

Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам

Н.А.Бокач, В.Ю.Кукушкин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 26, факс (812)428–6939

Систематизированы литературные данные по присоединению НО-нуклеофилов (вода, оксиды, гидроксилamines, гидроксамовые кислоты, спирты) к нитрилам. Обсуждены основные методы активации $C\equiv N$ -связи в реакциях нуклеофильного присоединения. Особое внимание уделено активации нитрилов посредством их координации к металлоцентру.

Библиография — 191 ссылка.

Оглавление

I. Введение	164
II. Металл-прототируемый и металл-катализируемый гидролиз нитрилов	165
III. Реакции оксидов со свободными и координированными нитрилами	166
IV. Реакции гидроксилamines и гидроксамовых кислот	173
V. Реакции спиртов с координированными нитрилами	174
VI. Реакции других НО-нуклеофилов	179
VII. Заключение	179

I. Введение

Нитрилы находят широкое применение в препаративной химии в связи с их способностью вступать в реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения, а также в реакции $[2+3]$ -циклоприсоединения. В результате таких реакций получают, в частности, амиды и карбоновые кислоты (например, акриламид, никотинамид и *S*-(+)-ибупрофен), имеющие важное практическое значение, а также широкий круг гетероциклических соединений, содержащих один и более атомов азота. Наиболее распространенными в химии нитрилов являются реакции присоединения нуклеофилов различного типа по $C\equiv N$ -связи, сопровождающиеся образованием соединений с новыми $C-N$, $C-O$, $C-S$, $C-C$ и $C-P$ связями.

Нитрилы, содержащие активирующие электроноакцепторные группировки, например перфторалкильные группы, способны взаимодействовать с разнообразными нуклеофилами без дополнительной активации связи $C\equiv N$, тогда как проведение реакций присоединения к нитрилам с электронодонорными и слабыми электроноакцепторными группами требует усиления электрофильности углерода в молекуле RCN . В органической химии для активации нитрилов и

проведения реакций нуклеофильного присоединения часто используют кислотный катализ (реакция Пиннера;¹ см. также работы^{2–10}) или алкилирование с образованием нитрилиевых солей.^{11–13} Другим эффективным методом активации является координация $RC\equiv N$ к металлоцентру. В зависимости от способа координации происходит активация различных связей в молекуле нитрила. К настоящему времени известно большое число реакций, идущих с участием активированной $C\equiv N$ -связи: металл-прототируемый и металл-катализируемый гидролиз и алколиз нитрилов,[†] реакции нуклеофильного присоединения аминов, иминов и сульфимидов, а также присоединение галогено- и аминспиртов.^{14–24} Кроме активации связи $C\equiv N$, координация к металлу способна прототировать реакции с разрывом связей $\alpha-C-N$ и $C-S$ в молекулах нитрилов.^{25–28}

Количество работ, появившихся в последнее время в области металл-прототируемых реакций нитрилов, слишком велико, чтобы охватить в отдельном обзоре весь материал, накопленный в этой области. Поэтому в данной статье рассматривается взаимодействие нитрилов с одной из конкретных групп нуклеофилов, а именно с НО-нуклеофилами, сопровождающееся их присоединением к $C\equiv N$ -связи и образованием имидаатов $HN=C(R)O$. НО-Нуклеофилы объединяют большой спектр соединений различных классов, различающихся по реакционной способности.

За последние несколько лет в литературе появились публикации, в которых обобщаются сведения о реакциях нитрилов с отдельными классами НО-нуклеофилов (например, гидролиз RCN с участием различных металлов рассмотрен в работах^{19, 29–38}, реакции с участием нитрилгидратаз и

Н.А.Бокач. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник СПбГУ. Телефон: (812)428–4582, e-mail: nadia-bokach@yandex.ru
В.Ю.Кукушкин. Доктор химических наук, профессор СПбГУ. Телефон: (812)428–4582, e-mail: kukushkin@VK2100.spb.edu
Область научных интересов авторов: координационная химия, химия платиновых металлов, реакционная способность лигандов, органический синтез с участием комплексов металлов.

† Гидролиз и алколиз нитрилов с участием стехиометрического (металл-прототируемый) или каталитического (металл-катализируемый) количества комплексов металлов.

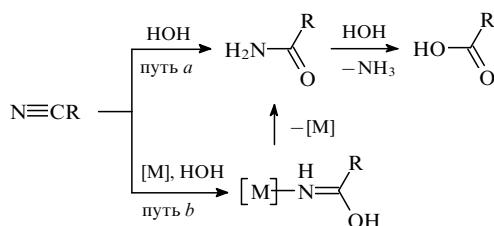
комплексов-миметиков этих ферментов — в работах^{33–48}). Однако ни в одной из этих работ не проводилось сопоставление реакций присоединения HO-нуклеофилов различных классов к нитрилам. Более того, в самое последнее время появилось значительное количество новых результатов по реакциям нитрилов с такими HON-нуклеофилами, как оксимы, гидросиламины и гидроксамовые кислоты.

Целью настоящего обзора является систематизация сведений и сравнительный анализ данных о взаимодействии $C\equiv N$ -группы свободных и координированных нитрилов с HO-нуклеофилами. В нем анализируются последние работы по взаимодействию нитрилов с водой и спиртами в присутствии металлоцентров и выявляются основные факторы, определяющие это взаимодействие. Большое внимание уделяется реакциям с малоисследованными нуклеофилами (в частности, с HON-нуклеофилами), сведения о которых появились сравнительно недавно. Уместно отметить, что настоящая работа является продолжением серии статей в данном журнале,^{12, 13, 49–52} посвященных реакциям нитрилов в органической и координационной химии.

