

УДК 546.922; 547-304.7; 54.03

АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV), ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ MeI И I₂

© 2024 г. А. А. Карчевский¹, М. А. Кинжалов¹, С. А. Каткова^{1,*}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: s.katkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к бис-(С,N-хелатным) депротонированным диаминокарбеновым комплексам платины(II) $[Pt\{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph)\}_2]$ ($Ar = C_6H_3-2,6-Me_2$ (Xyl) $C_6H_2-2,4,6-Me_3$ (Mes), C_6H_4-4-Me (*p*Tol) приводит к образованию соответствующих производных платины(IV) с выходом 89–99%. Добавление CF_3CO_2H сопровождается протонированием атомов азота диаминокарбенового фрагмента с образованием катионных комплексов $[PtI(X)\{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph)\}_2]CF_3CO_2H$ ($X = Me, I$). Структура соединений установлена с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией (МСВР ЭРИ), ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{19}F\{^1H\}$, $^{195}Pt\{^1H\}$, методов 2D-спектроскопии ЯМР ($^1H, ^1H-COSY$, $^1H, ^1H-NOESY$, $^1H, ^{13}C-HSQC$, $^1H, ^{13}C-NMBC$, $^1H, ^{15}N-HSQC$, $^1H, ^{15}N-NMBC$), рентгеноструктурного и термogrавиметрического анализов. Полученные комплексы платины(IV) термически стабильны до температуры 200–260°C и являются электронейтральными молекулами с октаэдрической координационной сферой, образованной двумя депротонированными диаминокарбеновыми С,N-хелатными заместителями и расположенными в апикальных положениях иодом и метилом или двумя атомами иода.

Ключевые слова: комплексы платины, ациклические диаминокарбеновые лиганды, окислительное присоединение, протонирование

DOI: 10.31857/S0132344X24050047 EDN: NKHBWN

Окислительное присоединение простых полярных молекул, таких как алкилгалогениды, арилгалогениды, галогены, галогенводороды, к металлоцентру являются основополагающими реакциями в дизайне комплексов переходных металлов [1, 2]. Окислительное присоединение метилиодида и молекулярного иода к комплексам металлов платиновой группы является частным случаем и имеет ряд особенностей, связанных с механизмом реакции [2, 3]. Известно, что реакция протекает в основном по S_N2 -механизму, в котором происходит нуклеофильная атака металлоцентром электроположительного атома углерода алкилгалогенида или одного из атомов молекулярного иода [1, 3]. В ряде случаев *транс*-продукт окислительного присоединения способен сразу [4] или со временем [5, 6] переходить в *цис*-изомер за счет благоприятствующих изомеризации термодинамических и/или стерических факторов.

Окислительное присоединение метилиодида к соединениям платины(II) чаще всего реализуется для хелатных комплексов с общей формулой $[Pt(N'X)LL']$ ($X = N, C$; $L, L' = Me, PR_3$; $R = Me, Cy, Ph$) [2, 5, 7], в которых нуклеофильный характер металлоцентра настраивается σ -донорным характером хелатного [8–10] и вспомогательных лигандов [5]. Так, фосфиновые лиганды обладают сильными σ -донорными и π -акцепторными свойствами [11], способны при координации усиливать возможность протекания реакции окислительного присоединения метилиодида к металлоцентру [5, 7]. В литературе подробно описано влияние на реакцию заместителей в фосфиновых лигандах ($P'P$ [12], $P'C$ [13, 14], PR_3 [11]). Объемные заместители в фосфиновом лиганде снижают доступность металлоцентра и, как следствие, уменьшают реакционную способность комплексов [3].

N-гетероциклические карбены (NHC) и ациклические диаминокарбены (ADC), обладают более сильными σ -донорными свойствами, чем фосфины, и при координации к металлу не создают стерических препятствий. Кроме того, прочные связи металл–углерод делают диаминокарбеновые комплексы стабильными на воздухе [15]. В литературе известны примеры окислительного присоединения метилиодида [13, 16–18] и молекулярного иода [16] к $C^{\wedge}N$ -хелатным и $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ -пинцерным NHC комплексам платины(II), в которых диаминокарбеновый фрагмент входит в состав хелатного лиганда. В то же время исследования, посвященные присоединению метилиодида и молекулярного иода к ациклическим диаминокарбеновым комплексам платины(II), ранее не проводились.

В работе исследовано окислительное присоединение метилиодида и молекулярного иода к бис-(C,N-хелатным) депротонированным ADC комплексам платины(II), в результате которого образуются комплексы платины(IV) **IIa–в** и **IIIa–в**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерческие реактивы и растворители (Merk, ВЕКТОН) без дополнительной очистки, кроме CH_2Cl_2 и Et_2O . CH_2Cl_2 перегоняли над P_2O_5 , Et_2O – над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Комплексы $[Pt\{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph)\}_2]$ (Ar = Xyl (a), Mes (б), *p*Tol (в); **Ia–в** и **Ia** · CF_3CO_2H) синтезированы по известным методикам [19, 20].

Элементный анализ (C,H,N) выполняли на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ. Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (МСВР ЭРИ). Растворитель – метанол. Значения m/z приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 ($4000–400\text{ см}^{-1}$, образцы таблетировали с KBr). Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{19}F\{^1H\}$ и $^{195}Pt\{^1H\}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ (рабочая частота (МГц): 400.13 (1H), 100.61 (^{13}C), 376.50 (^{19}F), 85.80 (^{195}Pt)) при комнатной температуре, растворитель – $CDCl_3$. Химические сдвиги ЯМР 1H приведены относительно остаточного сигнала $CHCl_3$ (δ_H 7.26 м.д.) для растворов в $CDCl_3$. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены относительно цен-

трального сигнала растворителя (δ_C 77.26 м.д.) для растворов в $CDCl_3$. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на NETZSCH TG 209F1 Libra в алюминиевом тигле. Нагрев проводили со скоростью $10^\circ C/\text{мин}$ от 30 до $500^\circ C$ в воздушной атмосфере.

Синтез IIa–в, IIa · CF_3CO_2H . К суспензии **Ia–в**, **Ia** · CF_3CO_2H (0.020 ммоль) в ацетоне (3 мл) добавляли метилиодид (50 мг, 0.35 ммоль) и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. В течение этого времени исходная суспензия растворилась. Реакционную массу упаривали до суха при пониженном давлении, образовавшийся порошок промывали Et_2O (2×1 мл) и сушили на воздухе при комнатной температуре.

IIa. Выход 20 мг (99%). $T_{\text{разл}} = 233^\circ C$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{45}H_{46}N_8Ipt^+$ 1020.2532, найдено 1020.2544 $[M+H]^+$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3399, 3369 $\nu(N-H)$, 3061, 2911 $\nu(C-H)$, 1629, 1613, 1586, 1518 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 1.66 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 69.4 Гц, 3H, Pt–Me), 2.17 (с., 3H, Me), 2.34 (с., 3H, Me), 2.35 (с., 3H, Me), 2.52 (с., 3H, Me), 5.71 (с., уш., 1H, NH), 5.87 (с., уш., 1H, NH), 6.63 (д., $J_{H,H}$ 8.4 Гц, 2H, Ar's), 6.74–7.17 (м., 23H, Ar's, NH), 7.34 (д., $J_{H,H}$ 7.6 Гц, 2H, Ar's), 12.48 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 35.2 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_C , м.д.): 2.97 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 554.6 Гц, Pt–Me), 18.19 (Me), 18.85 (Me), 19.11 (Me), 19.55 (Me), 119.10, 121.90, 123.77, 123.89, 125.14, 125.61, 126.32, 126.36, 126.60, 127.13, 127.32, 127.85, 127.93, 128.03, 128.16, 128.53, 128.61, 129.18, 129.50, 129.68, 129.87, 130.05, 130.67, 134.66, 135.80, 136.54, 138.33 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 42.9 Гц), 139.81, 140.61, 143.46 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 15.7 Гц), 144.25 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 1045.2 Гц, $C_{\text{карбен}}$), 144.26 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 59.6 Гц), 152.86 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 23.4 Гц), 167.05 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 78.7 Гц), 167.40 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 925.1 Гц, $C_{\text{карбен}}$). Спектр ЯМР $^{195}Pt\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_{Pt} , м.д.): –2536.

Найдено, %: C 52.80; H 4.45; N 10.93.

