Yu. Kukushkin, *Facile and reversible 1,3-dipolar cycloaddition of aryl ketonitrones to platinum(II)-bound nitriles: synthetic, structural, and theoretical studies.* // Organometallics, –2012, –V. **31**(2), –P. 687–699.

104. C. Pomp, K. Wieghardt, B. Nuber, and J. Weiss, *Synthesis and reactivity of [LRe(NO)(CO)(NCO)]$^+$ (L = 1,4,7-triazacyclononane). Kinetics and mechanisms of its formation and transformation to [LRe(NO)(CO)X]$^{n+}$ (X=NH$_3$,Cl$^-$,HCO$_2^-$,CF$_3$SO$_3^-$) and other species. Crystal structure of [LRe(NO)(CO)(NH$_3$)]Br$_2$.* // Inorg. Chem., –1988, –V. **27**(21), –P. 3789–3796.

105. H. Nagao, D. Ooyama, T. Hirano, H. Naoi, M. Shimada, S. Sasaki, N. Nagao, M. Mukaida, and T. Oi, *Synthesis and characterization of polypyridineruthenium(II) complexes containing a linear ambidentate ligand, NCO^- or NCS^-, and reaction of isocyanato complexes under acidic conditions.* // Inorg. Chim. Acta, –2001, –V. **320**, –P. 60–66.

106. P. C. Ford, *Hydrolysis of coordinated cyanate ion. A comparison of the isocyanatopentaammine complexes of ruthenium(III) and of rhodium(III).* // Inorg. Chem., –1971, –V. **10**(10), –P. 2153–2158.

107. R. J. Balahura and R.B. Jordan, *Cyanatopentaamminecobalt(III). Preparation from urea and kinetics of acid-catalyzed decomposition.* // Inorg. Chem., –1970, –V. **9**(6), –P. 1567–1570.

108. L. A. Chugaev, *A new method of preparing triammine-platinous chloride and bromide (salts of the Cleve series).* // Ann. Inst. Platine (Russian), –1921, –V. **1**, –P. 66–70.

109. J. K. Augustine, R. Kumar, A. Bombrun, and A. B. Mandal, *An efficient catalytic method for the Beckmann rearrangement of ketoximes to amides and aldoximes to nitriles mediated by propylphosphonic anhydride (T3P®).* // Tetrahedron Lett., –2011, –V. **52**(10), –P. 1074–1077.

110. N. Ganguly and P. Mondal, *Efficient iodine-mediated Beckmann rearrangement of ketoximes to amides under mild neutral conditions.* // Synthesis, –2010, –V. **21**, –P. 3705–3709.

111. S. A. Bakunov, A. V. Rukavishnikov, and A.V. Tkachev, *Modification of the Tiemann rearrangement: one-pot synthesis of N,N-disubstituted cyanamides from amidoximes.* // Synthesis, –2000, –V. **8**, –P. 1148–1159.

112. S. R. Narahari, B. R. Reguri, and K. Mukkanti, *Beckmann rearrangement of oximes using pivaloyl chloride/DMF complex.* // Tetrahedron Lett., –2011, –V. **52**(38), –P. 4888–4891.

113. V. K. Tandon, A. K. Awasthi, H. K. Maurya, and P. Mishra, *$InBr_3^-$ and AgOTf-catalyzed Beckmann rearrangement of (E)-benzoheterocyclic oximes.* // J. Heterocycl. Chem., –2012, –V. **49**(2), –P. 424–427.

114. W.-P. Deng, W. Du, L.-F. Liu, N. An, H.-J. Pi, and J. Ying, *Facile and odorless one-pot process for the synthesis of N-substituted thioamides via TsCl-mediated Beckmann rearrangement of ketoximes.* // Synlett, –2011, –V. **2011**, –P. 979–981.

115. Y. Yamamoto, H. Mizuno, T. Tsuritani, and T. Mase, *Application of α-chloroaldoxime O-methanesulfonates to one-pot synthesis of N,N',N''-substituted guanidines via Tiemann rearrangement.* // Tetrahedron Lett., –2009, –V. **50**(42), –P. 5813–5815.

116. S. M. Joergensen, *Constitution of platinum bases.* // Z. Anorg. Chem., –1900, –V. **25**, –P. 363–363.

117. P. V. Gushchin,M. R. Tyan, N. A. Bokach, M. D. Revenco, M. Haukka, M.-J. Wang, C.-H. Lai, P.-T. Chou, and V. Yu. Kukushkin, *Novel tailoring reaction for two adjacent coordinated nitriles giving platinum 1,3,5-triazapentadiene complexes.* // Inorg. Chem., –2008, –V. **47**, –P. 11487–11500.

118. A. H. Norbury and A. I. P. Sinha, *The co-ordination behaviour of the cyanate group towards palladium(II) and platinum(II).* // J. Chem. Soc. (A), –1968, –P. 1598–1603.

119. L. Maresca and G. Natile, *Reaction between cyanate ion and ethylene coordinated to platinum: a new route to carbamoyl complexes.* // J. Am. Chem. Soc., –1982, –V. **104**, –P. 7661–7662.