II. Металл-промотируемый и металл-катализируемый гидролиз нитрилов

Гидролиз нитрилов протекает в две стадии с образованием карбоксиамида, который затем превращается в кислоту. В большинстве случаев скорость второй стадии гидролиза выше скорости первой,⁵³ поэтому основным продуктом превращения является карбоновая кислота (схема 1, путь а).^{53, 54}

Схема 1



Специфика металл-промотируемого гидролиза состоит в том, что реакция, как правило, останавливается на стадии образования координированного амида $[M]-NH=C(OH)R$ (схема 1, путь б). Такому характеру протекания реакции способствуют мягкие условия ее проведения, при которых образовавшийся свободный или координированный амид не подвергается дальнейшему превращению в RCO_2H .

Металл-промотируемому и металл-катализируемому превращению нитрилов в амиды посвящено множество экспериментальных работ, которые относительно подробно проанализированы в ряде обзорных статей,^{11–24, 32} поэтому в данной статье внимание будет уделено лишь основным факторам, определяющим протекание гидролиза, а также некоторым недавно появившимся в литературе примерам необычных гидролитических превращений координированных нитрилов.

Внутри/межмолекулярный характер реакции. Авторы работ^{55–70} отмечают заметное увеличение скорости гидролиза металл-координированных нитрилов по сравнению со скоростью гидролиза некоординированных нитрилов при протекании гидролиза по внутримолекулярному механизму (в отличие от гидролиза, протекающего по межмолекулярному механизму). В этом случае реакция может ускоряться в 10^{18} раз (при межмолекулярном механизме скорость увеличивается только в $10^6–10^9$ раз).^{55–70} Вероятно, что эффективность протекания реакции при внутримолекулярном механизме в значительной степени достигается за счет повы-

шения «локальной» концентрации нуклеофила H_2O/OH^- вблизи координированного нитрила.

Природа металла. Положение металла в Периодической таблице существенно влияет на скорость реакции, а также обуславливает каталитический или стехиометрический характер процесса. Анализ реакционной способности комплексов одного типа с вариацией металла в пределах одной подгруппы позволяет проводить корректное сравнение полученных результатов и находить соответствующие корреляции. Так, скорость гидролиза координированного бензонитрила в составе комплекса $[M(NH_3)_5(NCPh)]^{3+}$ ($M = Co, Rh, Ir$) возрастает с уменьшением радиуса иона в ряду $Co(III) > Rh(III) > Ir(III)$.⁶⁵ Эта же тенденция наблюдается при гидролизе нитрилов в комплексах $Pt(II)$ и $Pd(II)$ ($Pd(II) > Pt(II)$).⁷¹ Если металл имеет несколько степеней окисления, то большая скорость гидролиза наблюдается в тех комплексах, в которых центральный атом находится в более высокой степени окисления. Например, гидролиз ацетонитрила, координированного к группе $Ru^{III}(NH_3)_5$, протекает в 10^8 раз быстрее, чем гидролиз некоординированного нитрила, тогда как координация к $Ru^{II}(NH_3)_5$ практически не сказывается на скорости реакции.⁶⁶

В большинстве случаев в результате реакций металл-промотируемого гидролиза нитрилов образуется стехиометрическое количество амидных комплексов; примеров каталитического протекания реакции известно немного.^{18, 19, 32, 54, 72–106} В металл-катализируемом гидролизе наиболее эффективными показали себя системы на основе фосфинитных комплексов платины(II) (см. раздел VI)^{32, 54, 72, 73} и системы соль цинка(II)–оксим (см. раздел III).⁷⁴ В обоих случаях^{32, 54, 72–74} гидролиз включает активацию нитрила на одной из начальных стадий и последующее внутримолекулярное взаимодействие с нуклеофилом H_2O ,^{32, 54, 72, 73} или HON -типа.⁷⁴ Среди других каталитических систем, используемых для гидролиза нитрилов, следует отметить комплексы $Ni(II)$ и $Cu(II)$ с этилендиамином,^{75, 76} сульфатные комплексы $Co(III)$,^{77, 78} соли $Hg(II)$ в растворах кислот,^{79, 80} низковалентные гидридные комплексы рутения^{27, 81–84} и иридия,^{26, 27} системы на основе $[Rh(\mu-Cl)(cod)]_3$ и $P(C_6H_4SO_3Na-m)_3$,⁸⁵ фосфиновые комплексы $Ir(I)$,⁸⁶ смеси галогенидов $Rh(III)$ или $Ir(III)$ с $(PhO)_3P$ или Ph_3P и их производными,^{87–89} смеси $RuCl_3$ с фенантролином или $Na_2[PdCl_4]$ с 2,2'-бипиридилом,⁹⁰ аква- и гидроксокомплексы $Pd(II)$,^{91–97} тиолатные комплексы $Pd(II)$,^{98, 99} фосфиновые комплексы $Pt(0)$ и $Pt(II)$,^{100–104} а также кластеры с ядром Pt_4 .^{105, 106}