Для $C_{45}H_{45}N_8Ipt$

вычислено, %: C 52.99; H 4.35; N 10.99.

IIб. Выход 20 мг (95%). $T_{\text{разл}} = 199^\circ C$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{47}H_{50}N_8Ipt^+$ 1048.2859, найдено 1048.2851 $[M+H]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3370 $\nu(N-H)$, 2916, 2855 $\nu(C-H)$, 1629, 1597, 1569, 1517 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 1.65 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 68.6 Гц, 3H, Pt–Me), 2.12 (с., 3H, Me), 2.17 (с., 3H, Me), 2.29 (с.,

3H, Me), 2.30 (с., 3H, Me), 2.32 (с., 3H, Me), 2.48 (с., 3H, Me), 5.69 (с.уш., 1H, NH), 5.87 (с., уш., 1H, NH), 6.63 (д., $J_{H,H}$ 8.1 Гц, 2H, Ar's), 6.73–7.17 (м., 21H, Ar's, NH), 7.34 (д., $J_{H,H}$ 8.1 Гц, 2H, Ar's), 12.46 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 36.3 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_C , м.д.): 2.88 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 556.4 Гц, Pt–Me), 18.03 (Me), 18.70 (Me), 18.96 (Me), 19.42 (Me), 20.61 (Me), 20.95 (Me), 119.11, 121.81, 123.93, 125.13, 125.52, 126.28, 126.34, 126.61, 126.94, 127.95, 128.13, 128.21, 128.45, 128.64, 129.10, 129.21, 129.45, 129.63, 129.81, 130.01, 130.35, 132.87, 134.21, 135.66, 135.69, 135.93, 136.12, 139.92, 140.70, 141.62 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 60.1 Гц), 143.57 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 16.2 Гц), 144.25 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 1045.8 Гц, $C_{\text{карбен}}$), 152.81 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 23.9 Гц), 167.01 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 79.1 Гц), 167.34 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 924.8 Гц, $C_{\text{карбен}}$). Спектр ЯМР $^{195}Pt\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_{Pt} , м.д.): –2532.

Найдено, %: C 50.87; H 4.71; N 9.69.

Для $C_{47}H_{49}N_8Pt$

вычислено, %: C 50.52; H 4.34; N 9.68.

IIв. Выход 19 мг (93%). $T_{\text{разл}} = 223^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{43}H_{42}N_8Pt^+$ 992.2242, найдено 992.2239 $[M+H]^+$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3378 $\nu(N-H)$, 2909 $\nu(C-H)$, 1626, 1594, 1519, 1594 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 1.52 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 69.0 Гц, 3H, Pt–Me), 2.29 (с., 6H, Me), 5.70 (с.уш., 1H, NH), 5.90 (с.уш., 1H, NH), 6.61 (д., $J_{H,H}$ 6.7 Гц, 1H, Ar's), 6.66 (д., $J_{H,H}$ 7.8 Гц, 1H, Ar's) 6.87–7.37 (м., 23H, Ar's), 7.48 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 46.7 Гц, 1H, NH) 13.00 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 40.6 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_C , м.д.): 4.30 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 554.5 Гц, Pt–Me), 20.81, 20.93, 120.82, 121.70, 122.01, 123.44, 124.39, 125.22, 125.74, 126.19, 126.37, 126.65, 127.17, 127.84, 128.25, 128.84, 129.26, 129.54, 129.75, 129.88, 129.99, 130.09, 132.94, 133.48, 135.85, 137.73 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 52.0 Гц), 139.57, 140.64, 143.63 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 17.0 Гц), 144.11 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 62.8 Гц), 145.52 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 1048.8 Гц, $C_{\text{карбен}}$), 152.96 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 25.0 Гц), 164.45 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 931.3 Гц, $C_{\text{карбен}}$), 168.09 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 81.3 Гц). Спектр ЯМР $^{195}Pt\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_{Pt} , м.д.): –2512.

Найдено, %: C 51.78; H 4.17; N 11.30.

Для $C_{43}H_{41}N_8Pt$

вычислено, %: C 51.63; H 4.01; N 11.04.

IIа · CF₃CO₂H. Выход 22 мг (97%). $T_{\text{разл}} = 184^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{45}H_{46}N_8Pt^+$ 1020.2532, найдено 1020.2505 $[M-CF_3CO_2]^+$. ИК-

спектр (ν , cm^{-1}) 3352, 3330, 3203 $\nu(N-H)$, 3060, 2918 $\nu(C-H)$, 1787 $\nu(C=O)$, 1626, 1589, 1516, 1495, 1486 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$, 1200, 1142 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 1.78 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 63.3 Гц, 3H, Pt–Me) 2.24 (с., 6H, Me), 2.41 (с., 6H, Me), 5.44 (с.уш., 2H, NH), 6.48 (д., $J_{H,H}$ 7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.66–6.71 (м., 4H, Ar's), 6.75 (д., $J_{H,H}$ 7.0 Гц, 4H, Ar's), 6.85 (т., $J_{H,H}$ 7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.93–7.06 (м., 12H, Ar's), 7.10 (д., $J_{H,H}$ 8.5 Гц, 2H, Ar's), 7.84 (с.уш. 2H, NH), 14.25 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 51.7 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_C , м.д.): 5.32 (с сателлитами, $J_{C,Pt}$ 506.9 Гц, Pt–Me), 18.29, 19.03, 116.26 (к., $J_{C,F}$ 293.7 Гц, CF_3), 124.35, 125.42, 126.31, 126.80, 126.89, 128.45, 129.04, 129.06, 129.16, 129.37, 129.41, 131.42, 133.23, 135.76, 138.13, 140.52, 152.00 ($C_{\text{карбен}}$) 156.05, 162.17 (к., $J_{C,F}$ 34.9 Гц, CF_3CO_2). Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_F , м.д.): –75.13. Спектр ЯМР $^{195}Pt\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_{Pt} , м.д.): –2585.

Синтез IIIа–в, IIIа · CF₃CO₂H. К суспензии Ia–в, Ia · CF₃CO₂H (0.020 ммоль) в ацетоне (2 мл) добавляли раствор иода (7 мг, 0.025 ммоль) в ацетоне (1 мл) и перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Затем реакционную смесь упарвали досуха при пониженном давлении, полученный маслянистый осадок промывали гексаном (2 × 5 мл) до образования красноватого порошка, который сушили на воздухе при комнатной температуре.

IIIа. Выход 21 мг (93%). $T_{\text{разл}} = 255^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{44}H_{43}N_8I_2Pt^+$ 1132.1345, найдено 1132.1354 $[M+H]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3395, 3355 $\nu(N-H)$, 3059, 3033 $\nu(C-H)$, 1630, 1570, 1518, 1420 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 2.33 (с., 6H, Me), 2.51 (с., 6H, Me), 5.71 (с.уш., 1H, NH), 5.88 (с.уш., 1H, NH), 6.74–7.18 (м., 27H, Ar's, NH), 12.43 (с., с сателлитами, $J_{H,Pt}$ 28.1 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_C , м.д.): 19.11 (Me), 19.56 (Me), 96.14, 119.39, 122.15, 124.01, 124.14, 125.85, 126.49, 126.55, 127.02, 127.29, 127.71, 128.11, 128.28, 129.28, 129.66, 129.88, 130.42, 133.28, 135.65, 136.02, 138.50, 139.49, 140.07, 142.77 ($C_{\text{карбен}}$), 144.23, 152.84, 158.07 ($C_{\text{карбен}}$), 167.28. Спектр ЯМР $^{195}Pt\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ_{Pt} , м.д.): –3327.

Найдено, %: C 47.02; H 3.79; N 9.76.

Для $C_{43}H_{41}N_8Pt$

вычислено, %: C 46.70; H 3.74; N 9.90.

