

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
АН СССР

На правах рукописи

1006 НРХ

Украинцев
Валерий Борисович

УДК 541.49:546.742:546.922:546.924

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЗИРИДИНА И ГЕНЕТИЧЕСКИ
СВЯЗАННЫХ С НИМ 2-ГАЛОГЕНЭТИЛАМИНОВ В КОМПЛЕКСАХ
НИКЕЛЯ(II), ПЛАТИНЫ(II) И ПЛАТИНЫ(IV)

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва
1990

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Ленинградского ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. Ленсовета.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук
профессор

Доктор химических наук
профессор

Доктор химических наук

Берёзин

Борис Дмитриевич

Ефименко

Ирина Александровна

Батыр

Дмитрий Григорьевич

Ведущая организация - Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится " 6 " июня 1990 г. в 10 часов на заседании специализированного совета Д 002.37.01 по защитам диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан " 4 " мая 1990 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

М. А. Глушкова

М. А. Глушкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Изучение реакционной способности координированных лигандов является одним из основных направлений современной неорганической химии и непосредственно связано с проблемами управления химическими реакциями, синтезом веществ с заданной структурой и свойствами, теорией гомо- и гетерогенного катализа.

Координация влияет на реакционную способность частиц, так как изменяет распределение электрических зарядов, энергию молекулярных орбиталей, пространственное экранирование, следовательно, энергетический барьер и координату реакции. Изменения в свойствах и реакционной способности, происходящие при комплексообразовании частиц, часто настолько значительны, что определяют химические превращения, которые не известны или малохарактерны для лигандов в свободном состоянии. Обширный экспериментальный материал, накопленный при изучении реакционной способности координационных соединений явился фундаментом для начинающего развиваться в настоящее время нового и важного раздела химии — органического синтеза с участием координационных соединений. Комплексы металлов играют в таких синтезах роль катализатора и реагента. Природа центрального атома часто оказывает определяющее влияние на направление превращений координированного лиганда. Замена одного координационного центра на другой или изменение степени окисления может приводить к иному внутриферроному процессу. Следовательно, координация не только расширяет круг химических превращений лиганда, но и создает условия для целенаправленного проведения реакции.

Однако теории, позволяющей предсказывать влияние координации на реакционную способность лигандов, до сих пор не создано. Поэтому важной задачей остается выявление факторов, которые приводят к изменению реакционной способности лигандов при их переходе из свободного состояния в координированное. Систематические эмпирические исследования остаются основными методами решения указанной задачи и потому актуальны.

Объектами изучения в настоящей работе выбраны азиридины,

$\overline{NH_2CH_2CH_2}$ и 2-галогенэтиламин $NH_2CH_2CH_2X$ ($X = Cl, Br$), переходящие друг в друга, соответственно, в кислой и щелочной средах. В свободном состоянии они малоустойчивы, легко полимеризуются, обладают высокой реакционной способностью и биологической активностью. Например, азиридины вступают в реакции гетеролитического расщепления трехчленного цикла по связи углерод-азот с предшественниками практически всех классов органических соединений. Необходимым условием для протекания реакции является предварительное протонирование или квартернизация атома азота азиридина. Область применения азиридина, 2-галогенэтиламина и их производных необычайно широка и распространяется от медицины, сельского хозяйства до ракетной техники. В координированном состоянии атом азота в азиридине и 2-галогенэтиламине валентно насыщен, что должно оказывать существенное влияние на реакционную способность и механизм их последующих внутрисферных превращений.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом Научного совета по неорганической химии АН СССР на 1981-1985 и 1986-1990 гг. и комплексной программой МВ ССР КХСР "Платиновые металлы" по теме "Изучение реакционной способности координированных лигандов", № гос. регистрации 0.1.87.0000371.

Цель работы. Основной целью настоящей работы является изучение влияния координации на реакционную способность азиридина и генетически связанных с ним 2-галогенэтиламинов при их комплексообразовании с никелем(II), платиной(II) и платиной(IV). В связи с этим необходимо было решить следующие задачи: выявить и классифицировать имеющее место внутрисферные реакции, установить факторы их определяющие и механизм узловых превращений исследуемых лигандов; использовать полученные результаты для моделирования и целенаправленного аминоалкилирования нуклеофильных реагентов, и внутрисферного синтеза низкомолекулярных производных азиридина и 2-галогенэтиламинов.

Научная новизна. Установлено, что координация азиридина и 2-галогенэтиламинов приводит к изменению их свойств, реакционной способности и механизма превращений. Это про-

является в следующем: устраняются основные и резко увеличиваются кислотные свойства; создаются условия для внутрисферного взаимодействия между координированными лигандами и стабилизации образующихся в ходе реакции неустойчивых высокорекреационноспособных низкомолекулярных олигомеров; внутрисферные превращения проходят через стадию образования комплексов, содержащих депротонированные азиридины или 2-галогенэтиламин, а также аминокарбениевый катион.

Координация значительно увеличивает круг химических превращений азиридина и 2-галогенэтиламина. Установлено, что исследуемые лиганды могут претерпевать следующие внутрисферные химические превращения: внутрисферно переходить друг в друга; вступать во взаимодействие друг с другом, приводящее к образованию их низкомолекулярных производных; 2-галогенэтиламины подвергаются гидролизу по связи углерод-галоген с образованием соответствующих аминоспиртов; вступать во внутрисферное взаимодействие с нуклеофильными реагентами, приводящее к аминовалкилированию последних. Выявлены закономерности в характере внутрисферных химических превращений в зависимости от природы иона металла, его степени окисления, структуры координационного полиэдра и устойчивости комплексной частицы, комплексобразующих и нуклеофильных свойств других лигандов и алкилируемого субстрата.

Обоснован и разработан не имеющий аналогов общий метод введения (2-аминоэтил)аминоэтильного группировки ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-}$) в состав нуклеофильных реагентов посредством азиридиновых и 2-галогенэтиламиновых комплексов Ni (II).

В результате проделанной работы создано новое научно-направление: "Химия координированных азиридинов и генетически связанных с ним 2-галогенэтиламинов".

Практическая значимость. Предложенная классификация реакционной способности и внутрисферных реакций, претерпеваемых азиридином и 2-галогенэтиламином, в зависимости от природы иона металла, структуры его координационного полиэдра и устойчивости комплексной частицы, позволяет прогнозировать характер внутрисферных превращений и делает возможным проведение целенаправленного внутрисферного аминовал-

алкилирования различных нуклеофильных реагентов. В результате имеет место внутрисферный синтез органических соединений, получение которых другим методом затруднено, а иногда и невозможно.

Результаты настоящего исследования нашли отражение в монографии М.Н. Кукушкина "Реакционная способность координационных соединений" Л.: Химич, 1987. - С.137-145, включены в комплексный план работ ВНИИ "Гриппа" по теме: "Разработка и изучение новых химико-биопрепаратов для профилактики и лечения гриппа и других ОРЗ вирусной этиологии", № гос. регистрации О.Г.8.80.084310, а также нашли применение в разработках институтов ГИПК, ВНИИТИАФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка методического подхода синтеза комплексных соединений платиновых металлов с неустойчивыми и высокореакционноспособными в свободном состоянии азиридином и 2-галогенэтиламинами и их низкомолекулярными производными.

- Классификация внутрисферных превращений, протергиваемых координированными азиридином и 2-галогенэтиламином, влияние на эти процессы природы иона металла, структуры полидра и устойчивости комплексной частицы, партнеров-лигандов во внутренней сфере, природы алкилируемого нуклеофильного реагента.

- Механизм внутрисферных превращений азиридина и 2-галогенэтиламинов.

- Применение выявленных закономерностей в превращениях координированных азиридинов и 2-галогенэтиламинов для внутрисферного синтеза их низкомолекулярных производных и аминоалкилирования нуклеофильных реагентов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XIУ, XV, XVI Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Иваново, 1981; Киев, 1985; Красноярск, 1987), на IV Всесоюзном совещании по химии координационных соединений марганца, кобальта, никеля (Тбилиси, 1983), на III Всесоюзном совещании по проблемам сольватации и комплексобразования в растворах (Иваново, 1984), на IV Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Ленин-

град, 1984), на IV Всесоюзном совещании по термическому анализу (Ужгород, 1985), на XIV Всесоюзном Чернявском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 1989), на городском семинаре ВХО им. Д. И. Менделеева (Ленинград, ЛГУ, 1989), цикл работ "Реакции координированного азиридина в комплексах никеля(II)" отмечен грамотой на конкурсе ВХО им. Д. И. Менделеева (1985).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 28 статьях в академических и всесоюзных журналах, 3 тезисах 10 доклад в Всесоюзных и Международной конференций. Получено 2 авторских свидетельства: а.с. № 1144356, 1213735 и положительное решение по заявке 4380245/04 от 9.12.88 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и изложена на 262 стр., содержит 19 таблиц, 32 рисунка, 35 страниц библиографии (311 наименований, из них 36 публикации автора).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы приведен фактический материал о строении и физико-химических свойствах азиридина и 2-галогенэтиламинов. Рассмотрены типы химических реакций азиридина, обусловленных как высокой энергией циклического напряжения, так и наличием неподеленной электронной пары атома азота. Приведены имеющиеся данные о химических свойствах комплексных с единений азиридина и их реакционной способности. Отмечено, что вплоть до конца 70-х годов считалось, что координация азиридина приводит к потере реакционной способности. В 1979-80 гг. практически одновременно в нашей лаборатории и Мотсом (США) опубликованы работы, в которых показано, что при взаимодействии галогенидов $Co(II)$, $Ni(II)$, (II) с азиридином образуется внутрисферно $I-(2-аминотетил)-$ азиридин.

Физико-химические свойства 2-галогенэтиламинов изучены менее детально, чем азиридинов. Это связано с тем, что в свободном состоянии 2-галогенэтиламины крайне неустойчивы и легко полимеризуются. Практически не имеется также

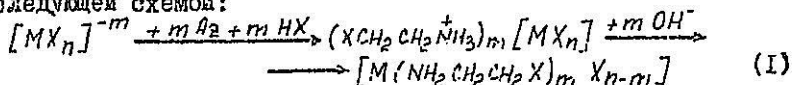
танных о комплексных соединениях 2-галогенэтиламинов.

Для идентификации соединений, получающихся в ходе реакции, а также синтезированных внутрисферно лигандов в настоящей работе были использованы методы ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов, ЛХ, потенциометрического титрования, магнетохимических и термogrавиметрических исследований, элементного анализа. Все лиганды, полученные в результате внутрисферных превращений, были выделены в свободном виде или в виде их гидрогалогенидов.

Синтез азиридиновых и 2-галогенэтиламинных комплексов никеля(II), платины(II) и платины(IV)

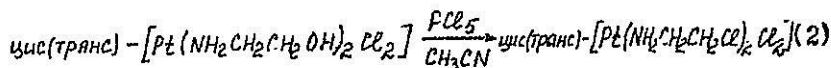
Методика синтеза комплексных соединений азиридина с рядом d -металлов, в том числе и с Ni (II), Pt (II) и Pt (IV) приведены в литературе. Данные соединения получаются при непосредственном взаимодействии солей d -металлов с азиридином. 2-Галогенэтиламины и низкомолекулярные производные исследуемых лигандов — I-(2-аминоэтил)азиридин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2$ (Эаз), I-(2-галогенэтил)этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^- (\text{EnX})$ в воде и спиртах быстро полимеризуются. Поэтому получить их комплексные соединения по этим же методикам не представляется возможным.