Амиды — не единственные продукты гидролиза нитрилов в координационной сфере металла; наблюдается образование и иных продуктов гидролитических превращений, например металлациклов, таких как $[RuCl(CO)\{NH=C(p-MeC_6H_4)N=C(p-MeC_6H_4)O\}(PPh_3)_2]$,¹⁰⁷ $[PtCl\{O=C(CCl_3)NC(CCl_3)=O\}(Me_2SO)]$ ¹⁰⁸ и $[PtCl_4\{NH=C(NR_2).OC(NR_2)=NH\}]$ ($R = Me, Et; R_2 = C_5H_{10}, C_4H_8O$)¹⁰⁹ (здесь и далее подчеркнуты атомы, связанные с металлом). Эти комплексы формируются в результате многостадийного процесса, включающего на начальном этапе гидролиз одной из молекул нитрила в координационной сфере металла с последующим взаимодействием продукта гидролиза с другим нитрилом. Образование амидинов и координированных имидаоламидинов будет рассмотрено в разделе III. Предполагается, что эти превращения на одном из начальных этапов также включают гидролиз нитрила в координационной сфере комплекса.

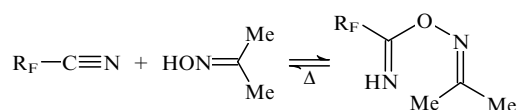
Таким образом, проведение реакции нитрила с водой в присутствии комплексов металлов позволяет существенно увеличить скорость протекания первой стадии гидролиза (за счет электрофильной активации нитрила в результате его координации) и селективно останавливать гидролиз на ста-

дии образования амида (за счет его стабилизации в результате координации и использования более мягких условий проведения реакции).

III. Реакции оксимов со свободными и координированными нитрилами

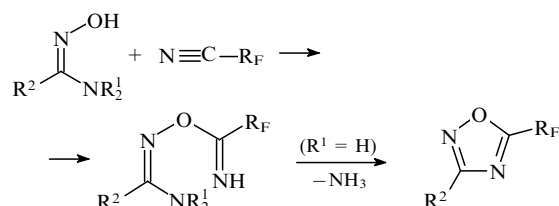
1. Нуклеофильное присоединение оксимов к свободным нитрилам и нитрилевым солям

В органической химии известно лишь несколько примеров реакций нуклеофильного присоединения оксимов к нитрилам. В эти реакции вступают исключительно активированные нитрилы, например, содержащие перфторалкильную группу.^{110, 111} В работе¹¹⁰ изучено взаимодействие перфторкарбонитрилов с ацетоноксидом.



$\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$.

Данная реакция обратима: образующийся с хорошим выходом *O*-имидаилоксим неустойчив и при нагревании распадается, давая исходные соединения.¹¹⁰ Кабакчи и др.¹¹¹ для получения 1,2,4-оксадиазолов использовали реакцию перфторкарбонитрилов ($\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_2, (\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CF})\text{CF}_2$) с ароматическими амидоксимами $\text{HON}=\text{C}(\text{NR}_2^1)\text{R}^2$ (бензамидоксидом, замещенными и незамещенным терефаламидоксимами).

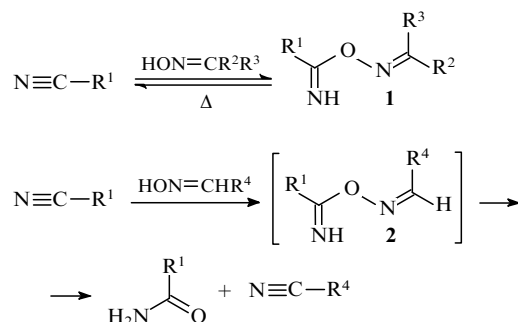


$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Ph}, p\text{-HON}(\text{NH}_2)\text{CC}_6\text{H}_4$;

$\text{NR}_2^1 = \text{N}(\text{CH}_2)_4, \text{N}(\text{CH}_2)_5, \text{R}^2 = p\text{-HON}(\text{NH}_2)\text{CC}_6\text{H}_4$.

Первая стадия синтеза 1,2,4-оксадиазолов также включает образование *O*-имидаилоксимов. Авторами работы¹¹¹ указывается, что для незамещенных амидоксимов принципиально возможны два варианта присоединения к нитрилам — присоединение амидной или оксимной группы, — но реализуется исключительно второй вариант, причем *O*-имидаилоксимы образуются с хорошими выходами и в мягких условиях. В дальнейшем эти соединения под действием фторангидридов перфторкарбоновых кислот превращаются в 1,2,4-оксадиазолы с элиминированием аммиака.

Активация нитрилов такими электроноакцепторными группами, как CCl_3 и CCl_2CN , также оказывается достаточной для их взаимодействия с оксимами. Так, $\text{Cl}_3\text{CC}\equiv\text{N}$ и $(\text{N}\equiv\text{C})\text{Cl}_2\text{CC}\equiv\text{N}$ легко вступают в реакцию с оксимами с образованием нестабильных *O*-имидаилоксимов,^{112, 113} причем в случае кетоксимов $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{NOH}$ имины **1** можно выделить, а в случае альдоксимов $\text{R}^4\text{CH}=\text{NOH}$ — нельзя. В последнем случае нестабильные *O*-имидаилоксимы **2** претерпевают перегруппировку, распадаясь на галогенированный карбоксамид и нитрил R^4CN , который является продуктом дегидратации соответствующего альдоксима.¹¹³



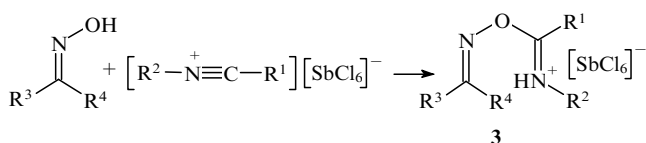
$\text{R}^1 = \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{CN}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-HOC}_6\text{H}_4$;

$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^4 = 2\text{-C}_4\text{H}_7\text{O}, \text{Pr}^i, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$,

$3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 1\text{-нафтил}, \text{PhCH}=\text{CH}$.