IIIб. Выход 21 мг (91%). $T_{\text{разл}} = 260^\circ\text{C}$. Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_{46}H_{47}N_8I_2Pt^+$

1160.1658, найдено 1160.1679 $[M+H]^+$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3399, 3364 $\nu(\text{N-H})$, 3056, 2915, 2854 $\nu(\text{C-H})$, 1613, 1584, 1560, 1513, 1490 $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=N})$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 2.17 (с., 3H, Me), 2.28 (с., 6H, Me), 2.31 (с., 3H, Me), 2.46 (с., 6H, Me), 5.71 (с.уш., 1H, NH), 5.88 (с.уш., 1H, NH), 6.72–6.82 (м., 5H, Ar's), 6.91–7.18 (м., 20H, Ar's, NH), 12.41 (с., с сателлитами, $J_{\text{H,Pt}}$ 27.8 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 19.00, 19.46, 20.60, 20.95, 119.34, 122.05, 124.10, 125.80, 125.85, 126.44, 127.01, 127.10, 128.12, 128.34, 128.87, 129.27, 129.64, 129.85, 130.08, 133.18, 133.24, 135.58, 135.75, 135.91, 139.59, 140.11, 141.61, 142.79 ($\text{C}_{\text{карбен}}$), 152.74, 158.08 ($\text{C}_{\text{карбен}}$), 167.19. Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{Pt} , м.д.): –3323.

Найдено, %: C 47.43; H 3.86; N 9.81.

Для $\text{C}_{46}\text{H}_{462}\text{N}_8\text{Pt}$

вычислено, %: C 47.64; H 4.00; N 9.66.

IIIв. Выход 20 мг (89%). $T_{\text{разл}}$ = 245°C. Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_8\text{I}_2\text{Pt}^+$ 1104.1030, найдено 1104.1009 $[M+H]^+$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3394, 3374 $\nu(\text{N-H})$, 3022, 2969, 2919, 2854 $\nu(\text{C-H})$, 1634, 1592, 1569, 1413 $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=N})$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 2.31 (с., 6H, Me), 5.74 (с.уш., 1H, NH), 5.94 (с.уш., 1H, NH), 6.93–7.34 (м., 28H, Ar's), 7.71 (с.уш. 1H, NH) 12.99 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 20.92 (Me), 120.92, 121.88, 122.30, 123.73, 124.56, 125.94, 126.59, 126.81, 127.36, 128.29, 128.38, 128.90, 129.72, 129.94, 133.42, 133.87, 135.03, 135.63, 137.56, 139.21, 140.00, 142.85, 143.69 ($\text{C}_{\text{карбен}}$), 152.91, 154.38 ($\text{C}_{\text{карбен}}$), 168.33. Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{Pt} , м.д.): –3326.

Найдено, %: C 45.89; H 3.69; N 9.98.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{382}\text{I}_2\text{N}_8\text{Pt}$

вычислено, %: C 45.71; H 3.47; N 10.15.

IIIа · CF₃CO₂H. Выход 22 мг (95%). Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{I}_2\text{Pt}^+$ 1132.1345, найдено 1132.1335 $[M-\text{CF}_3\text{CO}_2]^+$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3342, 3300, 3222 $\nu(\text{N-H})$, 3059, 2920, 2854 $\nu(\text{C-H})$, 1784 $\nu(\text{C=O})$, 1628, 1588, 1566, 1496 $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=N})$, 1203, 1146 $\nu(\text{C-F})$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 2.38 (с., 12H, Me), 6.72 (т., $J_{\text{H,H}}$ 7.8 Гц, 4H, Ar's), 6.76 (д., $J_{\text{H,H}}$ 6.6 Гц, 4H, Ar's), 6.87 (т., $J_{\text{H,H}}$ 7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.93 (т., $J_{\text{H,H}}$ 8.1 Гц, 4H, Ar's), 6.98–7.06 (м., 12H, Ar's), 7.65 (с., уш. 2H, NH), 14.47 (с., с сателлитами, 1H, NH). Оставшиеся 2H NH-группы размазаны на 7.1–7.5 м.д. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ;

δ_{C} , м.д.): 18.94 (Me), 115.66 (к., $J_{\text{C,F}}$ 289.7 Гц, CF_3), 125.24, 126.01, 126.84, 127.26, 127.53, 129.06, 129.24, 129.28, 132.92, 134.95, 137.28 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 37.2 Гц), 139.37, 142.72 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 886.1 Гц, $\text{C}_{\text{карбен}}$), 154.95 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 33.4 Гц), 160.54 (к., $J_{\text{C,F}}$ 36.7 Гц, CF_3CO_2). Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{Pt} , м.д.): –3455. Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{F} , м.д.): –75.50.

ЯМР-эксперимент с различным соотношением CF₃CO₂H. К раствору **IIa** (0.020 ммоль) в CDCl_3 (0.5 мл) добавляли $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.020, 0.040 или 0.060 ммоль) при комнатной температуре на воздухе. Реакционную смесь перемешивали 10 мин и регистрировали спектры ЯМР.

IIa + 2 экв. CF₃CO₂H. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 1.82 (с., с сателлитами, $J_{\text{H,Pt}}$ 62.3 Гц, 3H, Pt–Me) 2.20 (с., 6H, Me), 2.39 (с., 6H, Me), 6.54 (д., $J_{\text{H,H}}$ 8.1 Гц, 2H, Ar's), 6.73–6.79 (м., 8H, Ar's), 6.91 (т., $J_{\text{H,H}}$ 7.4 Гц, 2H, Ar's), 7.03–7.07 (м., 12H, Ar's), 7.13 (д., $J_{\text{H,H}}$ 8.2 Гц, 2H, Ar's), 8.06 (с.уш. 2H, NH), 14.64 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 6.17 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 490.1 Гц, Pt–Me), 18.04, 18.87, 125.03, 125.36, 126.59, 126.79, 127.23, 127.37, 128.73, 129.27, 129.35, 129.44, 129.53, 131.41, 133.09, 135.09, 136.99, 139.59, 139.71, 151.44 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 1013.4 Гц, $\text{C}_{\text{карбен}}$), 154.69 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 37.4 Гц). Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{Pt} , м.д.): –2609.

IIa + 3 экв. CF₃CO₂H. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 1.84 (с., с сателлитами, $J_{\text{H,Pt}}$ 62.1 Гц, 3H, Pt–Me) 2.17 (с., 6H, Me), 2.36 (с., 6H, Me), 6.67 (д., $J_{\text{H,H}}$ 7.0 Гц, 2H, Ar's), 6.79 (с.уш., 2H, NH), 6.86 (д., $J_{\text{H,H}}$ 6.7 Гц, 4H, Ar's), 6.90–6.93 (м., 4H, Ar's), 7.02–7.04 (м., 8H, Ar's), 7.11–7.17 (м., 6H, Ar's), 7.23 (д., $J_{\text{H,H}}$ 6.2 Гц, 2H, Ar's), 7.76 (с.уш. 2H, NH), 9.35 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 6.72 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 484.0 Гц, Pt–Me), 17.92 (Me), 18.80 (Me), 115.24 (к., $J_{\text{C,F}}$ 287.5 Гц, CF_3), 124.95, 125.40, 126.28, 127.55, 127.59, 128.13, 128.89, 129.35, 129.94, 130.07, 130.13, 131.41, 132.91, 134.79, 136.48 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 47.2 Гц), 138.96, 151.87 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 1014.2 Гц, $\text{C}_{\text{карбен}}$), 154.31 (с сателлитами, $J_{\text{C,Pt}}$ 35.8 Гц), 159.56 (к., $J_{\text{C,F}}$ 38.9 Гц, CF_3CO_2). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{F} , м.д.): –75.79 (с). Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ_{Pt} , м.д.): –2632.

РСА IIa, IIб, IIв, IIIa, IIIб, IIIв проведен на дифрактометре Xcalibur, Eos. К с использованием монохроматического MoK_α -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)

при 100 К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [21], встроенной в комплекс OLEX2 [22]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [23]. Значения ключевых параметров связей и углов приведены в табл. 1.

Полная кристаллографическая информация для комплексов депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2305931 (IIa), 2305932 (IIб), 2305933 (IIв), 2505934 (IIIa), 2505935 (IIIб), 2505936 (IIIв); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические данные

IIa. $C_{48}H_{51}N_8IOpt$, $M = 1077.95$, сингония моноклиная, пространственная группа $Pbca$, $a = 14.59280(10)$, $b = 23.44540(10)$, $c = 25.93150(10)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8872.05(8)$ Å³, $Z = 8$, $\rho(\text{выч.}) = 1.614$ г/см³, $\mu = 11.735$ мм⁻¹, размер кристалла $0.38 \times 0.25 \times 0.23$ мм³, 2θ диапазон сбора данных 6.818–134.994, диапазон индексов $-17 \leq h \leq 17$, $-28 \leq k \leq 28$, $-31 \leq l \leq 31$, всего отражений 213377, независимых отражений 7990 ($R_{\text{int}} = 0.0655$, $R_{\text{sigma}} = 0.0152$), данные/ограничения/параметры 7990/0/555, конечные $R(I \geq 2\sigma(I))$ $R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0646$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0654$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.68/-1.04$ е/Å³.