В настоящей работе разработана общая методика получения 2-галогенэтиламинных комплексов с d -металлами, основанная на предварительном получении 2-галогенэтиламмониевых соединений состава $(\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_m [\text{MX}_n]$. Последующее взаимодействие 2-галогенэтиламмониевых комплексов с эквивалентным количеством щелочи приводит к образованию требуемых соединений. Данная методика апробирована на соединениях Ni (II), Pd (II), Pt (II), Pt (IV) и Rh (III) и описывается следующей схемой:



где $M = Ni(II) - X = Cl^-$, B_1 , $m = 4$, $n = 6$; $Pd(II)$, $Pt(II) - X = Cl^-$, $m = 2$, $n = 4$; $Pt(IV) - X = Cl^-$, $m = 2$, $n = 6$;
 $Rh(III) - X = Cl^-$, $m = 3$, $n = 6$.

Комплексы $Pt(IV)$ с 2-хлорэтилaminaми получены также в результате внутрисферных превращений этаноламиновых соединений платины под действием $PtCl_5$, описываемых реакцией:



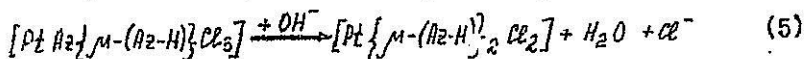
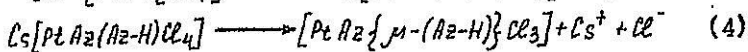
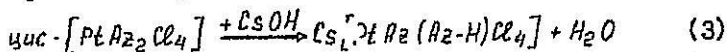
Комплексы, содержащие во внутренней сфере лиганды Σ_{m2} и E_nX были получены в ходе изучения внутрисферных превращений азиридина и 2-галогенэтилaminов. Эти реакции будут рассмотрены далее. Все комплексные соединения, содержащие 2-галогенэтилaminы, Σ_{m2} и E_nX получены впервые в настоящей работе. Важно отметить, что по сравнению со свободным состоянием координация азиридина и 2-галогенэтилamina и их производных приводит к резкому повышению устойчивости, существенному уменьшению полимерационных процессов.

Кислотные свойства азиридина и 2-галогенэтилaminов в комплексах платины(II) и платины(IV)

Азиридины и 2-галогенэтилaminы ($X = Cl^-$, B_2^-) в свободном состоянии являются основаниями, pK_a которых равно, соответственно, 9,0; 8,8 (Cl^-); 8,65 (B_2^-).

Комплексы $Pt(II)$ и $Pt(IV)$ с азиридином и 2-хлорэтилaminом диминного типа устойчивы, малорастворимы в воде и спиртах. Значение pH водного и метанольного насыщенных растворов соединений цис(транс)- $[PtA_2Cl_4]$ и цис(транс)- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_4]$ находятся в интервале 3-4, т.е. данные комплексы проявляют кислотные свойства. Отметим, что кислотные свойства аммиака, первичных и вторичных aminов в комплексах состава $[Pt(\text{амин})_2Cl_4]$ выражены незначительно. Константы кислотной диссоциации в воде удалось измерить для комплекса цис-строения $[PtA_2Cl_4]$ и они оказались равны: $pK_1 = 4,6 \pm 0,1$; $pK_2 = 9,5 \pm 0,1$ ($M = 0,1$ (KNO_3)),
 $t = 25^\circ C$.

При взаимодействии соединений цис(транс)-[PtAz₂Cl₄] со щелочью в метаноле были получены комплексы Pt (IУ), содержащие депротонированный зиридин N(CH₂CH₂)₂ (Az-H). Экспериментально установлено, что реакция цис-[PtAz₂Cl₄] со щелочью протекает через следующие стадии



Все соединения, получавшиеся в реакциях (3-5) были выделены в твердую фазу и идентифицированы на основании данных элементного анализа и их ИК спектров. Взаимодействие комплекса транс-[PtAz₂Cl₄] со щелочью визуальное также проходит через стадии, описываемые реакциями (3-5). Однако выделить в индивидуальном состоянии удалось только комплекс [Pt{μ-(Az-H)}₂Cl₂], который по своим физико-химическим характеристикам тождественен соединению, полученному в реакции (5). Обработка его 15 %-ным раствором соляной кислоты приводит к образованию смеси соединений цис(транс)-[PtAz₂Cl₄], что свидетельствует о полимерной структуре исходного вещества.

Значение pH водного и метанольного насыщенных растворов комплексов Pt (II) состава цис(транс)-[PtAz₂Cl₂] близко к нейтральному. Однако при взаимодействии этих соединений избытком щелочи в метаноле были выделены комплексы, содержащие депротонированный азиридин и отвечающие составу [Pt{μ-(Az-H)}₂].₂H₂O. В литературе не имеется сведений о соединениях Pt (II), содержащих в качестве лиганда депротонированные амины.

Как уже отмечалось, значения pH водных и метанольных насыщенных растворов комплексов Pt (IУ) состава цис(транс)-[Pt(NH₂CH₂CH₂Cl)₂Cl₂] находятся в интервале 3-4. Для этих соединений наблюдается также амфотерная реакция. Эти данные указывают на депротонирование аминогруппы 2-хлорэтиламина. Оценить количественно кислотные свойства комплексов цис(транс)-[Pt(NH₂CH₂CH₂Cl)₂Cl₂] не удалось, поскольку 2-хлорэтиламин в этих соединениях претерпевает ряд внутренних пре-

вращений (см. стр. 18).

Факт проявления координированными азиридином и 2-галогенэтиламиноом кислотных свойств имеет принципиальное значение, так как дает основание считать, что внутрисферные превращения исследуемых лигандов могут проходить через их депротонированные формы.

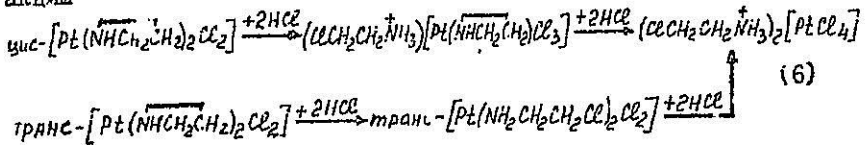
Внутрисферные превращения азиридина и 2-галогенэтиламинов в комплексах никеля(II), платины(II) и платины(IV)

Никель, палладий и платина являются полными электронными аналогами. Однако химические свойства как простых, так и комплексных соединений этих металлов существенно отличаются. Так, например, комплексы Ni(II) с алифатическими моноалкиламинами, в том числе с азиридином и 2-галогенэтиламинами, относительно малоустойчивы ($pK_{\text{у}} = 7-9$), лабильны и существуют в ограниченном интервале значений pH от 6 до 10. Вне этого интервала происходит разрушение комплексов. Соединения Pt(II) и Pt(IV) с рассматриваемыми лигандами, наоборот, обладали высокой устойчивостью, инертны, разрыва связи платина-азот не происходит, практически, во всем интервале значений шкалы pH. Поэтому следует ожидать, что характер внутрисферных превращений координированных азиридина и 2-галогенэтиламинов должен в существенной степени зависеть от природы иона металла.

I. Реакция взаимного внутрисферного превращения координированных азиридина и 2-галогенэтиламинов

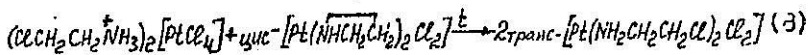
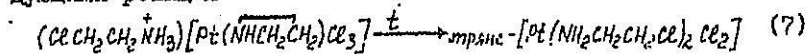
В работе установлено, что взаимные внутрисферные превращения азиридина и 2-галогенэтиламинов имеют место только при координации к Pt(II). В целом в соединениях Pt(II) происходит значительное повышение устойчивости трехчленного цикла азиридина по сравнению с молекулой азиридина в свободном состоянии. Так, например, в комплексах при(транс)-[PtAz₂Cl₂] раскрытие азиридинового цикла не происходит ни при длительном кипячении в воде, ни в водных растворах галогенидов аммония, ни в разбавленных кислотах. Внутрисферное превращение азиридина в 2-хлорэтиламин наблюдается только при кипя-

чении соединений цис (транс) - $[PtA_{x_2}Cl_2]$ в концентрированной соляной кислоте. Установлено, что имеют место следующие реакции



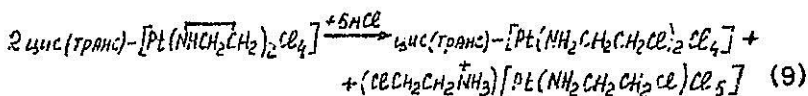
Из схемы (6) видно, что, хотя превращения обоих изомеров приводят к одному и тому же продукту, однако реакции происходят по разным маршрутам. Маршруты реакции (6) найдены в полном соответствии с ее ионсмерностью транс-влияния И.И. Чернылева. В комплексе транс-строения молекулы азиридина менее лабильны, чем в его цис-изомере, поэтому удается зафиксировать стадию раскрытия азиридинового цикла с образованием во внутренней сфере 2-хлор тиламина.

Раскрытие азиридинового цикла происходит также при термообработке комплекса $(C_2H_5CH_2NH_3)[Pt(\overline{NHCH_2CH_2})Cl_3]$ или эквивалентной смеси соединений $(C_2H_5CH_2NH_3)_2[PtCl_4]$ и цис- $[Pt(\overline{NHCH_2CH_2})_2Cl_2]$ в интервале температур 125-145 °С в течение 2,5-3 ч. Установлено, что конечным продуктом обоих термопроцессов является комплекс транс- $[Pt(NH_2CH_2CH_2)_2Cl_2]$. Таким образом, исследуемые твердофазные термопревращения описываются следующими реакциями:

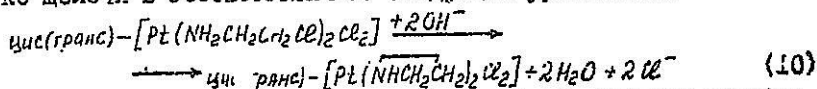


Реакции (7,8), по-существу, являются держонской перегруппировкой, в которой хлороводород вовлекается во взаимодействие с координированным азиридином.