В работе¹¹² предлагается использовать дегидратацию альдоксимов трихлорацетонитрилом для получения труднодоступных ароматических нитрилов (дегидратация альдоксимов координированными нитрилами будет рассмотрена в разделе III.3).

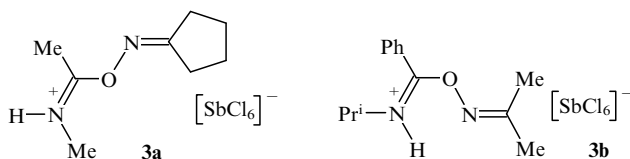
Активация нитрилов может достигаться и за счет алкилирования атома азота нитрильной группы с образованием нитрильных солей.^{114, 115} Так, соли $[\text{R}^1\text{C}\equiv\text{N}^+\text{R}^2][\text{SbCl}_6]^-$ способны вступать в реакцию присоединения с оксимами $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{NOH}$. Авторы работ^{114, 115} изучали иницирующую роль нитрильных солей в перегруппировке Бекмана в безводных апротонных растворителях. Было установлено, что в ходе реакции солей $[\text{R}^1\text{C}\equiv\text{N}^+\text{R}^2][\text{SbCl}_6]^-$ с оксимами образуются нестабильные интермедиаты — имидаильные соединения.



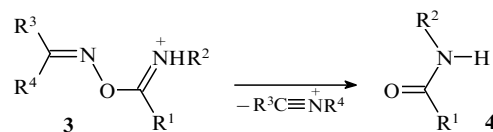
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Pr}^i; \text{R}^1-\text{R}^2 = \text{Me}_2, (\text{CH}_2)_5$;

$\text{R}^3-\text{R}^4 = \text{Me}_2, (\text{CH}_2)_n (n = 4-7, 12), \text{Ph}_2$.

Продукты присоединения **3** находятся в растворе в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров. Соединения с $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3-\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$ (**3a**) и $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Pr}^i, \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$ (**3b**) были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Для первого соединения была установлена *Z*-, а для второго — *E*-конфигурация.

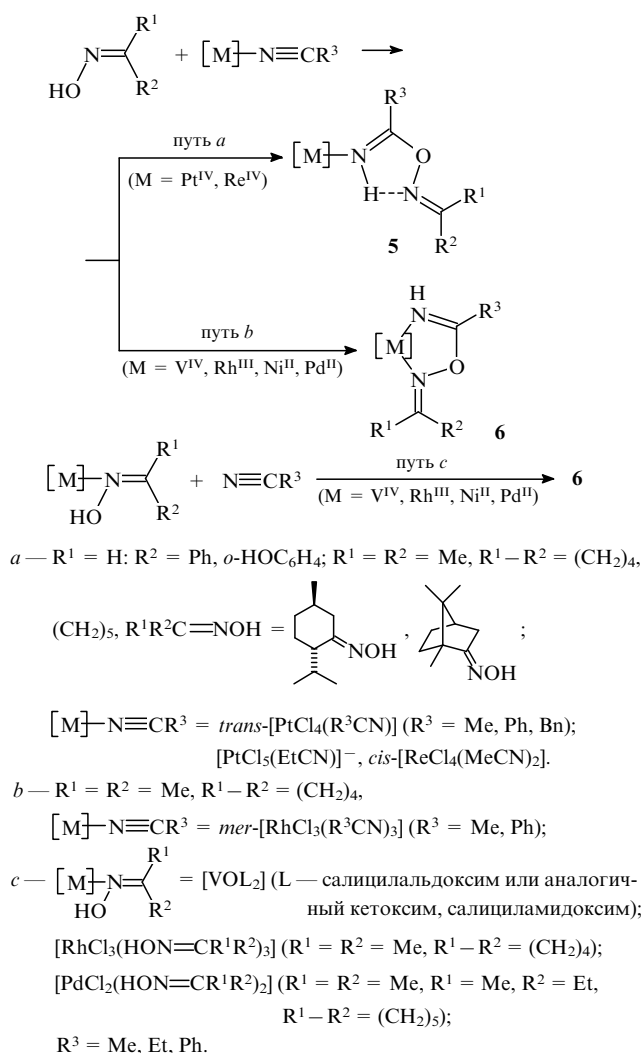


Получающиеся имидаильные соли **3** в дальнейшем могут подвергаться перегруппировке типа Бекмана с образованием соответствующих карбоксамидов **4**.^{114, 115}



Таким образом, для осуществления реакции нуклеофильного присоединения оксимов к нитрилам необходимо либо использовать нитрилы RCN с сильными электроноакцепторными радикалами R , либо активировать нитрилы за счет алкилирования атома азота нитрильной группы. Пер-

Схема 2



вый способ имеет существенный недостаток — область его применения ограничена относительно небольшим набором перфторкарбонитрилов и некоторых других нитрилов, содержащих атомы хлора и/или псевдогалогенидную группу в активирующем радикале. С его помощью можно получать только производные с электроакцепторными группами у атома углерода. Второй способ позволяет получать производные нитрилов с электронодонорными группами у атома углерода (в этом случае продукты ацилирования оксимов представляют собой соли). В работах ^{110–115} отмечается, что образующиеся при присоединении нитрильных солей к оксимами имидоильные соединения неустойчивы, в некоторых случаях они были лишь охарактеризованы в реакционной смеси, но не выделены как индивидуальные продукты.