IIб. $C_{47}H_{49}N_8IPt$, $M = 1047.93$, сингония ромбическая, пространственная группа $Pbca$, $a = 23.7702(2)$, $b = 15.91890(10)$, $c = 24.7746(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 9374.60(12)$ Å³, $Z = 8$, $\rho(\text{выч.}) = 1.485$ г/см³, $\mu = 11.072$ мм⁻¹, размер кристалла $0.09 \times 0.05 \times 0.03$ мм³, 2θ диапа-

зон сбора данных 7.136–139.994, диапазон индексов $-24 \leq h \leq 28$, $-18 \leq k \leq 19$, $-30 \leq l \leq 29$, всего отражений 40871, независимых отражений 8877 ($R_{\text{int}} = 0.0338$, $R_{\text{sigma}} = 0.0276$), данные/ограничения/параметры 8877/0/521, конечные $R(I \geq 2\sigma(I))$ $R_1 = 0.0450$, $wR_2 = 0.0970$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0490$, $wR_2 = 0.0991$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.29/-1.35$ е/Å³.

IIв. $C_{44}H_{43}N_8Cl_2IPt$, $M = 1076.75$, сингония триклинная, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 12.26490(10)$, $b = 16.4658(2)$, $c = 23.69390(10)$ Å, $\alpha = 70.2910(10)^\circ$, $\beta = 88.8960(10)^\circ$, $\gamma = 68.8880(10)^\circ$, $V = 4173.78(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.714$ г/см³, $\mu = 13.604$ мм⁻¹, размер кристалла $0.18 \times 0.16 \times 0.12$ мм³, 2θ диапазон сбора данных 3.988–134.996, диапазон индексов $-14 \leq h \leq 14$, $-19 \leq k \leq 19$, $-28 \leq l \leq 25$, всего отражений 66842, независимых отражений 15038 ($R_{\text{int}} = 0.0389$, $R_{\text{sigma}} = 0.0330$), данные/ограничения/параметры 15038/0/1015, конечные $R(I \geq 2\sigma(I))$ $R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0546$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0252$, $wR_2 = 0.0555$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.55/-1.11$ е/Å³.

IIIa. $C_{45}H_{44}N_8Cl_2I_2Pt$, $M = 1216.67$, сингония триклинная, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 12.6683(2)$, $b = 18.6496(2)$, $c = 20.9254(2)$ Å, $\alpha = 108.0040(10)^\circ$, $\beta = 98.3940(10)^\circ$, $\gamma = 102.3480(10)^\circ$, $V = 4471.70(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.807$ г/см³, $\mu = 18.135$ мм⁻¹, размер кристалла $0.4 \times 0.2 \times 0.15$ мм³, 2θ диапазон сбора данных 5.182–139.998, диапазон индексов $-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 22$, $-25 \leq l \leq 22$, всего отражений 65446, независимых отражений 16940 ($R_{\text{int}} = 0.0437$, $R_{\text{sigma}} = 0.0330$), данные/ограничения/параметры 16940/0/1053, конечные $R(I \geq 2\sigma(I))$ $R_1 = 0.0261$, $wR_2 = 0.0526$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0545$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.26/-1.07$ е/Å³.

Таблица 1. Значения основных длин связей (Å) и углов (град) в IIa–в и IIIa–в

Связь	IIa	IIб	IIв	IIIa	IIIб	IIIв
	<i>d</i> , Å					
Pt–C(1)	2.002(3)	1.996(6)	2.011(3)	2.003(3)	2.009(4)	2.030(3)
Pt–C(2)	1.998(3)	2.010(6)	2.008(3)	2.013(3)	2.013(4)	2.025(3)
Pt–C(Me)	2.170(4)	2.124(6)	2.119(3)			
Pt–N(7)	2.105(3)	2.129(5)	2.109(2)	2.110(2)	2.122(3)	2.111(3)
Pt–N(8)	2.148(3)	2.131(5)	2.153(2)	2.157(2)	2.139(3)	2.132(3)
Pt(I)–I(1)	2.7661(2)	2.7546(5)	2.7471(2)	2.6472(2)	2.6529(3)	2.6503(3)
Pt(I)–I(2)				2.6534(2)	2.6408(3)	2.6598(3)
Угол	ω , град					
N(1)C(1)N(3)	121.0(3)	120.1(6)	121.4(2)	120.5(3)	121.0(3)	123.3(3)
N(2)C(2)N(4)	120.4(3)	122.4(5)	122.2(3)	121.2(3)	122.6(3)	123.9(3)

IIIб. $C_{46}H_{46}N_8I_2Pt$, $M = 1159.80$, сингония ромбическая, пространственная группа $Pbca$, $a = 23.8005(2)$, $b = 16.2553(2)$, $c = 24.5609(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 9502.22(16)$ Å³, $Z = 8$, $\rho(\text{выч.}) = 1.621$ г/см³, $\mu = 16.026$ мм⁻¹, размер кристалла $0.41 \times 0.15 \times 0.09$ мм³, 2θ диапазон сбора данных $7.198\text{--}138.128$, диапазон индексов $-28 \leq h \leq 28$, $-19 \leq k \leq 19$, $-29 \leq l \leq 29$, всего отражений 43391, независимых отражений 8815 ($R_{\text{int}} = 0.0440$, $R_{\text{sigma}} = 0.0327$), данные/ограничения/параметры 8815/0/520, конечные R ($I \geq 2\sigma(I)$) $R_1 = 0.0265$, $wR_2 = 0.0652$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0673$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.88/-1.09$ е/Å³.

IIIв. $C_{42}H_{38}N_8I_2Pt$, $M = 1103.69$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 9.33830(10)$, $b = 18.8275(2)$, $c = 22.5476(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.9800(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3942.68(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.859$ г/см³, $\mu = 19.275$ мм⁻¹, размер кристалла $0.13 \times 0.09 \times 0.05$ мм³, 2θ диапазон сбора данных $6.13\text{--}154.956$, диапазон индексов $-11 \leq h \leq 11$, $-23 \leq k \leq 20$, $-27 \leq l \leq 28$, всего отражений 32109, независимых отражений 8158 ($R_{\text{int}} = 0.0404$, $R_{\text{sigma}} = 0.0316$), данные/ограничения/параметры 8158/0/480, конечные R ($I \geq 2\sigma(I)$) $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0840$, конечные R (все данные) $R_1 = 0.0342$, $wR_2 = 0.0867$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.07/-1.69$ е/Å³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Депротонированные бис-(С,N-хелатные)диаминокарбеновые комплексы платины(II) Ia–в, полученные взаимодействием изоцианидных комплексов $[PtCl_2(CNAr)_2]$ (Ar = Xyl (а), Mes (б), *p*Tol (в)) с N,N-дифенилгуанидином [19, 20], вступают в реакцию окислительного присоединения ме-

тилиодида и молекулярного иода при комнатной температуре (схема 1). В результате реакции образуются комплексы платины(IV) IIa–в и IIIa–в с выходами 93–99% и 89–93% соответственно.

Добавление CF_3CO_2H к IIa или IIIa приводит к образованию катионных комплексов $IIa \cdot CF_3CO_2H$ и $IIIa \cdot CF_3CO_2H$. Соединения $IIa \cdot CF_3CO_2H$ и $IIIa \cdot CF_3CO_2H$ также могут быть получены присоединением метилиодида и молекулярного иода к катионному комплексу платины(II) Ia $\cdot CF_3CO_2H$ (схема 1).

Соединения выделены в виде мелкокристаллических порошков белого (IIa–в, IIa $\cdot CF_3CO_2H$) или красноватого (IIIa–в, IIIa $\cdot CF_3CO_2H$) цвета. Структура IIa–в, IIIa–в, IIa $\cdot CF_3CO_2H$ и IIIa $\cdot CF_3CO_2H$ установлена с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией (МСВР ЭРИ), ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{19}F\{^1H\}$ (IIa $\cdot CF_3CO_2H$, IIIa $\cdot CF_3CO_2H$), $^{195}Pt\{^1H\}$, элементного анализа (IIa–в, IIIa–в), а также доказана методом монокристаллического РСА (IIa–в, IIIa–в). Соединения IIa–в, IIIa–в и IIa $\cdot CF_3CO_2H$ устойчивы на воздухе ($T_{\text{разл}} > 184^\circ C$) и растворимы в широко используемых апротонных растворителях (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$ и MeCN).