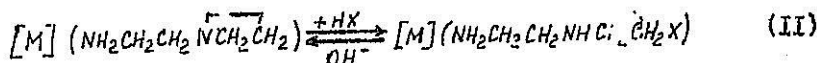
Повышение степени окисления платины приводит к увеличению реакционной способности координированного азиридина. Так установлено, что внутрисферное превращение азиридина в 2-хлорэтиламин в комплексах цис (транс) - $[PtA_{x_2}Cl_2]$ происходит в I M растворе соляной кислоты и описывается уравнением:



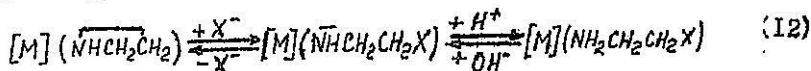
Обратный переход внутрисферного 2-хлорэтиламина в азиридины был установлен только для комплексов Pt (II) состава цис(транс) - $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \text{Cl}_2]$. Реакция протекает в избытке щелочи в соответствии со следующим уравнением:



Как будет показано далее, координация создает условия для внутрисферного взаимодействия между исследуемыми лигандами. Основными продуктами внутрисферного взаимодействия азиридинов является 1-(2-аминоэтил)азиридин, а 2-галогенэтиламинаминов - 1-(2-галогенэтил)этилендиамин. Поскольку вещества Qaz и EnX являются бидентатными лигандами, то их координационные соединения обладают повышенной устойчивостью по сравнению с комплексами азиридина и 2-галогенэтиламина. Это создает условия для внутрисферного перехода соединений Qaz и EnX друг в друга как при комплексообразовании с Ni (II), так и с Pt (II) и Pt (IV), что и было установлено. Схематично внутрисферные превращения лигандов Qaz и EnX друг в друга можно представить следующим образом:



Таким образом, из полученных результатов следует, что возможность взаимных переходов азиридинов и 2-галогенэтиламинаминов друг в друга при координации сохраняется. Проявление координированными азиридином и 2-галогенэтиламиноном кислотных свойств, дает основание считать, что внутрисферные взаимные превращения азиридинов и 2-галогенэтиламинаминов происходят по иному, в сравнении со свободным состоянием, механизму, а именно: через образование комплексов, содержащих депротонированный 2-галогенэтиламин, то есть, в соответствии со следующей схемой

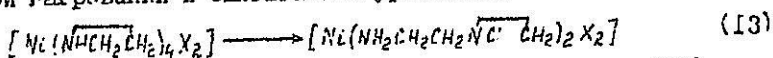


Необходимо отметить, что через комплекс, содержащие депротонированный 2-галогенэтиламин происходит не только внутрисферное взаимное превращение азиридина и 2-галогенэтиламина, но, как это будет показано далее, и внутрисферное взаимодействие между ними.

2. Реакции внутрисферной димеризации азиридина

В свободном состоянии химически чистый азиридин довольно устойчив и не претерпевает каких-либо изменений вплоть до температуры 250 °C. В присутствии следов воды, кислотных добавок происходит его полимеризация. Продуктом первой стадии полимеризации является 1-(2-аминоэтил)азиридин. Однако отделить 1-(2-аминоэтил)азиридин от других продуктов полимеризации индивидуально чистым является довольно сложной задачей. В качестве побочного продукта при полимеризации азиридина почти всегда образуется пиперазин.

В настоящей работе установлено, что две молекулы азиридина в комплексах Ni(II) способны вступать во внутрисферное взаимодействие друг с другом с образованием 1-(2-аминоэтил)азиридина. Реакция происходит как при кипячении в спиртах (метиловый, этиловый и других), так и твердофазно при нагревании и описывается уравнением:



Качественно показано, что при проведении реакции (13) в растворе скорость ее зависит от природы ацидолиганда: при $\lambda = Cl^-$ процесс заканчивается через 3-4 суток, при $X = Br^-$ - за день, а при $X = I^-$ за 3 ч. Выходы во всех случаях около 90-95 %.

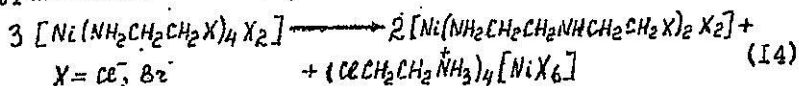
Температура твердофазной термической реакции, при которой происходит димеризация азиридина в комплексах $[NiA_2X_2]$ (реакция 13), также зависит от природы ацидолиганда и уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$, соответственно, 130, 155, 130 °C. Однако образование соединения 202 в комплексах $[NiA_2X_2]$ при $\lambda = Cl^-$ не происходит ни при проведении реакции в спиртах, ни твердофазно при нагревании. В целом из полученных результатов следует, что чем выше нуклеофильные свойства ацидолиганда и меньше его склонность к кони-

лексобразованием с никелем(II), тем выше скорость реакции (13) и ниже температура твердофазного синтеза. Это дает основание для предположения об участии ацидолиганда в реакциях внутрисферной димеризации азиридина.

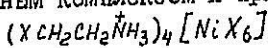
3. Реакции внутрисферной конденсации между координированными 2-галогенэтилaminaми

Каких-либо сведений о реакциях между свободными 2-галогенэтилaminaми в литературе не обнаружено. В настоящей работе установлено, что две внутрисферные молекулы 2-галогенэтилamina способны вступать во взаимодействие. Эти реакции имеют место в комплексах как Ni (II), так и Pt (IV), но не происходят в соединениях Pt (II).

Установлено, что в случае 2-галогенэтилaminовых комплексов Ni (II) протекает внутрисферное образование 1-(2-галогенэтил)этилендиамина и реакция описывается следующим уравнением:

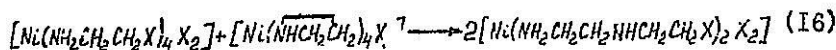
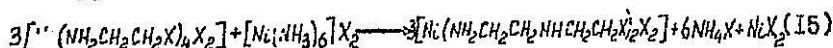


Реакция (14) происходит при комнатной температуре в водной и в спиртовой средах. Полученный внутрисферно лиганд 1-(2-галогенэтил)этилендиамин в свободном состоянии крайне неустойчив, полимеризуется в течение нескольких минут даже в апротонных растворителях. Сведения в литературе о его физико-химических свойствах отсутствуют. Напротив, при комплексообразовании имеет место стабилизация 1-(2-галогенэтил)этилендиамина. Удалось осуществить целый ряд внутрисферных реакций с участием данного лиганда, которые будут представлены далее. Процесс внутрисферного синтеза 1-(2-галогенэтил)этилендиамина сопровождается элиминированием соответствующего галогеноводорода. Поэтому превращение, описываемое уравнением (14) следует отнести к реакциям конденсации. Последующее взаимодействие галогеноводородной кислоты с исходным комплексом и приводит к образованию соединения

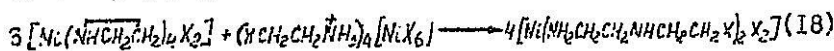
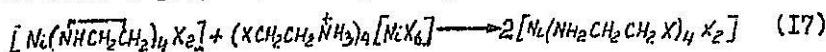


При проведении реакции (14) в присутствии акцептора в

галогеноводородной кислоты выход комплексов $[Ni(EH\dot{X})_2 X_2]$ увеличивается. В качестве акцептора HX были использованы соединения $[Ni(NH_3)_6]X_2$ ил. $[NiAz_4]X_2$. Эти реакции описываются уравнениями:



Комплексы $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ и $[Ni(EH\dot{X})_2 X_2]$ были получены также в результате следующих реакций:



Реакции (15-18) протекают как в спиртовых растворах, так и при нагревании твердофазно. Твердофазные реакции происходят при сравнительно низких температурах 60-67 °C.

Для комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ и $[Ni(EH\dot{X})_2 Y_2]$, где $X = Cl^-, Br^-, I^-$; $Y = Cl^-, Br^-, I^-$, проведено дериватогрфическое изучение. Установлено, что 2-галогенэтиламинные комплексы претерпевают два экзотермических превращения при температурах 140 и 180 °C в случае $X = Cl^-$, и 120 и 160 °C в случае $X = Br^-$. Для комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2CH_2CH_2X)_2 Y_2]$ имеет место одно экзотермическое превращение, температура которого зависит от природы X и Y . Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1
Температура максимумов экзопиков^{*} термопревращений комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2CH_2CH_2X)_2 Y_2]$

X	Y		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ⁻	136	175	157
Br ⁻	171	167	164
I ⁻	159	164	180

*) Погрешность измерения составляла ±1 °C. В качестве стандарта использовали ацетанилид.

В результате нагревания соединений $[Ni(E_nX)_2 Y_2]$ при температуре, соответствующей их экзопикам, из продуктов термолиза было выделено вещество, которое по данным элементного анализа, ИК и ПМР спектрам оказалось полностью идентичным гидрогалогениду пиперазина. Следовательно, термопроцесс, происходящий в комплексах $[Ni(E_nX)_2 Y_2]$ может быть описан схематическим уравнением:

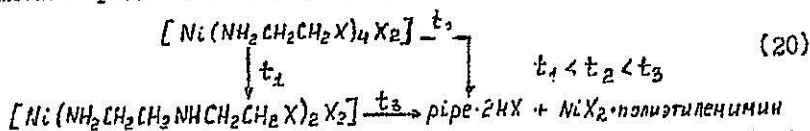


При термообработке комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ при температурах первых экзопиков из продуктов термолиза были выделены и идентифицированы соединения состава $[Ni(E_nX)_2 Y_2]$. Таким образом, как в растворах, так и твердофазно при нагревании реакция внутрисферной конденсации (14) является основным процессом, протекающим между 2-галогенэтиламинами в комплексах $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$. Результаты, полученные при изучении термопревращений комплексов $[Ni(E_nX)_2 Y_2]$ (см. реакцию 19), дают основание предположить, что терморреакция, происходящая при температурах второго экзопика в соединениях $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ также приводит к образованию гидрогалогенидов пиперазина. Действительно, при термообработке комплекса $[Ni(NH_2CH_2CH_2Cl)_4 Cl_2]$ ^ж при температуре второго экзопика был выделен гидрохлорид пиперазина. Однако, как следует из дериватографических исследований комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 Y_2]$, увеличение скорости нагревания от 3 до 6 град/мин приводит к существенному уменьшению площади первого экзопика по сравнению со вторым. При скорости нагревания 9 град/мин происходит исчезновение первого экзопика. Из чего следует, что образование гидрогалогенидов пиперазина при термолизе комплекса $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ является результатом непосредственного взаимодействия координированных 2-галогенэтиламинов друг с другом.

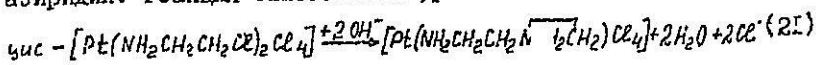
Таким образом, исследование термопревращений 2-гало-

^ж) Состав продуктов термолиза комплекса $[Ni(NH_2CH_2CH_2Br)_4 Br_2]$ при температуре второго экзопика идентифицировать не удалось.

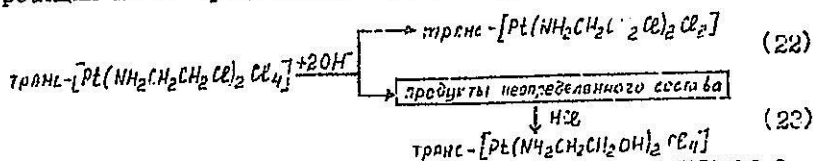
генетиламинов в комплексах Ni (II) показывает, что они способны вступать во взаимодействие друг с другом, которое в зависимости от температуры может проходить по двум маршрутам. При относительно низких температурах (t_1) происходит внутрисферный синтез 1-(2-галогенэтил)этилендиамина. При более высокой температуре (t_2) основным становится процесс образования дигидрогалогенидов пиперазина. Обе термореакции являются независимыми друг от друга. В целом изученные термопревращения 2-галогенэтиламинов в комплексах никеля(II) можно представить в виде схемы:



Преобразование 2-хлорэтиламина при координации к Pt (IV) отличаются от его реакций в соответствующих соединениях Ni (II) и Pt (II). Установлено, что в щелочной среде в соединениях цис(транс)- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_2]$ направление внутрисферных реакций зависит от геометрического строения исходных веществ. Для комплекса цис-конфигурации конечным продуктом превращения 2-хлорэтиламина является 1-(2-аминоэтил)азидин. Реакция описывается уравнением:



Взаимодействие комплекса транс-строения со щелочью происходит по двум маршрутам: редокс-процесс, приводящий к восстановлению Pt (IV) до Pt (II), и внутрисферное превращение координированного 2-хлорэтиламина в этаноламин. Эти реакции можно представить в виде следующей схемы:



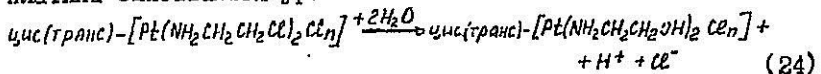
Взаимодействие между 2-хлорэтиламинами в комплексе с транс- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_2]$ исключено из-за неблагоприятного геометрического расположения этих лигандов. Реакция (22)

подобна описанному в литературе превращению, происходящему при взаимодействии транс- $[PtEn_2Cl_2]Cl_2$ со щелочью, в результате чего образуется комплекс $[PtEn_2Cl_2]$. Показано, что восстановление $Pt(IU)$ до $Pt(II)$ происходит за счет редокс-процесса между центральным атомом и депротонированным внутрисферным этилендиамином. Как было установлено ранее, координированные 2-хлорэтиламина в комплексах цис(транс)- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_n]$ обладают ярко выраженными кислотными свойствами. Это дает основание считать, что взаимодействие со щелочью (реакции [23]) проходит через стадию образования депротонированного 2-хлорэтиламина, приводящего в случае комплексов транс-строения (реакция 22) к восстановлению платины(IU) до платины(II).