2. Реакции «простых» оксимов с координированными нитрилами

Значительно больше примеров реакций нуклеофильного присоединения «простых» [‡] оксимов к координированным нитрилам. Первое упоминание о реакции оксима с нитрилом в присутствии металлоцентра, приводящей к образованию стабильного иминокомплекса, относится к 1990 г.¹¹⁶ В работе ¹¹⁶ сообщается, что в качестве одного из продуктов реакции комплекса палладия $[PdCl_2(PhCN)_2]$ с $HON=CMeBu^t$ был получен и охарактеризован комплекс $[PdCl_2\{NH=C(Ph)ON=CMeBu^t\}]$. Уже к середине 1990-х годов число работ, посвященных присоединению оксимов к нитрилам с участием комплексов V(IV), Re(IV), Rh(III), Ni(II), Pt(II) и Pt(IV), превысило десяток.^{117–132} Во всех этих работах, которые будут рассмотрены ниже, отмечается, что реакция оксимов с нитрилами протекает в мягких условиях и приводит к образованию координированных иминов типа $HN=C(R^1)ON=CR^2R^3$. Сообщается, что в присутствии комплексов металлов в реакцию нуклеофильного присоединения оксимов вступают даже нитрилы с электронодонорными заместителями, такие как MeCN и EtCN, которые не реагируют с оксимами в свободном состоянии (см. раздел III.1).^{117–126} Очевидно, что металлоцентр играет определяющую роль в данной реакции. Он не только активирует нитрил, но и стабилизирует образующийся иминолиганд.

Несмотря на разнообразие исходных соединений и условий реакции, можно выделить несколько факторов, влияющих на протекание реакции нуклеофильного присоединения оксимов к нитрилам в присутствии металла.

а. Влияние центрального атома металла на реакционную способность нитрила

Природа центрального атома. В соответствии с логикой изложения вначале будет рассмотрена роль центрального атома металла в активации нитрила, а несколько позже внимание будет обращено на роль металлоцентра в стабилизации координированного иминов типа $HN=C(R^1)ON=CR^2R^3$.

Способ проведения реакции и характер образующегося продукта зависят от природы центрального атома. Так, реакции оксимов $R^1R^2C=NOH$ с нитрильными комплексами платины(IV)^{117–119} и рения(IV)¹²⁰ — $trans\text{-}[PtCl_4(R^3CN)_2]$, $[PtCl_5(EtCN)]^-$ и $cis\text{-}[ReCl_4(MeCN)_2]$ — протекают в мягких условиях и практически с количественными выходами приводят к комплексам **5** с монодентатно координированными иминолигандами (схема 2, путь а) в E-форме, которая стабилизируется благодаря существованию водородной связи между атомом водорода иминов и атомом азота оксима.

[‡] «Простые» оксими — соединения, содержащие только одну функциональную группу (оксимную).

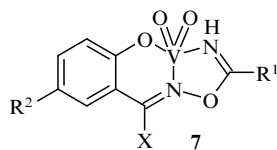
Авторами работ ^{117–120} было показано, что со свободным нитрилом данные реакции не идут даже при их проведении в более жестких условиях — при кипячении и/или значительном избытке R^3CN .

Другой вариант проведения металл-промотируемых реакций нитрилов с оксимами заключается в использовании относительно лабильных комплексов V(IV), Rh(III), Ni(II) и Pd(II) (схема 2, пути б и в). Получающиеся в ходе реакции иминов $HN=C(R^3)ON=CR^1R^2$ координированы с металлом бидентатно двумя атомами азота. В присутствии комплексов «лабильных» металлов[§] возможно проведение реакции присоединения оксимов к нитрилам в двух вариантах — присоединение нитрильного комплекса к свободному оксиму (путь б) и присоединение оксимного комплекса к свободному нитрилу (путь в),[¶] приводящих к образованию одного и того же продукта **6**. Предполагается, что первым этапом в реакции оксимного комплекса с нитрилом является координация нитрила в *cis*-положение к координированному оксиму, и уже затем следует взаимодействие пространственно близких лигандов — оксима и нитрила, который активируется в результате такой координации.

[§] Имеется в виду металлоцентр, лабильный по отношению к реакциям замещения.

[¶] Следует отметить, что в случае комплексов металлов Pt(IV) и Re(IV) данная реакция не идет.^{117,118}

Растворение оксованадиевых оксиматных комплексов [VOL₂] (L — салицилальдоксим или аналогичный кетоксим и салициламидоксим) при нагревании в нитрилах^{121, 122} приводит к образованию комплексов **7** с тридентатно связанным иминолигандом.