По данным элементного анализа IIa–в и IIIa–в, содержание С, Н и N хорошо согласуется с предложенными брутто формулами. Масс-спектры демонстрируют пики, соответствующие ионам $[M+H]^+$ (IIa–в, IIIa–в) и $[M-CF_3CO_2]^+$ (IIa $\cdot CF_3CO_2H$, IIIa $\cdot CF_3CO_2H$), и имеют характерное для соединений платины изотопное распределение. Интенсивное погло-

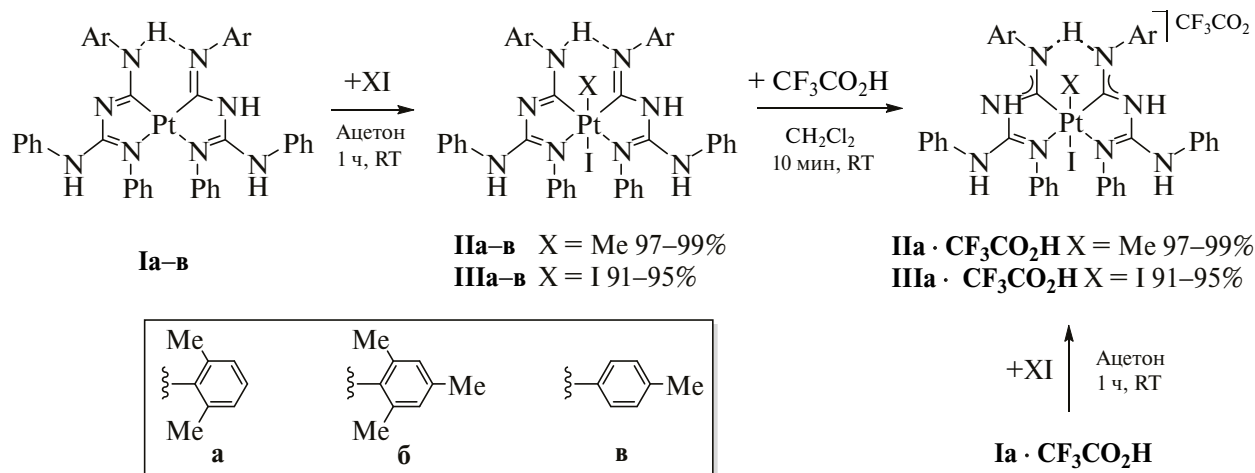


Схема 1.

щение в области $1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах Па–в и Ша–в свидетельствует о сохранении диаминокарбеновых фрагментов [19, 24]. Присутствие $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и Ша · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ подтверждает наличие характерных полос поглощения, от вечаящих валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ ($1784\text{--}1787\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}-\text{F}$ ($1142\text{--}1203\text{ см}^{-1}$) [25–27].

В спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Па–в в области низких частот наблюдаются сигналы координированного к платине метильного заместителя при δ_{H} 1.52–1.69 м.д. ($J_{\text{H,Pt}}$ 68.6–69.4 Гц) и δ_{C} 2.88–4.30 м.д. ($J_{\text{Pt,C}}$ 554.5–556.4 Гц), что соответствует литературным данным для метилированных комплексов платины (δ_{H} 0.9–2.0 м.д., $J_{\text{Pt,H}}$ 25–75 Гц [6–9, 28–35], δ_{C} (–12)–12 м.д., $J_{\text{Pt,C}}$ 500–780 [7, 34, 35]). По сравнению со спектрами ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Ia–в [19, 20], в спектрах Па–в наблюдается удвоенный набор сигналов из-за понижения симметрии молекулы. Присоединение молекулярного иода качественно не изменяет вид спектров ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Ша–в. Наличие сигналов NH-групп в диапазоне δ_{H} 5.69–5.71, 5.87–5.94 и 12.43–13.00 ($J_{\text{H,Pt}}$ 23.9–40.6 Гц) м.д. указывает на неизменность диаминокарбеновой структуры в Па–в и Ша–в [19].

Добавление одного эквивалента $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ к раствору Па в CDCl_3 приводит к уменьшению ко-

личества сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ за счет симметризации структуры при протонировании эндоциклического атома азота (соединение Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$). Дальнейшее добавление кислоты не приводит к качественному изменению спектра, лишь незначительно изменяя химические сдвиги сигналов.

Соотнесения сигналов Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ произведено с помощью методов корреляционной 2D ЯМР-спектроскопии ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC, $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HSQC и $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMBC). Известно, что диаминокарбеновые атомы углерода резонируют при δ_{C} 160–224 м.д. [36]. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ наблюдается сигнал δ_{C} 151.87 м.д., большое значение $J_{\text{C,Pt}} = 1014$ Гц сателлитного дублета указывает на прямую координацию этого атома углерода к платине [37, 38]. К тому же в спектре $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ сигнал δ_{C} 151.87 м.д. имеет кросс-пик с протонами координированного к платине(IV) метильного заместителя (δ_{H} 1.84 м.д.) (рис. 1). Это позволяет утверждать, что сигнал δ_{C} 151.87 м.д. в Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ принадлежит диаминокарбеновому атому углерода. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Па наблюдается два сигнала с большими значениями $J_{\text{C,Pt}}$ при δ_{C} 144.25 и 167.40 м.д. ($J_{\text{C,Pt}}$ 1045.2 и 925.1 Гц соответственно), относящиеся к карбеновым

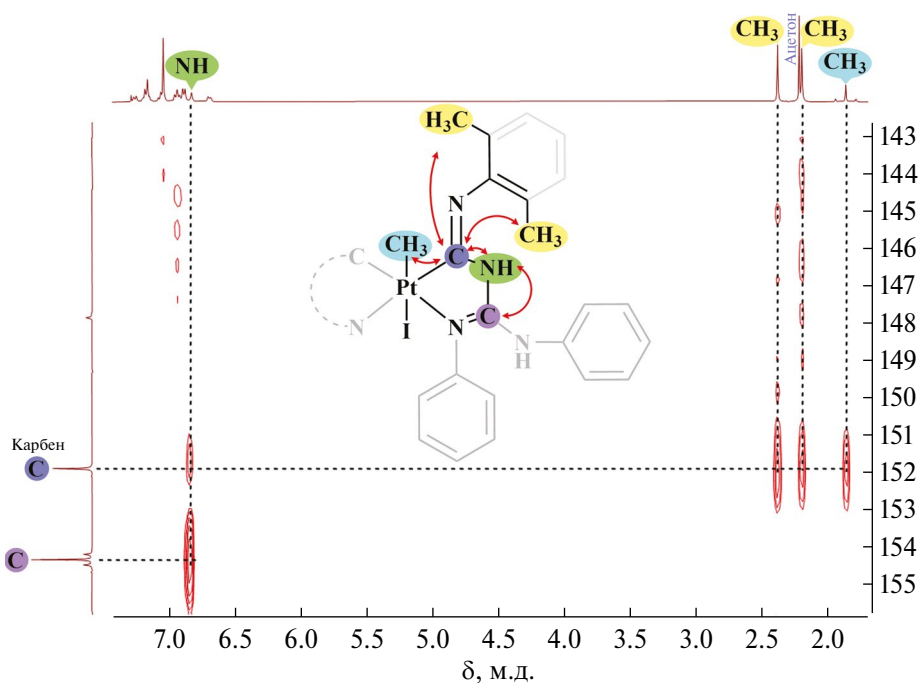


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC Па · $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

атомам углерода. По сравнению с Ia–в [19, 20] сигналы карбеновых атомов углерода в IIa–в и IIIa–в смещены в область низких частот на 20–30 м.д. Ранее подобные низкочастотные сдвиги δ_C карбеновых атомов углерода наблюдали в спектрах *бис*-(C,N-хелатных) ННС комплексов платины при переходе от степени окисления +2 к +4 [39].