4. Реакции внутрисферного гидролиза 2-хлорэтиламина и 1-(2-хлорэтил)этилендиамина в комплексах $Pt(II)$ и $Pt(IU)$

В водных и спиртовых средах свободные 2-галогенэтиламины неустойчивы и быстро полимеризуются. При координации к $Ni(II)$ в воде, а также твердофазно при нагревании молекулы 2-галогенэтиламина вступают во взаимодействие, приводящее к образованию 1-(2-галогенэтил)этилендиамина (см. реакции [4-18]). В настоящем разделе приведены результаты изучения внутрисферных превращений 2-галогеналкиламинов в комплексах $Pt(II)$ и $Pt(IU)$ в воде.

Установлено, что при кипячении комплексов состава цис(транс)- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_n]$ или $[Pt(EnCl)_2Cl_n]$, где $n = 2$ для $Pt(II)$ и $n = 4$ для $Pt(IU)$, в воде происходит внутрисферное превращение координированных 2-хлорэтиламина в этаноламины (Et_m), а 1-(2-хлорэтил)этилендиамина в 2-(2-аминоэтил)аминоэтанол $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ ($EnOH$). Реакции внутрисферного гидролиза 2-галогеналкиламинов в комплексах платины описываются уравнениями:

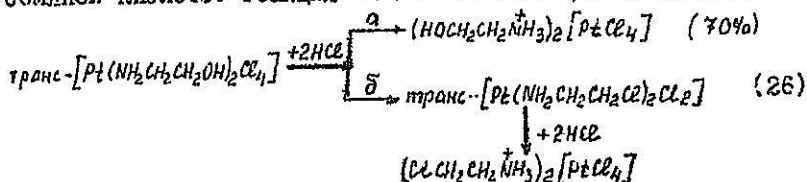


В реакциях (24) для комплексов Pt (II), а в реакциях (25) как для соединений Pt (II), так и Pt (IV), выход конечных продуктов составляет не менее 80 %. В случае комплексов Pt (I' состава цис (транс) - $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2Cl_2]$ внутрисферный гидролиз происходит в 10-12 раз медленнее и сравнительно с аналогичными соединениями Pt (II), а выход цис (транс) - $[PtEtCl_2Cl_2]$ не превышает 20 %. Наиболее вероятной причиной протекания внутрисферного гидролиза следует считать увеличение электрофильности β -углеродного атома 2-хлоралкиламинов, вызываемое ионом металла. Поэтому повышение степени окисления центрального атома должно привести к увеличению скорости внутрисферного гидролиза. Это действительно имеет место для соединений платины состава $[Pt(En')Cl_2]$. Внутрисферный гидролиз в данном комплексе происходит примерно в 2,5 раза быстрее, чем в аналогичном комплексе Pt (II). Однако в случае внутрисферного гидролиза 2-хлорэтиламина наблюдается обратное соотношение. Для понимания причин подобного различия во влиянии степени окисления платины на внутрисферный гидролиз 2-хлорэтиламина и 1-(2-хлорэтил)этилендиамина следует обратить внимание на следующее. Как установлено ранее, аминогруппа 2-хлорэтиламина в комплексах Pt (IV) обладает кислотными свойствами. При координации 1-(2-хлорэтил)этилендиамина к Pt (IV) кислотные свойства его аминогрупп выражены в меньшей степени, чем для 2-хлорэтиламина. Это свидетельствует о том, что кислотно-основные взаимодействия 2-хлорэтиламина с водой является доминирующим процессом в комплексах Pt (IV). При координации же 2-хлоралкиламинов к Pt (II) кислотные свойства их аминогрупп практически не проявляются. Поэтому в этих случаях гидролиз по связи углерод-хлор является основным процессом.

Обратную реакцию внутрисферного перехода этаноламина в 2-хлорэтиламин удалось осуществить только для комплекса транс - $[Pt(En)Cl_2]^{2+}$ при кипячении его в концентрированной

*) В этих же условиях комплексы цис-строения Pt (II) и Pt (IV) переходят в соответствующие этаноламинные соединения. Каких-либо изменений в составе и свойствах комплекса транс - $[PtEtCl_2Cl_2]$ при его кипячении в концентрированной соляной кислоте в течение двух недель не происходит.

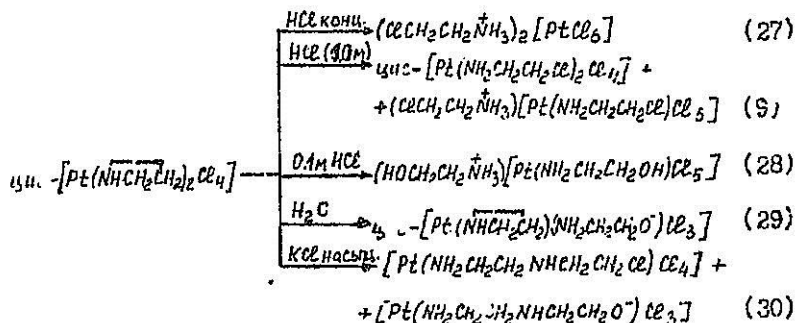
соляной кислоте. Реакция описывается следующей схемой:



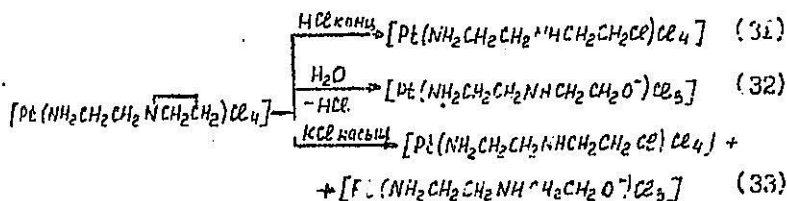
Реакция (26) заканчивается в течение 36-40 ч. Общий выход 2-хлорэтиламина не превышал 25%. При кипячении соединения транс- $[\text{PtEt}_2\text{Cl}_2]$ в концентрированном DCl основным направлением реакции (26) является внутрисферное превращение этаноламина в 2-хлорэтиламин. Скорость реакции возрастает, она заканчивается через 5-6 ч, и не менее 75% этаноламина превращается в 2-хлорэтиламин. Эти данные позволяют предположить, что внутрисферное образование 2-хлорэтиламина в реакции (26) происходит так же, как и замещение группы OH^- в свободных аминспиртах, т.е. через образование карбениевого иона $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2^+$. Возможная причина ускорения реакции при проведении ее в DCl состоит в том, что дейтерирование, а также более высокие кислотные свойства D_3O^+ по сравнению с H_3O^+ могут приводить к облегчению гетеролитического разрыва связи C-O в координированном аминспирте.

5. Превращение координированного азиридина в комплексе цис-дизазиридинат тетрахлороплатина(IV)

Как установлено в настоящей работе, повышение степени окисления платины приводит не только к увеличению кислотных свойств азиридина (см. реакции 3-5), но и к увеличению его реакционной способности. Это проявляется в том, что при координации к Pt(IV) азиридин способен претерпевать все типы внутрисферных реакций, которые имели место как в комплексах Ni(II) , так и Pt(II) . Результаты изучения внутрисферных превращений азиридина в комплексе цис- $[\text{PtEt}_2\text{Cl}_2]$ в кислой (с учетом реакции 9) и нейтральной водных средах, а также в насыщенном водном растворе хлорида калия, представлены на схеме:

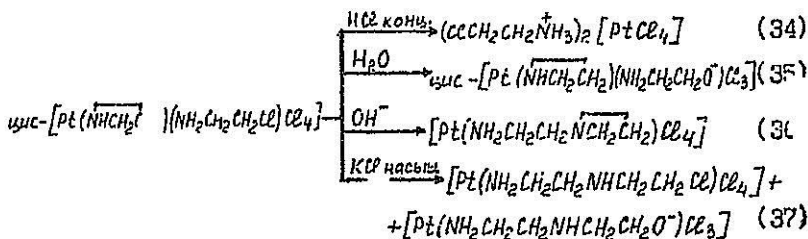


Из этой схемы видно, что в триферное раскрытие цикла координированного азиридина может происходить как при взаимодействии с Cl^- -ионом, так и водой. Направленные реакции зависят от кислотности среды и концентрации хлорид-иона. Более сложно протекает реакция (30). По аналогии с превращением азиридина в комплексах $[\text{Ni}(\text{A}_2\text{X}_2)]$, реакция (3) было предположено, что реакция (30) происходит через стадию образования соединения $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{Cl}_4)]$. Превращения 1-(2-минот.) азиридина в этом комплексе были изучены в тех же условиях, что и реакция азиридина в соединении цис- $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Cl}_4)]$. Они описываются следующей схемой:



Направление реакций (31-33) хорошо согласуется с предположением о том, что реакция (30) проходит через образование комплекса $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{Cl}_4)]$. В свою очередь образованию последнего соединения должно предшествовать в реакции (30) образование смешанного азиридин-2-галогенэтиламинового комплекса. С этой целью в работе были синтезированы соединения Pt(II) состава цис- $[\text{Pt}(\overline{\text{NHCH}_2\text{CH}_2})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ и Pt(IV) - цис- $[\text{Pt}(\overline{\text{NHCH}_2\text{CH}_2})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_4]$. Установлено, что превращение азиридина и 2-галогенэтиламина в комплексе Pt(IV) описывается

ваются следующими реакциями:



Таким образом, превращение азиридина в комплексе цис-
- насыщенном водном растворе КСЭ (реакция 30)
проходят через следующие стадии: $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2\text{Cl}_4] \longrightarrow$
 $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_4] \longrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2})\text{Cl}_4] \longrightarrow$
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2})\text{Cl}_4] + [\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-)\text{Cl}_3] \quad (38)$
Необходимо отметить, что соединение $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$
является, вероятно, ключевым комплексом во всех изученных
реакциях координированного азиридина в комплексе Pt (IV).

Превращения азиридина и 2-хлорэтиламина в комплексе
Pt (II) состава $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ в щелочной сре-
де и в насыщенном водном растворе КСЭ отличаются от реак-
ций в соединении Pt (IV) - $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$
Установлено, что в щелочной среде 2-хлорэтиламин в комплек-
се $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ внутрисферно переходит в
азиридик. В результате образуется комплекс $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{N}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}_2]$.
Каких-либо превращений азиридина и 2-хлорэтиламина в комп-
лексе $\text{цис-}[\text{Pt}(\overline{\text{NHC}_2\text{H}_4})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ при длительном его
кипячении в насыщенном водном растворе КСЭ не происходит.