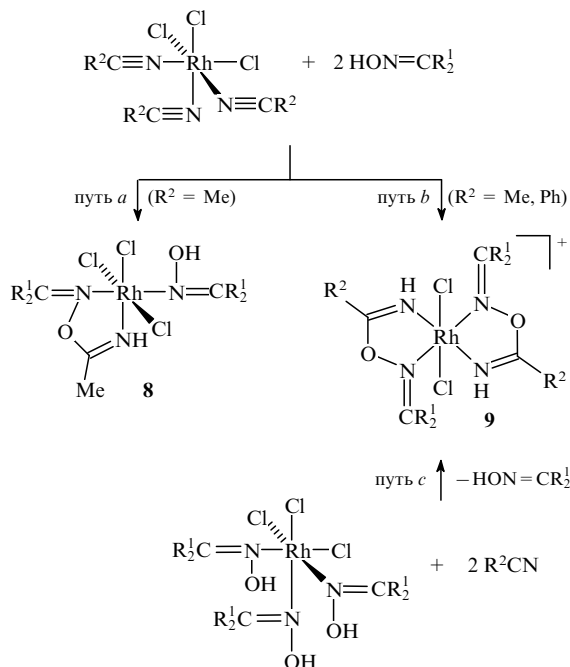
X = H, Me, Et; R¹ = Me, Ph, C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄Me-*p*, MeC(O)CH₂;
R² = H, Cl, Bu^t;

X = NH₂, R¹ = Me, R² = H.

Авторами обеих работ^{121, 122} отмечается, что иминолиганд не может быть получен прямым взаимодействием оксимов с нитрилом, а следовательно, реакция промотируется металлом. Авторы работы¹²¹ предполагают, что механизм реакции на начальном этапе включает координацию нитрила к V(IV), и лишь затем следует нуклеофильное присоединение оксима к нитрилу с образованием тридентатного лиганда. Кроме того, в ходе реакции происходит окисление центрального атома до V(V), причем предполагается, что окислителем служит один из внутрисферных оксимов в исходном комплексе.¹²¹ Строение комплекса **7** (X = NH₂, R¹ = Me, R² = H) приведено на рис. 1.

В ходе изучения реакций R¹₂C=NOH с нитрильными комплексами родия(III) *mer*-[RhCl₃(R²CN)₃] (R² = Me, Ph) (схема 3, пути *a*, *b*) было выделено и охарактеризовано несколько иминокомплексов, таких как [RhCl₃.{NH=C(R²)ON=CR¹₂}{HON=CR¹₂}] (**8**, R² = Me) и [RhCl₂{NH=C(R²)ON=CR¹₂}₂]Cl (**9**, R² = Me, Ph).^{123, 124}

Схема 3



R¹ = Me₂, (CH₂)₄; R² = Me, Ph.

В образующихся соединениях **8** и **9** иминолиганд координирован к Rh(III) двумя атомами азота. Комплексы родия [RhCl₂{NH=C(R²)ON=CR¹₂}₂]Cl (**9**, R² = Me₂, (CH₂)₄; R² = Me) были получены также в результате встречного синтеза при взаимодействии оксимных соединений родия [RhCl₃{HON=CR¹₂}₃] с ацетонитрилом (схема 3, путь *c*).¹²³ Предполагается, что реакция идет в две стадии и включает первоначальную координацию MeCN и его активацию, а

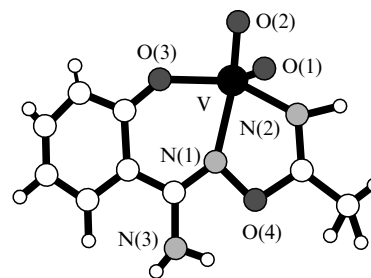


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **7** (X = NH₂, R¹ = Me, R² = H).

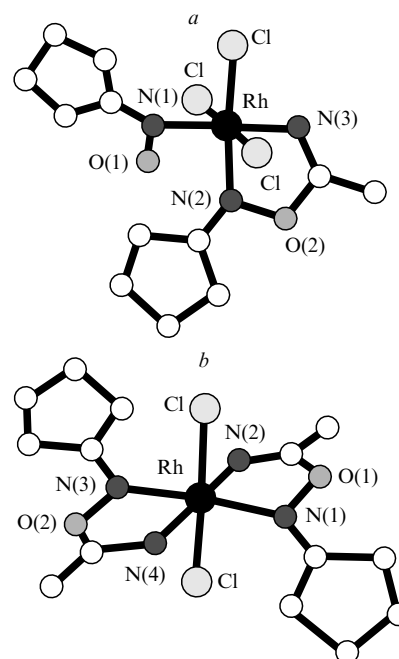
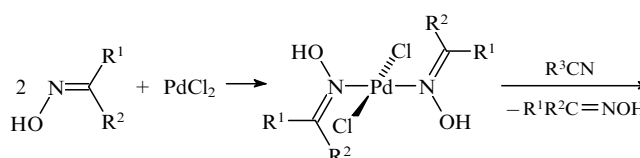


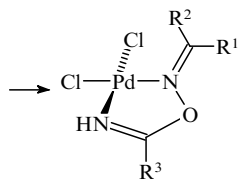
Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов **8** (*a*) и **9** (*b*) (R¹ = (CH₂)₄ и R² = Me).

затем уже следует нуклеофильное присоединение оксима к нитрилу. На рис. 2 приведены молекулярные структуры комплексов **8** и **9**.

Комплексы Ni(II) промотируют реакцию присоединения серосодержащего диоксима HON=C(Me)CH₂S(CH₂)₂S. CH₂C(Me)=NOH к нитрилам (см. раздел III.3).^{125, 126} В отсутствие металла оксим не взаимодействует с нитрилами.