Химические сдвиги $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ зависят от экранирования и различной донорной способности лигандного окружения комплексов платины [32]. Согласно литературным данным, окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к комплексам платины(II) сопровождается высокочастотным сдвигом δ_{Pt} на $\Delta\delta_{\text{Pt}}$ 350–883 м.д. в случае метилиодида [7, 9, 12, 32, 40–44] или $\Delta\delta_{\text{Pt}}$ 217–283 м.д. в случае молекулярного иода [45–47]. В нашем случае наблюдалось более сильное смещение δ_{Pt} в спектрах ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ в IIa–в δ_{Pt} –2585...–2512 м.д., которое по сравнению с сигналами Ia–в δ_{Pt} –3682...–3629 м.д. имеет $\Delta\delta_{\text{Pt}}$ в диапазоне 1117–1146 м.д. В IIIa–в δ_{Pt} –3327...–3326 м.д. при переходе от Ia–в $\Delta\delta_{\text{Pt}}$ 303–355 м.д. находится в диапазоне, описанном в литературе для других типов комплексов. Протонирование IIa практически не оказывает влияние на δ_{Pt} (δ_{Pt} –2536 м.д. в IIa и δ_{Pt} –2585 м.д. в IIa · CF₃CO₂H).

Возможность термического элиминирования метилиодида и иода в IIa–в, IIa · CF₃CO₂H и IIIa–в изучена с помощью термогравиметрического анализа [48]. Нагревание IIa · CF₃CO₂H приводит к потере ~10% массы в интервале 184–203°C, что соответствует отщеплению молекулы CF₃CO₂H. Дальнейшее нагревание IIa · F₃CO₂H, а также нагревание IIa–в и IIIa–в сопровождается потерей 50–60% массы в интервале после температуры начала разложения (IIa–в: 200–233°C, IIIa–в: 245–260°C). Наблюдаемая потеря массы превышает расчетную потерю массы при элиминировании метилиодида или молекулярного иода (13–14% для MeI или 22–23% для I₂), в результате чего можно сделать вывод, что при нагревании происходит деструкция металлоорганического каркаса.

Для доказательства структуры IIa–в и IIIa–в в твердой фазе использован метод монокристалльного РСА. Значения ключевых параметров связей и углов приведены в табл. 1, молекулярные структуры для каждой серии представлены на рис. 2.

По результатам РСА, IIa–в и IIIa–в являются электронейтральными молекулами. Окта-

эдрическая координационная сфера образована двумя депротонированными диаминокарбеновыми C,N-хелатными заместителями, а также иодом и метилом (IIa–в) или двумя атомами иода (IIIa–в), расположенными в апикальных положениях. Расстояния Pt–C_{карбен} (1.996(6)–2.030(3) Å) и Pt–N (2.105(3)–2.157(2) Å) в IIa–в, IIIa–в больше, чем в Ia–б (Pt–C_{карбен}, 1.964(2)–1.981(6) Å, Pt–N, 2.0925(18)–2.121(5) Å) [19, 20] и меньше, чем в известных ННС комплексах платины(IV) (2.015–2.079 Å) [13, 35]. Углы NC_{карбен}–N (120.1(6)°–123.9(5)°) в IIa–в, IIIa–в несущественно больше, чем в Ia–б (116.9(2)°–119.7(5)°) [19, 20]. Значения параметров длин C–N связей и углов NC_{карбен}–N входят в характерный диапазон для диаминокарбеновых комплексов [15, 36]. Углы между хелатной плоскостью и I или Me в IIa–в, IIIa–в близки к прямым (84.75(13)–95.06(9) Å), а расстояния Pt–I и Pt–Me в IIa–в, IIIa–в (2.6472(2)–2.7661(2) и 2.119(3)–2.170(4) Å соответственно) схожи с метилированными комплексами платины(IV) [13, 28, 29, 35, 49]. Связь Pt–C_{карбен} на 0.128–0.140 Å короче Pt–Me, что связано с частично двойным характером связи металл–карбен [50]. Связь Pt–I длиннее в IIa–в, чем в IIIa–в из-за большего транс-влияния углерода метильной группы по сравнению с иодидным лигандом [28]. В IIIa–в длины связей Pt–I (2.6472(2)–2.6598(3) Å) сопоставимы с другими комплексами Pt(IV) с *транс*-иодидной геометрией [28].

В структуре IIIв обнаружен короткий межмолекулярный контакт между иодидными заместителями (рис. 3). Расстояние I(1) ... I(2) 4.032(3) Å сопоставимо с уволненным ван-дер-ваальсовым радиусом атома иода, предложенным Бонди (101.8% от суммы) [51]. Близкие значения углов Pt(1)I(1)I(2) и Pt(1)I(2)I(1) (176.5°–178.1°) позволяют предположить, что данный контакт относится к неполярным контактам галоген–галоген I типа [52].

В заключение отметим, что окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к *бис*-(C,N-хелатным) депротонированным диаминокарбеновым комплексам платины(II) приводит к образованию октаэдрических комплексов платины(IV); в обоих случаях реакция протекает с сохранением диаминокарбенового фрагмента. Соединения термически стабильны до температуры 200–260°C, после чего происходит разложение с деструкцией металлоорганического каркаса.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

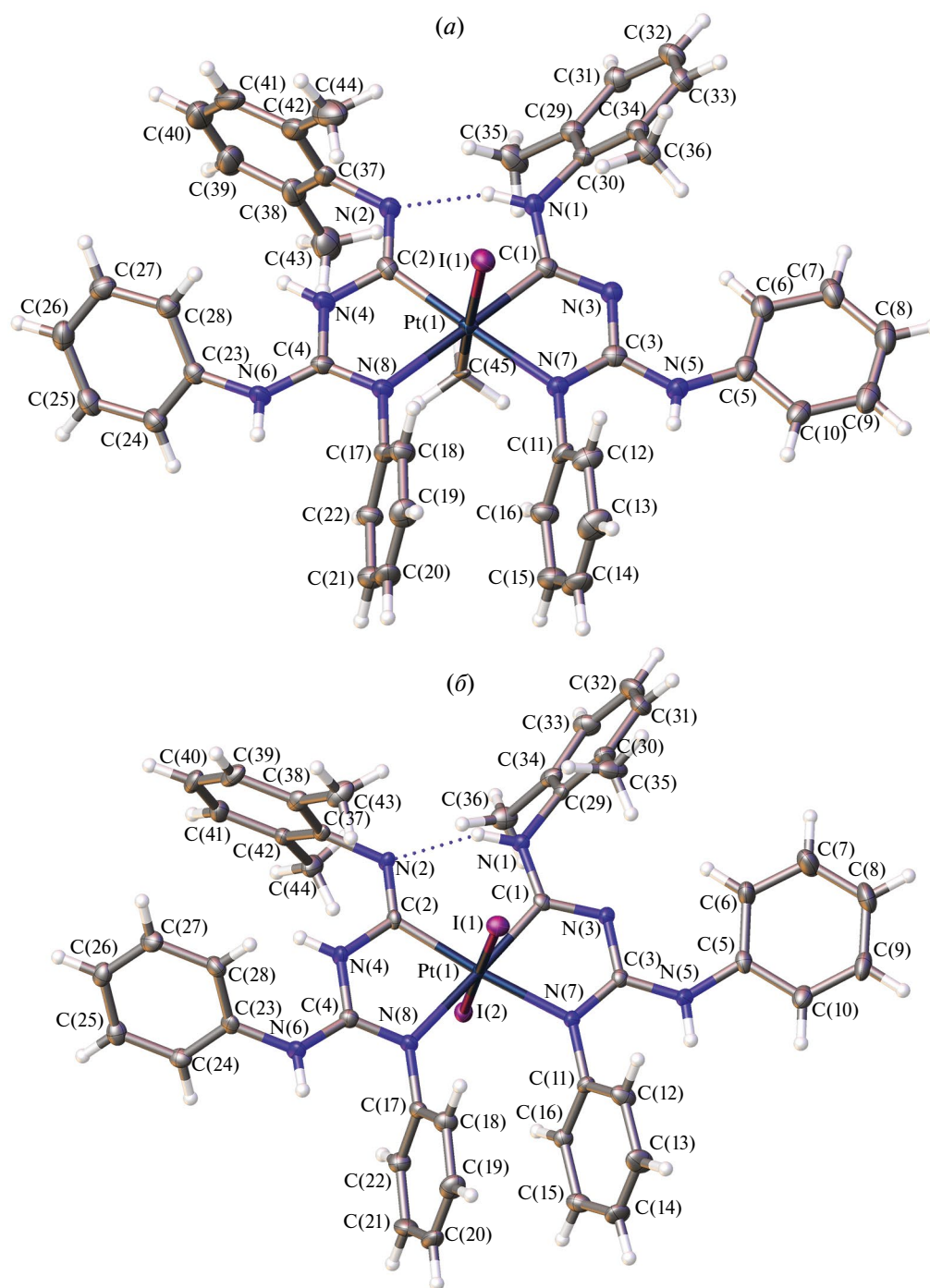


Рис. 2. Молекулярные структуры $\text{Ia} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (a) и $\text{IIIa} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (б) в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Молекулы растворителя скрыты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследований”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества” и “Термо-

гравиметрические и калориметрические методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (22-23-00621).