6. Механизм внутрисферных превращений азиридина и 2-галогенэтиламина в комплексах Ni (II), Pt (II) и Pt (IV)

Как уже отмечалось, координация азиридина и 2-галоген-
этиламина исключает возможность прохождения внутрисферных
реакций через катион азиридиния. Проявление координирован-
ными азиридином и 2-галогенэтиламином кислотных свойств
(см. стр. 9, реакции 3-5) дали нам основание предположить,
что взаимные превращения исследуемых лигандов во внутре-

ней сфере происходят через депротонированную форму 2-галогенэтиламина (см. реакцию 12).

Полученные в настоящей работе результаты позволяют также обосновать маршруты, по которым происходит внутрисферное взаимодействие азиридинов и 2-галогенэтиламинов в комплексах $Ni(II)$ и $Pt(IV)$. Было показано (см. стр. 14), что скорость реакции димеризации азиридина в комплексах $[NiA_2X_2]$ зависит от природы ацидолиганда X . Это указывает на непосредственное участие лиганда X в раскрытии азиридинового цикла. Однако получить какие-либо промежуточные соединения в реакциях внутрисферной димеризации азиридинов в комплексах $Ni(II)$ не удалось. Большая инертность анальных комплексов $Pt(IV)$ по сравнению с аналогичными соединениями $Ni(II)$ позволяет проследить стадии, через которые происходит внутрисферное образование 1-(2-аминоэтил)азиридина и 1-(2-галогенэтил)этилендиамина. Маршруты внутрисферных превращений азиридинов и 2-хлорэтиламинов в комплексах $Pt(IV)$ цис-конфигурации представлены на рис. 1. Превращения комплекса цис- $[Pt(NH_2CH_2CH_2)(NH_2CH_2CH_2Cl)Cl_4]$ имеют определяющее значение для понимания механизма реакций димеризации и конденсации.

Показано, что в щелочной среде азиридин и 2-хлорэтиламин в комплексе цис- $[Pt(NH_2CH_2CH_2)(NH_2CH_2CH_2Cl)Cl_4]$ вступают во взаимодействие, приводящее к образованию 1-(2-аминоэтил)азиридина (см. реакцию 36). В настоящей работе установлено, что в комплексах $Pt(IV)$ и азиридин и 2-хлорэтиламин обладают кислотными свойствами. Поэтому взаимодействие комплекса цис- $[Pt(NH_2CH_2CH_2)(NH_2CH_2CH_2Cl)Cl_4]$ со щелочью может происходить по двум маршрутам (см. рис. 1) через соединения (а) и (б). В соединении (б) атом углерода 2-хлорэтиламина более электроположителен, а атом азота в депротонированном азиридине более электроотрицателен, чем в комплексе (а). Поэтому условия протекания внутрисферной реакции, ведущей к образованию 1-(2-аминоэтил)азиридина, более предпочтительны в комплексе (б). В то же время раскрытие азиридинового цикла в комплексе цис- $[PtA_2Cl_4]$ в присутствии натриен этого водного раствора хлорида калия (см. реакцию 33)

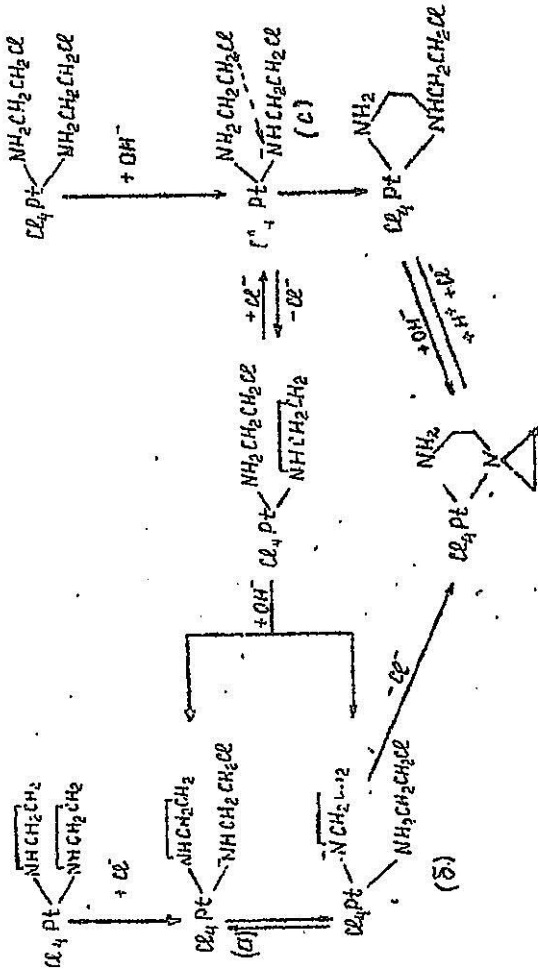


Рис. 1. Маршруты внутрисферных превращений азиридина и 2-хлорэт. амина в комплексе платины (IV) (реакции димеризации и конденсации).

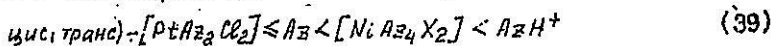
должно на первой стадии проходить через образование соединения (а). Это дает основание предположить, что комплексы (а) и (б) находятся в равновесии друг с другом.

Взаимодействие азиридина и 2-хлорэтилами́на в комплексе цис- $[Pt(NH_2CH_2CH_2)(NH_2CH_2CH_2Cl)_2]Cl_4$ в насыщенном водном растворе KCl (см. реакцию 37) должно предшествовать раскрытию азиридинового цикла в результате нуклеофильной атаки хлорид-иона (см. рис. I), приводящей к образованию соединения (с). Очевидно, что взаимодействие комплекса цис- $[Pt(NH_2CH_2CH_2Cl)_2]Cl_4$ со щелочью на первой стадии также должно происходить через образование соединения (с). Внутрисферный синтез 1-(2-хлорэтил)этилендиами́на является результатом реакции, происходящей в комплексе (с), между электроположительным β -атомом углерода 2-хлорэтиламина и электроотрицательным атомом азота $\overline{N}HCH_2CH_2Cl$.

Таким образом, координация приводит к изменению механизма химических превращений азиридина и 2-галогенэтиламина. Внутрисферные реакции исследуемых лигандов проходят через образование комплексных соединений, содержащих депротонированные азиридины или 2-галогенэтиламин.

7. Теоретическое изучение влияния координации азиридина к железу(II) и платине(II) на его реакционную способность*

Из результатов настоящей работы следует, что координация азиридина к положительно заряженному иону металла может вызвать увеличение и понижение его реакционной способности по сравнению со свободным состоянием. Экспериментальные данные показывают, что склонность к реакциям раскрытия трехчленного цикла по связи азот-углерод при взаимодействии с нуклеофильным реагентом Y увеличивается в ряду:



В данном разделе с целью теоретической интерпретации экспериментальных результатов, описываемых рядом (39), бы-

*) Данная часть работы выполнена совместно с Яковлевым В.Н. и Паняной Н.О.

ли проведены расчеты электронной структуры указанных соединений в рамках полуэмпирического метода ШПД.

Протонирование азиридина, как и ожидалось, приводит к увеличению электрофильности всех реакционных центров этой молекулы. Вследствие значительного переноса электронной плотности с донорного атома азота на протон уменьшаются величины кратности связей углерод-углерод $W_{(N-C)}$ и двухцентровые вклады $E_{(N-C)}$ в полную энергию молекулы. Свободная валентность атома углерода R_C увеличивается. Последнее свидетельствует о суммарном ослаблении связей угле одного атома азиридина. Все это указывает на повышение реакционной способности протонированной формы азиридина по сравнению со свободной молекулой.

Комплексообразование азиридина как с $Ni(II)$, так и с $Pt(II)$ также приводит к понижению электронной плотности на донорном атоме азота, к уменьшению величин $W_{(N-C)}$ и в случае платинового комплекса к уменьшению электронной плотности на атомах углерода и метиленовых групп. Однако на основании небольших изменений параметров электронной структуры соединений трудно сделать однозначный вывод о причинах экспериментально наблюдающихся существенных различий в реакционной способности сравниваемых соединений (см. ряд 3^а). В связи с этим возникла необходимость получения информации об энергетических характеристиках взаимодействия координированного азиридина с хлорид-ионом. Необходимо отметить, что конечным продуктом изучаемых реакций, за исключением взаимодействия между катионом AzH^+ и хлорид-ионом, является образование депротонированного 2-хлора ламина. Через это соединение, как показано в настоящей работе, происходят внутриферные превращения азиридина и 2-галогенэтиламина.

С целью выявления различий в поведении полной энергии систем исходная молекула (см. ряд 3^б) + хлорид-ион проведены расчеты методом ШПД ее значений для различных длин рвущейся связи азот-углерод и образующейся связи углерод-хлор при атаке хлорид-иона со стороны связи углерод-углерод и углерод-азот. При взаимодействии комплексов $[PtAz_2Cl_2]$ и $[NiAz_4Cl_2]$ с хлорид-ионом был получен примерно одинаковый

ход изменения полной энергии. Учитывая высокую лабильность амминных комплексов никеля(II) и малую способность уменьшать координационное число в реакциях замещения, была рассчитана полная энергия взаимодействия нуклеофила с частицей $[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$. Тенденции в изменении полной энергии дали возможность предположить более низкий потенциальный барьер реакции хлорид-иона с пятикоординатной частицей, близкий к потенциальному барьеру взаимодействия хлорид-иона с протонированным азиридином.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных и результатов квантовохимических расчетов дает основание считать, что реакционная способность координированного азиридина в существенной степени определяется структурой полиедра и лабильностью комплексной частицы.

Реакции аминоалкилирования нуклеофильных реагентов посредством азиридиновых и 2-галогенэтиламинных комплексов никеля(II)

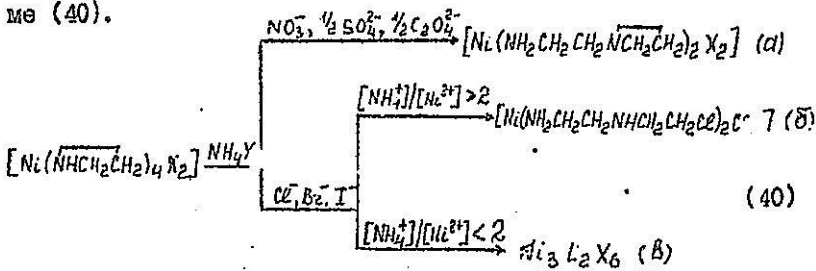
Из полученных результатов, приведенных в предыдущих разделах следует, что при координации к $Ni(II)$, $Pt(IV)$ реакционная способность азиридина и 2-галогенэтиламинов по отношению к таким нуклеофильным реагентам как вода, галогенид- и гидроксид-ионы сохраняются. Это дает основание предположить возможность применения азиридиновых и 2-галогенэтиламинных комплексов указанных металлов для аминоалкилирования других нуклеофильных реагентов. Однако использовать в качестве аминоалкилирующих средств удалось только азиридиновые и 2-галогенэтиламинные комплексы $Ni(II)$. Основной, наиболее вероятной причиной, затрудняющей аминоалкилирование нуклеофильных реагентов посредством платиновых комплексов, является их инертность и низкая скорость процессов замещения. В силу чего для протекания реакции необходим значительный избыток нуклеофила. Однако в этих условиях, как было установлено, происходит практически полное замещение азиридина или 2-галогенэтиламина на нуклеофильный реагент. При сопоставимых концентрациях исходных реагентов в доминируют быстрые обменные реакции взаимного перехо-

да или взаимодействия между молекулами азиридина и 2-галогенэтиламина. Низкая растворимость исходных комплексов платины в воде, спиртах и других органических растворителях также является немаловажной причиной, затрудняющей взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

I. Превращения азиридиновых комплексов никеля(II) в присутствии солей аммония

Реакции свободного азиридина с солями аммония происходят быстро, сопровождаются сильным экзотермическим эффектом и приводят в конечном итоге к образованию полиэтиленимина.