В работе¹²⁷ было установлено, что PdCl₂ (в соответствии с данными работы¹¹⁶) промотирует нуклеофильное присоединение оксимов R¹R²C=NOH к нитрилам R³CN при нагревании в среде соответствующего нитрила с образованием комплекса [PdCl₂{NH=C(R³)ONCR¹R²}].¹²⁷ Установлено, что реакция протекает через стадию формирования оксимного комплекса [PdCl₂{HON=CR¹R²}₂], который при нагревании в среде нитрила превращается в иминокомплекс. Гарновским и др.¹²⁷ было установлено, что реакция ускоряется под действием микроволнового облучения.





$R^1 = R^2 = \text{Me}$; $R^3 = \text{Me, Et, Ph}$; $R^3 = \text{Me}$; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Me, Et}$;
 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_5$.

Из приведенных данных видно, что от природы центрального атома зависит характер образующегося продукта имидоилирования оксима (который может быть моно- или бидентатно координирован к [M]), а также возможность осуществления встречного синтеза иминосоединения реакцией оксимного комплекса с нитрилом, которая протекает в присутствии комплексов лабильных металлов.

Степень окисления центрального атома существенным образом влияет на активацию нитрила, что может быть наглядно продемонстрировано сравнением реакционной способности родственных нитрильных комплексов платины(II и IV) типа $[\text{PtCl}_n(\text{RCN})_2]$ ($n = 2, 4$). Если нитрилы в комплексах платины(IV) легко реагируют с оксимами с образованием продуктов присоединения при комнатной температуре, то для соединений платины(II) продукты присоединения не были не только выделены, но и зафиксированы в реакционной смеси даже при попытке проведения реакции в существенно более жестких условиях (длительное нагревание) или при микроволновом облучении.^{117, 118} Единственным примером присоединения оксимов к нитрилам в составе комплекса Pt(II) является их реакция с диалкилцианамидным комплексом $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCNR}_2)_2](\text{BF}_4)_2$,¹²⁸ но и в этом случае реакция идет за счет дополнительной активации лиганда еще одной кислотой Льюиса.

Заряд комплекса. Влияние заряда комплекса на протекание присоединения оксимов к нитрилам было оценено на примере взаимодействия нейтрального $[\text{PtCl}_4(\text{MeCN})_2]$ и анионного $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtCl}_5(\text{EtCN})]$ комплексов Pt(IV) с оксимами $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH}$ ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, $o\text{-HOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_5$). Существенного различия в скоростях реакций для таких соединений обнаружено не было. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что активация нитрила координацией к Pt(IV) была достаточно сильной для успешного протекания реакции в обоих случаях.^{117–119} Для соединений других металлов такого сравнения пока не проводилось, хотя априорно предполагается, что заряд комплекса может быть еще одним фактором, способным оказывать влияние на скорость нуклеофильного присоединения оксимов к координированным нитрилам.

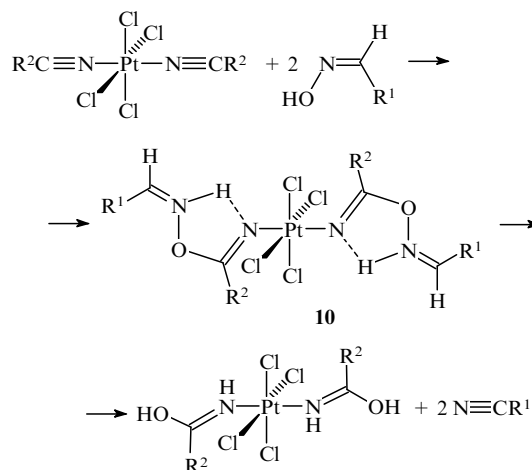
6. Электроноакцепторные свойства R в RCN

Выше уже отмечалось (см. раздел III.1), что скорость реакции оксимов со свободными нитрилами в значительной степени зависит от природы радикала R в RCN. Это же явление наблюдается и для координированных нитрилов: более активными в реакции присоединения оксимов оказываются нитрилы с электроноакцепторными радикалами R. В работе¹²² констатируется, что соединение **7** легче образуется при использовании PhCN, чем MeCN (оценивался выход продукта через 48 ч при 20–25°C). В то же время установлено, что реакционная способность нитрилов в комплексах платины(IV) $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ мало зависит от характера радикала R (электронодонорных Me, Et, Vn или акцепторного Ph).^{117, 118} Вероятно, это связано с тем, что более сильная активация со стороны центрального атома нивелирует менее значимое влияние радикала R в RCN.

в. Природа оксима

Варьирование радикалов R и X в молекуле $\text{RXC}=\text{NOH}$ может оказывать влияние на скорость протекания реакции нуклеофильного присоединения, а также определять устойчивость образующегося продукта и вероятность протекания побочных реакций. Так, имидоилхлориды $\text{ArC}(\text{Cl})=\text{NOH}$ реагируют с нитрилами в составе комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{MeCN})_2]$ существенно труднее, чем алкил(арил)- или диалкил-оксиды,¹²⁹ в то же время реакционная способность метил-N-гидроксиимидоата $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{OMe})=\text{NOH}$ в реакции присоединения к координированному нитрилу выше, чем у кетоксидов с алкильными, арильными и электроноакцепторными группами.¹³⁰

Альдоксиды $\text{R}^1(\text{H})\text{C}=\text{NOH}$, так же как кетоксиды, легко реагируют с координированными нитрилами в комплексах платины(IV) $[\text{PtCl}_4(\text{R}^2\text{CN})_2]$, однако получающиеся имино-комплексы **10** неустойчивы и претерпевают дальнейшее превращение, давая карбоксимидный комплекс $[\text{PtCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{R}^2\}_2]$ и нитрил R^1CN . Последний образуется в результате дегидратации альдоксима.