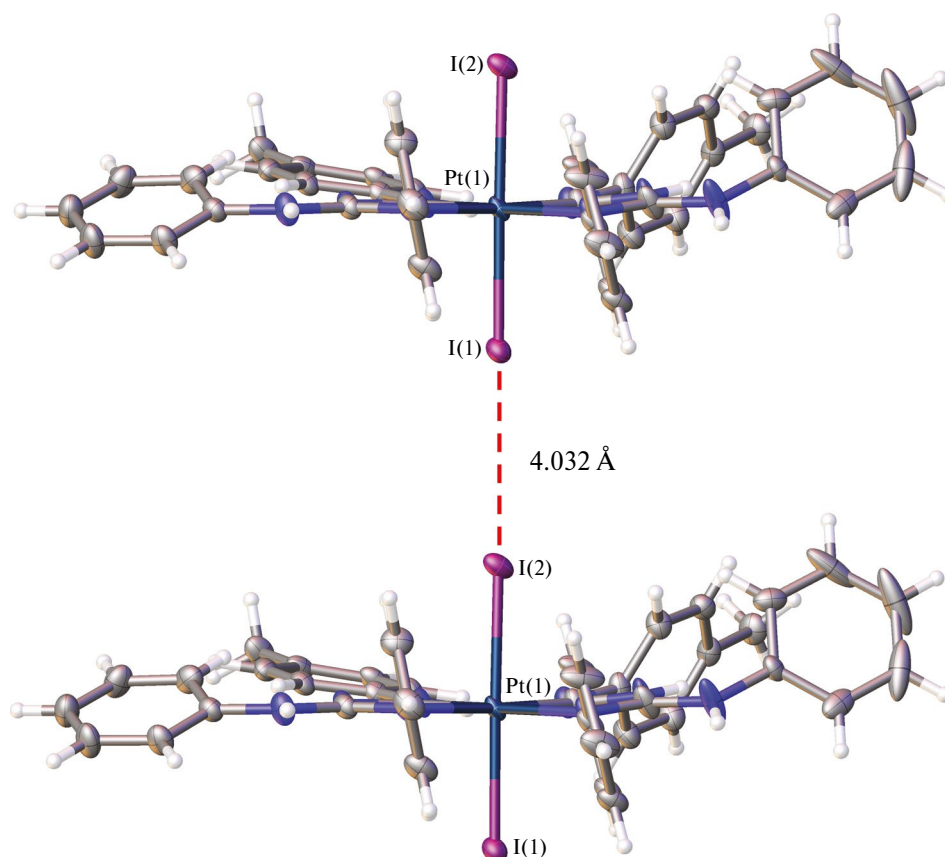


Рис. 3. Супрамолекулярная структура IIIв в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Labinger J.A. // *Organometallics*. 2015. V. 34. № 20. P. 4784.
2. Crespo M., Martínez M., Nabavizadeh S.M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 279. P. 115.
3. Rendina L.M., Puddephatt R.J. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 6. P. 1735.
4. Shamsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Babaghasabha M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 20. P. 2682.
5. Shamsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Fereidoon-nezhad M. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 4. P. 2564.
6. Hamidizadeh P., Nabavizadeh S.M., Hoseini S.J. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 10. P. 3422.
7. Chamyani S., Shamsavari H.R., Abedanzadeh S. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. V. 33. № 1. P. 4674.
8. Habibzadeh S., Rashidi M., Nabavizadeh S.M. et al. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 1. P. 82.
9. Shamsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Hossein-Abadi M. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. № 4. P. 4216.
10. Aghakhanpour R.B., Nabavizadeh S.M., Mohammadi L., et al. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 781. №. P. 47.
11. Nahaei A., Rasekh A., Rashidi M., et al. // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 815–816. P. 35.
12. Hoseini S.J., Mohamadikish M., Kamali K. et al. // *Dalton Trans.* 2007. V. 17. P. 1697.
13. Tsoureas N., Danopoulos A.A. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 775. P. 178.
14. Bennett M.A., Bhargava S.K., Ke M. et al. // *Dalton Trans.* 2000. V. 20. P. 3537.
15. Kinzhalov M., Luzyanin K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 48.
16. Serra D., Cao P., Cabrera J., et al. // *Organometallics*. 2011. V. 30. № 7. P. 1885.
17. Mastrocinque F., Anderson C.M., Elkafas A.M. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 880. P. 98.
18. Prokopchuk E.M., Puddephatt R.J. // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 3. P. 563.
19. Katkova S.A., Kinzhalov M.A., Tolstoy P.M., et al. // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 21. P. 4145.
20. Kashina M.V., Karcheuski A.A., Kinzhalov et al. // *Molecules* 2023. V. 28 № 23. P. 7764. <https://doi.org/10.3390/molecules28237764>
21. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
23. Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Yarnton (England):

- Oxford Diffraction Ltd, 2009.
24. *Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 17. P. 6718.
 25. *Stuart B.H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 208 p.
 26. *Fujisawa K., Kobayashi Y., Okano M. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 7. P. 2936.
 27. *Akhmadullina N.S., Borissova A.O., Garbuzova I.A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. № 2. P. 392.
 28. *Ghedini M., Pucci D., Crispini A. et al.* // Organometallics. 1999. V. 18. № 11. P. 2116.
 29. *Expósito J.E., Aullón G., Bardají M. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 38. P. 13326.
 30. *Fatemeh N.H., Farasat Z., Nabavizadeh S.M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2019. V. 880. P. 232.
 31. *Jamali S., Czerwieniec R., Kia R. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 36. P. 9123.
 32. *Expósito J.E., Álvarez-Paño M., Aullón G. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 36. P. 16164.
 33. *Shafaatian B., Heidari B.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 780. P. 34.
 34. *Frauhiger B.E., White P.S., Templeton J.L.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 1. P. 225.
 35. *Altus K.M., Bowes E.G., Beattie D.D. et al.* // Organometallics. 2019. V. 38. № 10. P. 2273.
 36. *Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S. et al.* // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 14. P. 4595.
 37. *Owen J.S., Labinger J.A., Bercaw J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 26. P. 8247.
 38. *Hardman N.J., Abrams M.B., Pribisko M.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 15. P. 1955.
 39. *Meyer D., Ahrens S., Strassner T.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 15. P. 3392.
 40. *Kelly M.E., Dietrich A., Gómez-Ruiz S. et al.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 19. P. 4917.
 41. *Maidich L., Zucca A., Clarkson G.J. et al.* // Organometallics. 2013. V. 32. № 11. P. 3371.
 42. *Shaw P.A., Rourke J.P.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 14. P. 4768.
 43. *Zhang F., Broczkowski M.E., Jennings M.C. et al.* // Can. J. Chem. 2005. V. 83. № 6-7. P. 595.
 44. *Shaw P.A., Phillips J.M., Clarkson G.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 28. P. 11397.
 45. *Yahav A., Goldberg I., Vigalok A.* // Organometallics. 2005. V. 24. № 23. P. 5654.
 46. *Westra A.N., Bourne S.A., Koch K.R.* // Dalton Trans. 2005. № 17. P. 2916.
 47. *Westra A.N., Bourne S.A., Esterhuysen C. et al.* // Dalton Trans. 2005. V. № 12. P. 2162.
 48. *Goldberg K.I., Yan J., Breitung E.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 26. P. 6889.
 49. *Baar C.R., Jenkins H.A., Vittal J.J. et al.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 13. P. 2805.
 50. *Fischer E.O., Maasböl A.* // Chem. Ber. 1967. V. 100. № 7. P. 2445.
 51. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
 52. *Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711.