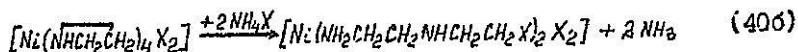
При координации к (II) характер превращений азиридина при взаимодействии с солями аммония становится иным и более разнообразным. Эти реакции представлены в схеме (40).



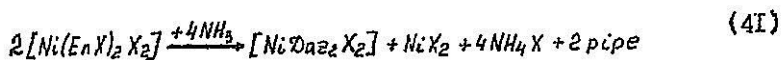
$L = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{N} \langle \text{шестичленный цикл} \rangle \text{NHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{I, 4-ди-}[(2\text{-аминоэтил})\text{аминоэтил}]\text{пиперазин.}$

Из схемы (40) видно, что направление превращений азиридина в комплексах $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ зависит как от природы ацидо-иона соли аммония, так и с исходного мольного соотношения комплекс : соль аммония. При незначительной нуклеофильности кислотного остатка соли аммония имеет место реакция внутрисферной димеризации азиридина (40). При большей нуклеофильности ацидо-иона ($X = \text{Ce}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) соли аммония реакция происходит дальше и ее направление определяется исходным соотношением галогенид аммония : комплекс. Когда данное соотношение больше двух, то происходит раскрытие азиридинового цикла в координированном I-(2-аминоэтил)азиридине и образование комплекса $[\text{Ni}(\text{EnX})_2\text{X}_2]$ (реакция 40б).

При мольном соотношении галогенид аммония : исходный комплекс равным двум и менее происходит образование комплекса, содержащего во внутренней сфере 1,4-ди-[(2-аминоэтил)аминоэтил]пиперазин (L) (реакция 40в). Стехиометрический механизм образования соединения (L) был установлен в настоящей работе и состоит в следующем. Как видно из уравнения реакции (40б)



наряду с 1-(2-галогенэтил)этилендиаминовым комплексом происходит образование аммиака (2 мол на 1 мол комплекса). Экспериментально показано, что при взаимодействии комплекса $[Ni(EnX)_2X_2]$ с аммиаком, взятых в мольном соотношении равном 1:2, имеет место следующая реакция:



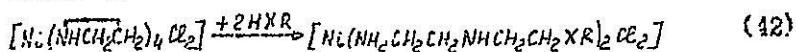
в реакции (40б) количество NH_3 превышает стехиометрически необходимое в 2-8 раз, поэтому реакция (41) практически не происходит. Очевидно, что реакция (40в) является многостадийной и проходит через образование комплексов $[Ni_2Oa_2X_2]$ и $[Ni(EnX)_2X_2]$. Исходное количество галогенида аммония в реакции (40в) не превышает стехиометрически необходимого, поэтому реакция (41) также должна иметь место. Откуда следует, что внутрисферный синтез лиганда (L) является результатом постадийного N-аминоалкилирования по атомам азота пиперазина комплексами $[Ni(EnX)_2X_2]$, образующимися в ходе реакции (40в). Лиганд (L) является сизомером шести молекул азиридина и галогенид аммония формально не принимает участия в реакции (40в). Действительно, показано, что реакция (40в) протекает даже при мольном соотношении исходный комплекс : галогенид аммония, равном 100:1.

Лиганды $NHC_2H_4C_2H_4NHC_2H_4C_2H_4X$ ($X = Br^-, I^-$) и 1,4-ди-[(2-аминоэтил)аминоэтил]пиперазин не описаны в литературе.

2. Реакция *O*-аминоалкилирования некоторых фенолов, нафтаолов и *S*-аминоалкилирования тиофенола при взаимодействии с тетраэзиридиндихлороникель(II)

Фенолы и их производные сочетают в себе кислотную функцию с остаточной нуклеофильностью. Это создает условия для их непосредственного взаимодействия с азиридинами. Реакции свободного незамещенного азиридина с фенолами приводит в основном к образованию полиэтиленимина и частично пиперазина. *O*-Аминоалкилирование фенолов имеет место при их взаимодействии с некоторыми *S*-замещенными азиридинами.

В настоящей работе установлено, что при взаимодействии комплекса $[Ni(N_2C_2H_4)_2Cl_2]$ с некоторыми фенолами, нафтаолами и тиофенолом происходит их, соответственно, *O*- или *S*-аминоалкилирование. Реакция описывается следу ющим уравнением:



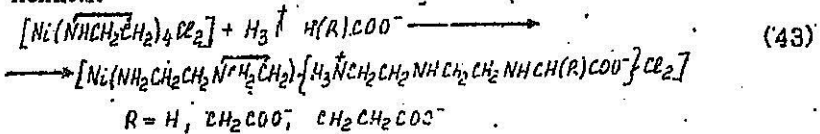
при $X = O$ HXR — фенол, мета- и пара-крезолы, 3,4-диметилфенол, пара- и орто-хлорфенолы, 1- и 2-нафтаолы; при $X = S$ HSR — тиофенол.

Установлено, что направление реакции (42) зависит от природы растворителя. При проведении синтеза в кипящем метаноле вне зависимости от соотношения исходных реагентов основным продуктом взаимодействия является комплекс $[Ni(N_2C_2H_4)_2Cl_2]$, т.е. имеет место реакция (13). При использовании в качестве растворителей самих фенолов, *n*-бутанола или октана образуются комплексы $[Ni(NHC_2H_4CH_2NHC_2H_4XR)_2Cl_2]$. Это указывает на то, что аминоалкилирование лиганда, вероятнее всего, происходит только после вхождения его во внутреннюю сферу. Выход продуктов реакции (42) после перекристаллизации составляет 80–95%. Все синтезированные внутрисферно лиганды выделены в виде дигидрохлоридов и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии.

3. Реакция *N*-аминоалкилирования некоторых α -аминокислот с тетраэзиридиндихлороникелем(II)

Средний о реакциях между свободными азиридинами и

α -аминокислотами в л. температуре не обнаружено. Исследования взаимодействия α -аминокислот (АК) с $[NiAs_4Cl_2]$ было проведено для глицина, аспарагиновой и глутаминовой кислот. Установлено, что результатом реакции является образование комплексов, соответствующих условной валовой формуле $Ni\{As_4i\}Cl_2$. В случае взаимодействия с аспарагиновой кислотой был выделен также другой продукт, имеющий условную валовую формулу $Ni\{As_2Asp\}Cl_2$. Необходимо отметить, что во всех полученных комплексных соединениях при взаимодействии с нитридным не обнаружено α -аминогруппы аминокислот. На основании ИК спектрометрических и термоаналитических исследований было установлено, что взаимодействие комплекса $[NiAs_4Cl_2]$ с α -аминокислотами проходит через стадию образования с еднением $[Ni_2As_2Cl_2]$; в состав получающихся комплексов $Ni\{As_4AK\}Cl_2$ входит только одна молекула L-(2-аминоэтил)азиридина, а другая вступает во взаимодействие с α -аминокислотой. В целом совокупность всех полученных результатов дает основание считать, что взаимодействие комплексов $[NiAs_4Cl_2]$ с α -аминокислотами приводит к их N-аминоалкилированию в соответствии со следующим уравнением:



В реакции с аспарагиновой кислотой образуется также комплекс состава $[Ni\{N_3\overline{CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH(CH_2COO)}\}COO^-]Cl_2$.

Попытки выделения синтезированных внутрисферно лигандов в свободном виде при разрушении комплексов щелочью или в виде их гидрохлоридов при разложении соляной кислотой были безуспешны. Кроме ионов никеля(II) и L-(2-аминоэтил)азиридина в продуктах разложения в некоторых случаях были обнаружены аммиак и карбоновые кислоты. Сами аминокислоты и их соли были выделены в незначительных количествах. Это указывает на то, что в процессе щелочного или кислотного разложения происходит деструкция внутрисферно образующихся лигандов. Следует отметить, что при обработке исследуе-

ных α -аминокислот, а также их комплексных соединений с никелем(II) щелочами или кислотами, их разрушения не происходит.

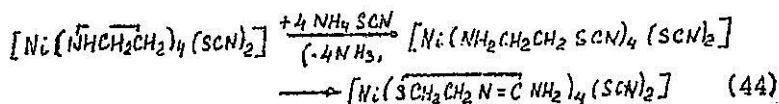
Выделить синтезированные внутрисферно *N*-аминоалкилированные производные аспарагиновой и глутаминовой кислот удалось при взаимодействии их комплексов с диметилглиоксимом. На основании элементного анализа и ИК спектров было установлено, что состав полученных при этом соединений описывается следующими формулами $[Ni(NH_2CH_2CH_2COO)_2(NH_2CH_2CH_2NH_2CH_2COO)] \cdot 2H_2O$ в случае присоединения аспарагиновой кислоты и $[Ni(NH_2CH_2CH_2COO)_2(NH_2CH_2CH_2NH_2CH_2COO)] \cdot 2H_2O$ для глутаминовой кислоты. Попытки получить эти соединения в свободном виде или в виде их полных гидрохлоридов приводили к их разрушению. Качественно показано, что в продуктах разложения присутствовали вещества $EtNH \cdot 2HCl$ и карбоновые кислоты.

4. Взаимодействие азиридиновых и 1-(2-аминоэтил)-азиридиновых комплексов никеля(II) с роданидом аммония

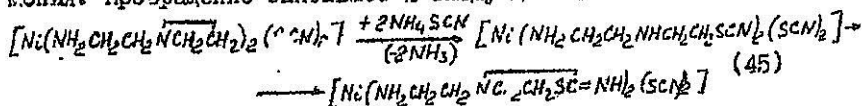
Из литературы известно, что взаимодействие производных азиридина с $HSCN$ или NH_4SCN проходит через стадию образования 2-аминоалкилтиацианатов, последующая перегруппировка которых приводит к синтезу производных 2-аминотиазолина. Исключение составляют реакции незамещенного азиридина с $HSCN$ и NH_4SCN . Выделить из продуктов этих реакций 2-аминотиазолин не удалось. Каких-либо сведений о взаимодействии 1-(2-аминоэтил)азиридина с $HSCN$ или NH_4SCN в литературе не обнаружено. Экспериментально нами установлено, что эти реакции происходят быстро, в течение 1-2 мин, сопровождаются сильным экзотермическим эффектом и приводят к образованию полиэтиленimina.