120. A. B. Caballero, M. Quiros, A. Rodriguez-Dieguez, and J. M. Salas, *Bis(cyanato-κN)bis(5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine-κN3)zinc.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, –2011, –V. **67**(3), –P. m345–m345.

121. D. Zhang, *Monoclinic form of (cyanato-κN){2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato-κ4O,N,N',O'}manganese(III).* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, –2010, –V. **66**(12) –P. m1656–m1656.

122. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, R. Atencio, and A. Briceno, *Synthesis and characterization of halo, cyanato, thiocyanato and selenocyanato molybdenum(VI) dioxo and dioxo-μ-oxo complexes.* // Transition Met. Chem., –2006, –V. **31**(5), –P. 681–689.

123. M. Wriedt, I. Jess, and C. Näther, *Poly[bis(cyanato-κN)bis(μ-pyrazine-κ2N:N')cobalt(II)]*. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, –2009, –V. **65**(4), –P. m431–m431.

124. T. Brock-Nannestad, A. Hammershoi, M. Schau-Magnussen, J.Vibenholt, and J. Bendix, *Electronic and molecular structure of $[Cr(N)(NCO)_4]^{2-}$, the first example of a mixed nitride–cyanate complex.* // Inorg. Chem. Commun., –2011, –V. **14**(1), –P. 251–253.

125. D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie, and L. R. Newlands, *Chemistry of amidrazones.* // Chem. Rev., –1970, –V. **70**, –P. 151–170.

126. A. R. Katritzky, N. M. Khashab, N. Kirichenko, and A. Singh, *Microwave-assisted preparations of amidrazones and amidoximes.* // J. Org. Chem., –2006, –V. **71**(24), –P. 9051–9056.

127. G. H. Sarova, N. A. Bokach, A. A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *A new family of luminescent compounds: platinum(II) imidoylamidinates exhibiting pH-dependent room temperature luminescence.* // Dalton Trans., –2006, –P. 3798–3805.

128. A. Castineiras, I. Garcia-Santos, and M. Saa, *Synthesis, structural characterization and properties of the palladium(II) and platinum(II) complexes of 2-{2-[(pyridin-2-yl)aminomethylene]hydrazono}thiazolidin-4-one and the 3-methyl derivative.* // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, –2008, –V. **634**, –P. 2281–2290.

129. D. A. Edwards and S. J. Larter, *Complexes of palladium(II) and platinum(II) with 2-hydrazinopyridine and 8-hydrazinoquinoline.* // Polyhedron, –1986, –V. **5**(6), –P. 1213–1216.

130. M. T. Cocco, V. Onnis, G. Ponticelli, and A. Spanu, *Palladium(II) and platinum(II), (IV) complexes of acetamidrazones.* // Polyhedron, –1998, –V. **17**(11–12), –P. 2065–2072.

131. R. Mason, K. M. Thomas, A. R. Galbraith, B. L. Shaw, and C. M. Elson, *Reactions of hydrazines with platinum-nitrile complexes; X-ray structural characterization and*

electrochemistry of trans-bis-1-acetyl-3-t-butyl-1,2,4-triaza-butadieneplatinum. // J. Chem.Soc., Chem. Comm., –1973, –V. **9**, –P. 297–299.

132. Р. Пелова, Г. П. Сиртсова, Н. В. Гербелей, А. Н. Шишков, А. П. Гуля и В. Н. Шафранский, *Координационные соединения платины(II) с N3-фенил- и N3-п-толилбензамидразонами.* // Ж. Неорг. Хим., –1983, –Т. **28**(6), –С. 1506–1510.

133. R. Pelova, N. Spassowska, L. Maneva, and S. Taxirov, *Antibacterial and antitumor activity of platinum complexes of hydrazinopyrimidines and amidrazones.* // Pharmazie, –1987, –V. **42**(4), –P. 251–252.

134. N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Frausto da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Pop-the-cork strategy in synthetic utilization of imines: stabilization by complexation and activation via liberation of the ligated species.* // Inorg. Chem., –2003, –V. **42**(11), –P. 3602–3608.

135. Ю. Н. Кукушкин и Т. Б. Пахомова, *Простой метод синтеза $[Pt(PhCN)_2Cl_2]$.* // Ж. Общ. Хим., –1995, –Т. **65**(2), –С. 330–330.

136. K. V. Luzyanin, M. Haukka, N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, and A. J. L. Pombeiro, *Platinum(IV)-mediated hydrolysis of nitriles giving metal-bound iminols.* // Dalton Trans., –2002, –P. 1882–1887.

137. N. A. Bokach, T. B. Pakhomova, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, and A. J. L. Pombeiro, *Hydrolytic metal-mediated coupling of dialkylcyanamides at a Pt(IV) center giving a new family of diimino ligands.* // Inorg. Chem., –2003, –V. **42**(23), –P. 7560–7568.

138. M. C. La, S. Sartini, S. Salerno, F. Simorini, S. Taliani, A. M. Marini, S. F. Da, L. Marinelli, V. Limongelli, and E. Novellino, *Acetic acid aldose reductase inhibitors bearing a five-membered heterocyclic core with potent topical activity in a visual impairment rat model.* // J. Med. Chem., –2008, –V. **51**, –P. 3182–3193.