Acyclic Diaminocarbene Platinum(IV) Complexes Synthesized by the Oxidative Addition of MeI and I₂

A. A. Karchevskii^a, M. A. Kinzhalov^a, and S. A. Katkova^{a, *}

^aSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: s.katkova@spbu.ru

The oxidative addition of methyl iodide or molecular iodine to the bis(C,N-chelate) deprotonated diaminocarbene platinum(II) complexes [Pt{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))₂}] (Ar = C₆H₃-2,6-Me₂ (Xyl), C₆H₂-2,4,6-Me₃ (Mes), and C₆H₄-4-Me (*p*Tol)) affords the corresponding platinum(IV) derivatives in a yield of 89–99%. The addition of CF₃CO₂H is accompanied by the protonation of the nitrogen atoms of the diaminocarbene fragment to form the cationic complexes [[PtI(X)-{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))₂}]CF₃CO₂H (X = Me, I). The structures of the compounds are determined by elemental analysis; high resolution mass spectrometry with electrospray ionization (ESI HRMS); IR spectroscopy; ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹F{¹H}, and ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR spectroscopy; 2D NMR spectroscopy (¹H, ¹H COSY, ¹H, ¹H NOESY, ¹H, ¹³C HSQC, ¹H, ¹³C HMBC, ¹H, ¹⁵N HSQC, ¹H, ¹⁵N HMBC), and X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analyses. The synthesized platinum(IV) complexes are thermally stable to 200–260°C and are electroneutral molecules with the octahedral coordination sphere formed by two deprotonated diaminocarbene C,N-chelate substituents and iodine and methyl or two iodine atoms localized in the apical positions.

Keywords: platinum complexes, acyclic diaminocarbene ligands, oxidative addition, protonation

REFERENCES

1. *Labinger, J.A.*, *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 20, p. 4784.
2. *Crespo, M., Martinez, M., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, vol. 279, p. 115.
3. *Rendina, L.M. and Puddephatt, R.J.*, *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 6, p. 1735.
4. *Shahsavari, H.R., Babadi Aghakhanpour, R., Babaghasabha, M., et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 2017, no. 20, p. 2682.
5. *Shahsavari, H.R., Babadi Aghakhanpour, R., Fereidoon-nezhad, M., et al.*, *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 4, p. 2564.
6. *Hamidizadeh, P., Nabavizadeh, S.M., and Hoseini, S.J.*, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, no. 10, p. 3422.
7. *Chamyani, S., Shahsavari, H.R., Abedanzadeh, S., et al.*, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 33, no. 1, p. 4674.
8. *Habibzadeh, S., Rashidi, M., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *Organometallics*, 2010, vol. 29, no. 1, p. 82.
9. *Shahsavari, H.R., Aghakhanpour, R.B., Hossein-Abadi, M., et al.*, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, vol. 32, no. 4, p. 4216.
10. *Aghakhanpour, R.B., Nabavizadeh, S.M., Mohammadi, L., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 781, p. 47.
11. *Nahaei, A., Rasekh, A., Rashidi, M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2016, vols. 815–816, p. 35.
12. *Hoseini, S.J., Mohamadikish, M., Kamali, K., et al.*, *Dalton Trans.*, 2007, vol. 17, p. 1697.
13. *Tsoureas, N. and Danopoulos, A.A.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 775, p. 178.
14. *Bennett, M.A., Bhargava, S.K., Ke, M., et al.*, *Dalton Trans.*, 2000, vol. 20, p. 3537.
15. *Kinzhalov, M. and Luzyanin, K.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, p. 48.
16. *Serra, D., Cao, P., Cabrera, J., et al.*, *Organometallics*, 2011, vol. 30, no. 7, p. 1885.
17. *Mastrocinque, F., Anderson, C.M., Elkafas, A.M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 880, p. 98.
18. *Prokopchuk, E.M. and Puddephatt, R.J.*, *Organometallics*, 2003, vol. 22, no. 3, p. 563.
19. *Katkova, S.A., Kinzhalov, M.A., Tolstoy, P.M., et al.*, *Organometallics*, 2017, vol. 36, no. 21, p. 4145.
20. *Kashina, M.V., Karcheuskii, A.A., Kinzhalov, M.A., et al.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 23, p. 7764. <https://doi.org/10.3390/molecules28237764>
21. *Hubschle, C.B., Sheldrick, G.M., and Dittrich, B.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, vol. 44, no. 6, p. 1281.
22. *Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
23. *Oxford Diffraction, CrysAlis PRO*, Yarnton: Oxford Diffraction Ltd, 2009.
24. *Kashina, M.V., Luzyanin, K.V., Katlenok, E.A., et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, vol. 51, no. 17, p. 6718.
25. *Stuart, B.H.*, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2004.
26. *Fujisawa, K., Kobayashi, Y., Okano, M., et al.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 7, p. 2936.
27. *Akhmadullina, N.S., Borissova, A.O., Garbuzova, I.A., et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, vol. 639, no. 2, p. 392.
28. *Ghedini, M., Pucci, D., Crispini, A., et al.*, *Organometallics*, 1999, vol. 18, no. 11, p. 2116.
29. *Exposito, J.E., Aullon, G., Bardaji, M., et al.*, *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, no. 38, p. 13326.
30. *Fatemeh, N.H., Farasat, Z., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 880, p. 232.
31. *Jamali, S., Czerwieniec, R., Kia, R., et al.*, *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 36, p. 9123.
32. *Exposito, J.E., Alvarez-Paino, M., Aullon, G., et al.*, *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, no. 36, p. 16164.
33. *Shafaatian, B. and Heidari, B.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 780, p. 34.
34. *Frauhiger, B.E., White, P.S., and Templeton, J.L.*, *Organometallics*, 2012, vol. 31, no. 1, p. 225.
35. *Altus, K.M., Bowes, E.G., Beattie, D.D., et al.*, *Organometallics*, 2019, vol. 38, no. 10, p. 2273.
36. *Katkova, S.A., Kozina, D.O., Kisel, K.S., et al.*, *Dalton Trans.*, 2023, vol. 52, no. 14, p. 4595.
37. *Owen, J.S., Labinger, J.A., and Bercaw, J.E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 26, p. 8247.
38. *Hardman, N.J., Abrams, M.B., Pribisko, M.A., et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2004, vol. 43, no. 15, p. 1955.
39. *Meyer, D., Ahrens, S., and Strassner, T.*, *Organometallics*, 2010, vol. 29, no. 15, p. 3392.
40. *Kelly, M.E., Dietrich, A., Gomez-Ruiz, S., et al.*, *Organometallics*, 2008, vol. 27, no. 19, p. 4917.
41. *Maidich, L., Zucca, A., Clarkson, G.J., et al.*, *Organometallics*, 2013, vol. 32, no. 11, p. 3371.
42. *Shaw, P.A. and Rourke, J.P.*, *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 14, p. 4768.
43. *Zhang, F., Broczkowski, M.E., Jennings, M.C., et al.*, *Can. J. Chem.*, 2005, vol. 83, nos. 6–7, p. 595.
44. *Shaw, P.A., Phillips, J.M., Clarkson, G.J., et al.*, *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 28, p. 11397.
45. *Yahav, A., Goldberg, I., and Vigalok, A.*, *Organometallics*, 2005, vol. 24, no. 23, p. 5654.
46. *Westra, A.N., Bourne, S.A., and Koch, K.R.*, *Dalton Trans.*, 2005, no. 17, p. 2916.
47. *Westra, A.N., Bourne, S.A., Esterhuysen, C., et al.*, *Dalton Trans.*, 2005, no. 12, p. 2162.
48. *Goldberg, K.I., Yan, J., and Breitung, E.M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 26, p. 6889.
49. *Baar, C.R., Jenkins, H.A., Vittal, J.J., et al.*, *Organometallics*, 1998, vol. 17, no. 13, p. 2805.
50. *Fischer, E.O. and Maasbol, A.*, *Chem. Ber.*, 1967, vol. 100, no. 7, p. 2445.
51. *Bondi, A.*, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, no. 3, p. 441.
52. *Desiraju, G.R., Ho, P.S., Kloo, L., et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2013, vol. 85, no. 8, p. 1711.