Все изученные ранее в настоящей работе реакции азиридина в комплексах никеля(II) протекают через стадию образования 1-(2-аминоэтил)азиридина или останавливаются на ней. Иначе происходит взаимодействие комплекса $[Ni(NH_2CH_2COO)_2]$ с роданидом аммония. В этом случае не наблюдается образование 1-(2-аминоэтил)азиридина. Основным продуктом реакции (выход его более 90%) является комплекс никеля(II),

содержащий во внутренней сфере 2-аминоэтиламин. Вероятнее всего, реакция протекает через внутриферное образование 2-роданоэтиламина, который крайне неустойчив и самопроизвольно переходит в пятичленный гетероцикл. Взаимодействие описывается уравнением:



Аналогичная реакция, приводящая к внутриферному образованию 2-имино-3-(2-аминоэтил)тиазолидину, происходит при взаимодействии комплекса $[NiCo_2(SCN)_2]$ с роданидом аммония. Превращение описывается следующей схемой:



Синтезированный внутриферно лиганд был выделен в виде моно- и дигидрохлорида. Получить в свободном 2-имино-3-(2-аминоэтил)тиазолидин не удалось. 2-Имино-3-(2-аминоэтил)тиазолидин не описан в литературе.

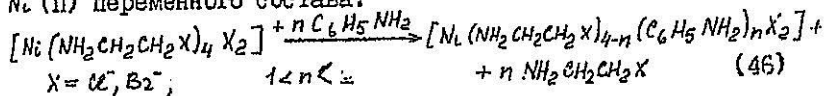
Б. Внутриферный синтез *N*-аминоалкилированных производных анилина при взаимодействии с тетра-(2-галогенэтиламин)дигалогенидникелем(II)

Возможность использования I-(2-галогенэтил)этилендиаминовых комплексов $Ni(II)$ для аминоалкилирования нуклеофильных реагентов была продемонстрирована ранее (см. реакцию 40). Было установлено, что в многостадийном процессе, происходящем между $[NiA_2X_2]$ и NH_4X , образование I,4-ди-(2-аминоэтил)аминэтил пиперазина имеет место в результате взаимодействия пиперазина и комплексов $[Ni(EnX)_2X_2]$, образующихся в ходе реакции. Непосредственное применение для аминоалкилирования комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4X_2]$, где $X = Cl^-, Br^-$, имеет ограничения. Они вызваны тем, что указанные соединения лабильны, относительно малоустойчивы и существуют в интервале значений pH от 6 до 10. Поэтому аминоалкилированию посредством 2-галогенэтиламиновых комп-

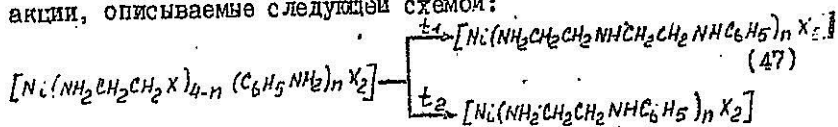
лексов Ni (II) могут подвергаться только такие реагенты, основные и нуклеофильные свойства которых сравнимы с этими же характеристиками для 2-галогенэтиламинов.

В данном разделе приводятся результаты изучения взаимодействия комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4X_2]$ с анилином. Установлено, что на первой стадии реакции происходит образование смешанных анилин-2-галогенэтиламиновых соединений

Ni (II) переменного состава:



На кривой ДТА термограммы комплекса $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_{4-n}(C_6H_5NH_2)_nCl_2]$ имеется два экзотика в интервалах температур 130–150 °C и 160–180 °C. Термограмма брома того комплекса аналогична, оба экзоэффекта наблюдаются при более низких температурах. Было установлено, что при нагревании этих соединений при температурах первого (t_1) и второго (t_2) экзотиков происходят две различные внутрисферные термореакции, описываемые следующей схемой:

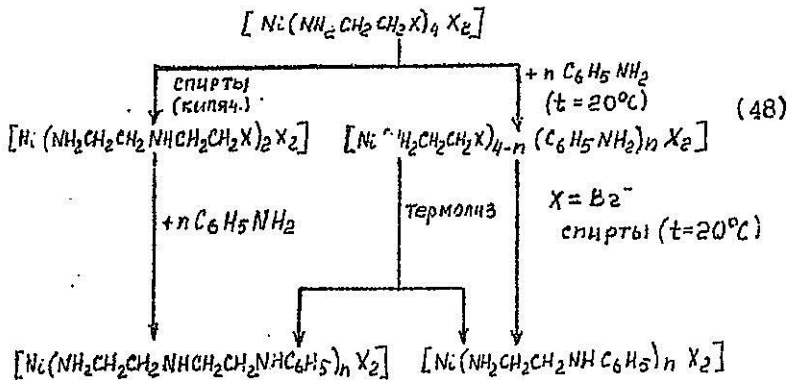


Синтезированные внутрисферно лиганды 1-фенилэтилендиамин и 1-фенилдиэтилентриамин выделены в свободном и в виде их гидрохлоридов. 1-Фенилдиэтилентриамин не описан в литературе.

Образование комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHC_6H_5)_nX_2]$ и $[Ni(NH_2CH_2CH_2NHC_6H_5)_nX_2]$ происходит не только в результате твердофазных термореакций (47), но и в спиртовых растворах. Так, показано, что комплексы $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_{4-n}(C_6H_5NH_2)_nX_2]$ являются промежуточными, а не конечными продуктами реакции (46). Проведение реакции (46) ($X = Cl^-$) в течение 3 суток в комнатной температуре в итоге приводит к образованию комплекса $[Ni(NH_2CH_2CH_2NHC_6H_5)_nBr_2]$. При кипячении в пропанол конечными продуктами реакции (46) являются соединения $[Ni(NH_2CH_2CH_2NHC_6H_5)_nX_2]$. Было установлено, что внут-

риферный синтез I-фенил триэтилтриамина происходит также при взаимодействии комплексов $[Ni(EtX)_2 X_2]$ с анилином. Откуда следует, что образование комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2X)_n X_2]$ в реакции (46) должна предшествовать стадия синтеза I-(2-галогенэтил)этилендиаминовых комплексов никеля (II).

В целом взаимодействие комплексов $[Ni(NH_2CH_2CH_2X)_4 X_2]$ с анилином можно представить в виде следующей схемы:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из совокупности полученных в настоящей работе результатов следует, что при координации к Ni(II), Pt(II) и Pt(IV) реакционная способность сохраняется. Для азиридиана это проявляется в реакциях внутрисферного раскрытия его трехчленного цикла, а для 2-галогенэтиламина во внутрисферных превращениях, приводящих к разрыву связи углерод-галоген, который может происходить по двум различным маршрутам. По одному - разрыв данной связи является следствием сохранения тенденции координированного 2-галогенэтиламина к образованию азиридинового цикла; по другому - разрыв связи углерод-галоген происходит в результате непосредственного гетеролиза под действием нуклеофильного реагента.

Валентная насыщенность атома азота азиридиана и 2-галогенэтиламина при их координации исключает возможность протекания обнаруженных в настоящей работе внутрисферных реак-

ций через протонированную форму азиридина, как это имеет место для исследуемых лигандов в свободном состоянии. Поэтому принципиально важным является то, что, как показано в настоящей работе, внутрисферные превращения проходят через стадии образования комплексов, содержащих, в зависимости от типа реакции, депротонированные азиридины или 2-галогенэтиламин, а в случае внутрисферного гидролиза 2-галогеналкиламинов по связи углерод-галоген через карбоний $NH_2CH_2CH_2^+$. Таким образом, при координации происходит изменение механизма превращений по сравнению со свободным состоянием.

Из данных квантовохимических расчетов, проведенных в настоящей работе, следует, что в отличие от протонирования координация азиридина к Ni (II) и к Pt (II) вызывает заметное уменьшение электронной плотности только на донорном атоме азота. Различия же между остальными параметрами электронной структуры в свободной и координированной молекуле азиридина невелико. В то же время изменение тенденций изменения полных энергий систем исходная молекула $\{[PtAz_2Cl_2], [NiAz_4Cl_2], Az, AzH^+$ и $[NiAz_4Cl]^{2+}\} +$ хлорид-ион дает возможность предположить более низкий потенциальный барьер реакции хлорид-иона с пятикоординационной частью $[NiAz_4]^{2+}$, близкий к потенциальному барьеру взаимодействия хлорид-иона с протонированным азиридином. Следовательно, реакционная способность координированного азиридина в существенной степени зависит от структуры полимера комплексной частицы и ее лабильности. С этой точки зрения металлы можно подразделить на три группы:

1. Ионы металлов, с которыми комплексобразование азиридина и 2-галогенэтиламинов и их производных приводит к образованию лабильных, но достаточно устойчивых координационных соединений октаэдрического строения. В них азиридины и 2-галогенэтиламины обладают наибольшей реакционной способностью, вступают во взаимные внутрисферные превращения, взаимодействуют друг с другом нуклеофильными субстратами. К ионам таких металлов относятся Co (II), Ni (II), Cu (II).

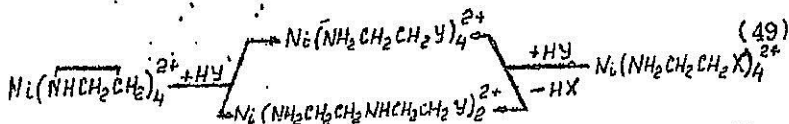
2. Ионы металлов, с которыми комплексобразование азиридина и 2-галогенэтиламинов приводит к образованию устой-

чивых, инертных комплексных соединений октаэдрического строения. В них азиридины и 2-галогенэтиламин вступают по взаимные внутрисферные превращения и во взаимодействии друг с другом, 2-галогеналкиламины подвергаются гидролизу по связи углерод-галоген с образованием соответствующих аминоспиртов. К ионам таких металлов относятся $Pt(IV)$ и, вероятно, $Pd(IV)$ и $Rh(III)$.

3. Ионы металлов, с которыми комплексобразование азиридина и 2-галогенэтиламина приводит к образованию устойчивых комплексов квадратно-плоскостного строения. В этих соединениях азиридины и 2-галогенэтиламины наименее реакционноспособны. Внутрисферные превращения лигандов ограничены в основном взаимными превращениями, 2-галогеналкиламины способны также подвергаться гидролизу по связи углерод-галоген. К ионам таких металлов относятся $Pt(II)$ и, вероятно, $Pd(II)$ и $Rh(I)$.

Таким образом, природа иона металла, его степень окисления, структура координационного полиэдра и устойчивость комплексной частицы являются основными факторами, определяющими характер внутрисферных превращений азиридина и 2-галогенэтиламинов.

Известно, что основными способами аминоалкилирования нуклеофильных субстратов в настоящее время являются реакции Манниха и реакции аминов с галогеналкиламины. Полученные в настоящей работе результаты позволяют считать, что реакции азиридиновых и 2-галогенэтиламиновых комплексов с нуклеофилами являются новым способом аминоалкилирования различных нуклеофильных реагентов. Реакции аминоалкилирования посредством азиридиновых и 2-галогенэтиламиновых комплексов никеля(II) представлены на схеме (49)



В состав нуклеофильного реагента, в зависимости от его свойств может быть введена посредством реакции (49) или а иноэтильная или (2-аминоэтил)аминоэтильная группа.

Из литературы известно, что азиридины и 2-галогенэтиламины и их производные обладают повышенной биологической активностью и довольно интенсивно используются в химиотерапии различных заболеваний. Установлено, что некоторые из полученных в настоящей работе комплексных соединений и лигандов обладают ингибирующей способностью в отношении определенных онкогенных и инфекционных вирусов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработан общий методический подход синтеза комплексных соединений $Ni(II)$, $Pt(II)$, $Pt(IV)$ с неустойчивыми и высокореакционноспособными в свободном состоянии азиридином и 2-галогенэтиламином и их низкомолекулярными производными.

2. Проведено систематическое изучение реакционной способности азиридинов и генетически связанных с ними 2-галогенэтиламинов в комплексах $Ni(II)$, $Pt(II)$ и $Pt(IV)$. Установлено, что комплексообразование азиридина и 2-галогенэтиламинов приводит к изменению их свойств и характера самих превращений по сравнению со свободным состоянием. Это проявляется в следующем:

- координация приводит к устранению основных и проявлению кислотных свойств азиридином и 2-галогенэтилдаминами, получены соединения $Pt(II)$ и $Pt(IV)$, содержащие мостиковый депротонированный азиридины;
- координация повышает устойчивость азиридина и 2-галогенэтиламинов и делает возможным внутрисферное получение их низкомолекулярных производных;
- координация расширяет круг химических превращений азиридина и 2-галогенэтиламинов, большинство осуществленных внутрисферных реакций не известны или малохарактерны для химии свободных азиридинов и 2-галогенэтиламинов;
- координация приводит к изменению механизма превращений азиридина и 2-галогенэтиламинов.

3. Установлено, что координированные азиридины и 2-галогенэтиламины могут претерпевать следующие превращения: взаимно переходить друг в друга; вступать во взаимодейст-

вие друг с другом; 2-галогеналкиламины подвергаются гидролизу по связи углерод-галоген с образованием соответствующих аминоспиртов; вступать во взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

4. Экспериментально обоснован механизм химических превращений координированных азиридина и 2-галогенэтиламинов. Показано, что обнаруженные внутрисферные реакции протекают через стадии образования комплексов, содержащих депрестопированные азиридины или 2-галогенэтиламины. Взаимные внутрисферные превращения 2-галогеналкиламинов и аминоспиртов происходят через комплексы, содержащие аммонокарбониевый катион.

5. Основными факторами, определяющими направление внутрисферной реакции, является природа иона металла, его степень окисления, структура координационного полиэдра, устойчивость и лабильность комплексной частицы. Предложена классификация характера внутрисферных превращений азиридина и 2-галогенэтиламинов в зависимости от указанных факторов. Показано, что наибольшей реакционной способностью азиридина и 2-галогенэтиламины обладают при координации к ионам металлов, комплексы которых имеют октаэдрическую структуру, обладают достаточной устойчивостью ($\rho_{\text{Cu}} = 7-10$) и высокой лабильностью. Природа партнера ацидोलиганда также оказывает влияние на характер внутрисферного превращения. Чем выше нуклеофильные свойства ацидोलиганда и меньше его склонность к комплексообразованию, тем выше скорость и глубина протекания внутрисферной реакции, а в случае твердофазного процесса ниже температура терморекции.

6. Установлено, что взаимодействие азиридиновых и 2-галогенэтиламиновых комплексов $N_4(II)$ с нуклеофильными субстратами приводит к аминоалкилированию последних. Аминоалкилирование нуклеофильных реагентов посредством комплексов $[Ni:R_2CH_2X_2]$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) происходит при наличии в реакционной системе протона. С помощью 2-галогеналкиламиновых комплексов $N_4(II)$ аминоалкилированию подвергаются нуклеофильные субстраты, обладающие основными свойствами, с держащие протоны, способные к замещению. В состав

нуклеофильного реагента может быть введена как аминэтильная ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), так и (2-аминоэтил)аминоэтильная ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$) группировки. Последняя вводится наиболее легко. С помощью азиридиновых и 2-галогенэтиламинных комплексов (II) осуществлено N, O и S-аминоалкилирование органических соединений. Целенаправленный характер протекания внутрисферического аминоалкилирования нуклеофильных реагентов и, как следствие из этого, высокие выходы конечных продуктов, относительная простота методики проведения реакции указывает на широкие возможности в это способа. В литературе отсутствуют данные об общем методе введения в состав органических соединений (2-аминоэтил)аминоэтильной группировки. Все соединения, содержащие (2-аминоэтил)аминоэтильную группировку получены впервые (за исключением 1-(2-хлорэтил)этилендиамина).

Основные публикации

1. Кукушкин Ю.Н., Украинцев В.Б. Кинетика и механизм взаимодействия хлорплатината калия с аминами // Журн.неорг. химии. - 1970. - Т.15, № 9. - С.2453-2457.
2. Кукушкин Ю.Н., Украинцев В.Б., Мохов А.И. Проявление закономерности транс-влияния И.И.Черняева в кинетике замыкания циклов // Журн.неорган.химии. - 1971. - Т.16, № 6. - С.1633-1668.
3. Кукушкин Ю.Н., Украинцев В.Б., Мохов А.И. Кинетика взаимодействия дихлорэтаноламиновых комплексов платины(II) с основаниями // Журн.неорган.химии. - 1972. - Т.17, № 10. - С.2248-2262.
4. Кукушкин Ю.Н., Украинцев В.Б., Добанцова И.Ф. Кинетика взаимодействия моноциклических этаноламиновых соединений платины(II) с галогенид-ионами // Вопросы кинет. и катализа. Межвуз.сб. - 1973. - № 1. - С.46-50.
5. Димеризация этиленмина в комплексах никеля(II) / Ю.Н.Кукушкин, И.Г.Курский, В.Б.Украинцев, В.В.Струков // Журн.неорган.химии. - 1980. - Т.25, № 6. - С.1270-1273.
6. Украинцев В.Б., Яковлев С.Б., Кукушкин Ю.Н. Взаимодействие этиленминовых комплексов (II) с солями аммония // Журн.общей химии. - 1983. - Т.53, № 4. - С.876-880.

7. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Внутрисферное образование 2-аминотиазолина при взаимодействии роданида аммония с тетраэтилениминороданидом никеля(II) // Журн. общей химии. - 1983. - Т.53, № 4. - С.2292-2296.
8. Украинцев В.Б., Яковлева Е.В., Кукушкин Ю.Н. Взаимодействие этилениминовых комплексов никеля(II) с глицином и глицинатом калия // Журн. общей химии. - 1984. - Т.54, № 7. - С.1587-1591.
9. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Термические превращения галогенидных комплексов никеля(II) с этиленимином и его производными // Журн. общей химии. - 1984. - Т.54, № 7. - С.1592-1595.
10. Украинцев В.Б., Яковлева Е.В., Кукушкин Ю.Н. N-Аминоалкилирование ас аргтиновой и глутаминовой кислот при их взаимодействии с тетраэтилениминоникель(II) хлоридом // Журн. общей химии. - 1984. - Т.54, № 11. - С.2423-2426.
11. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Внутрисферное образование [2-2-(аминоэтил)амино]этанола в комплексе платины(II) // Журн. общей химии. - 1985. - Т.55, № 5. - С.1212-1213.
12. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Внутрисферный синтез 2-имино-3-(2-аминоэтил)тиазолидина при взаимодействии бис-1-(2-аминоэтил)азиридин никель(II) роданида с роданидом аммония // Журн. общей химии. - 1985. - Т.55, № 11. - С.2572-2577.
13. Реакция O-аминоалкилирования некоторых фенолов и нафтолов при их взаимодействии с тетраэтилениминоникель(II) хлоридом / Украинцев В.Б., Краснов Б.А., Яковлева Е.В. и др. // Журн. общей химии. - 1985. - Т.55, № 12. - С.2712-2716.
14. Украинцев В.Б., Кукушкин Ю.Н. Способ получения 1-(2-аминоэтил)азиридина при взаимодействии бромиды никеля(II) с азиридином // Журн. общей химии. - 1986. - Т.56, № 7. - С.1653-1654.
15. Реакции S-аминоалкилирования тиофенола при его взаимодействии с тетраэтиленимино Ni(II) хлоридом / В.Б. Украинцев, Б.А. Краснов, С. Яковлев, Ю.Н. Кукушкин // Журн. об-

- шей химии. - 1986. - Т. 56, № 8. - С. 1856-1858.
16. Украинцев В.Б., Кукушкин Ю.Н. Реакции координированного этиленмина в комплексах Ni(II). Обзор // Журн. общей химии. - 1986. - Т. 56, № II. - С. 2590-2597.
17. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Синтез и свойства хлоридных комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II), Pt(IV) и Rh(III), содержащих в качестве катона конформеры 2-хлорэтиламмония // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № I. - С. 128-132.
18. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Синтез и свойства β -хлорэтиламиновых комплексов Pt(II) // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № 4. - С. 966-967.
19. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Превращение цис- и транс-диазиридиновых комплексов палладия(II) в концентрированной соляной кислоте // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № 5. - С. 1015-1017.
20. Синтез и термические превращения 2-галогенэтиламиновых комплексов никеля(II) / В.Б. Украинцев, Т. Раджабов, С.В. Яковлев, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № 9. - С. 1890-1893.
21. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Синтез хлоридных комплексов Pt(IV), содержащих в качестве лиганда азиридинимид // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № 8. - С. 1906-1907.
22. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Усложненная андерсоновская перегруппировка комплексов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Ni}$ // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57, № 9. - С. 2137-2138.
23. Реакция внутрисферной конденсации координированного 2-галогенэтиламинов в комплексах никеля(II) / В.Б. Украинцев, Т. Раджабов, С.В. Яковлев, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общей химии. - 1988. - Т. 58, № I. - С. 11-13.
24. Реакции 1-(2-галогенэтил)этиленаминов в комплексах никеля(II). Внутрисферный синтез 1,4-ди[(2-аминоэтил)аминоэтил]пиперазина / В.Б. Украинцев, Т. Раджабов, В.А. Бобылев и др. // Журн. общей химии. - 1988. - Т. 58, № 2. - С. 447-450.

25. Внутрисферный синтез *N*-аминоалкилированных производных анилина при его взаимодействии с тетра(2-галогенэтилами)дигалогени-никель(II) / В.Б.Украинцев, Т.Рацкабов, С.В.Яковлев, Ю.Н.Кукушкин // Журн.общей химии. - 1989. - Т.59, № 11. - С.2577-2581.
26. Круговые превращения этил-аминных комплексов платины под действием $PdCl_2$ // Координац.химия. - 1988. - Т.14, № 7. - С.969-971.
27. Реакции координации энантного 2-хлорэтиламина в цис-(транс)-ди-(2-хлорэтиламино)тетрахлороплатине(IV) в щелочной и нейтральных водных средах / В.Б.Украинцев, С.В.Яковлев, Ю.Н.Кукушкин, Т.М.Зацева // Журн.общей химии. - 1989. - Т.59, № 6. - С.780-782.
28. Украинцев В.Б., Яковлев С.В., Кукушкин Ю.Н. Превращение координированного азиридина в комплексе цис-дизаминтетрахлороплатина(IV) // Журн.общей химии. - 1989. - Т.59, № 6. - С.1799-1803.

Сокращенные обозначения некоторых лигандов

Az	= азиридин
$Daaz$	= 1-(2-амин-этил)азиридин
E_nX	= 1-(2-галогенэтил)этилендиамин, X = Cl, Br, I.
Etm	= этаноламин
E_nOH	= 2-[(2-аминоэтил)амино]этанол
En	= этилендиамин
$piper$	= пиперазин

В. Украинцев

М-33968. 18.12.89 г. Фак.1071-100. Бесплатно

ГТИ ИТИ им.Ленина, Московский пр., 26

262c