$\text{R}^1 = \text{Me, Ph, PhC}(\text{O})$; $\text{R}^2 = \text{Alk, Ar}$.

Молекулярная структура продукта присоединения альдоксима $\text{PhC}(\text{O})\text{CH}=\text{NOH}$ к нитрилу $\text{EtC}\equiv\text{N}$ в составе комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{NCEt})_2]$ приведена на рис. 3.

Данное превращение представляет собой первый пример реакции дегидратации альдоксидов с участием координированных нитрилов.¹³¹ При этом было установлено, что производные алифатических альдоксидов более реакционно-способны, чем производные ароматических альдоксидов, особенно если арильная группа содержит объемные заместители.¹³¹

г. Концентрация реагентов

Влияние концентрации реагентов на протекание присоединения оксимов к координированным нитрилам было выявлено на примере реакции салицилальдоксима $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{NOH}$ с анионным комплексом платины(IV) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtCl}_5(\text{EtCN})]$.¹³² Установлено, что присоединение оксима к координированному нитрилу конкурирует с реакцией замещения нитрила на салицилальдоксим. Разбавление может приводить к преобладающему протеканию одной из этих реакций. Так, при концентрации комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PtCl}_5(\text{EtCN})]$ в CH_2Cl_2 , равной $0.36 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$, реакция идет по пути *a* с образованием иминокомплекса **11**.

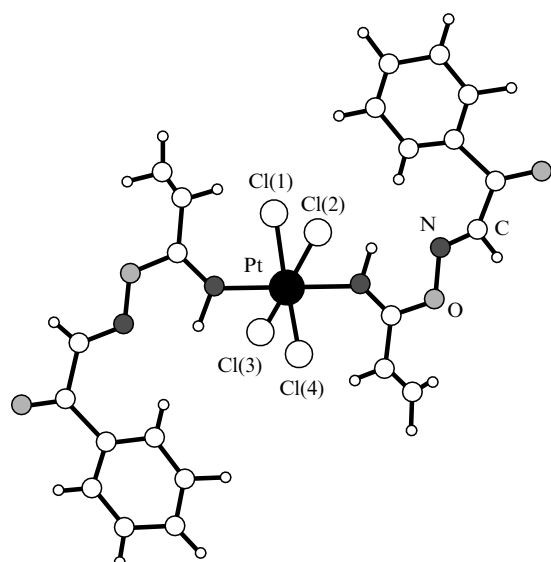
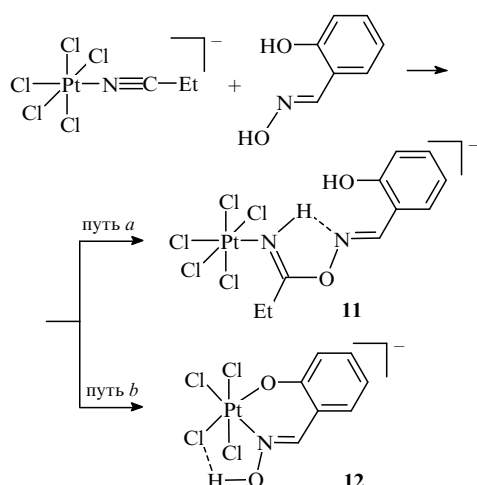


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **10** ($R^1 = \text{PhC(O)}$, $R^2 = \text{Et}$).



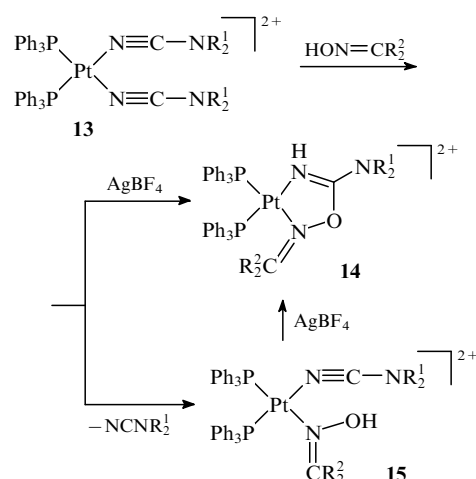
Проведение реакции в 50-кратно разбавленном растворе в неосушенном CH_2Cl_2 приводит к образованию продукта замещения **12** (путь *b*) и комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtCl}_6]$. Добавление небольшого количества EtCN к разбавленной реакционной смеси подавляет образование продукта **12** и способствует образованию соединения **11**. «Переключение» реакции с присоединения (путь *a*) на замещение (путь *b*) при разбавлении реакционной смеси было объяснено усилением диссоциации лиганда EtCN в разбавленном растворе и, соответственно, прототированием реакции замещения нитрила.¹³²

д. Активация двух донорных центров в диалкилцианамиде

Для понимания механизма реакции нуклеофильного присоединения оксимо к нитрилам рассмотрим реакцию оксима с диалкилцианамидом NCNR_2^1 в составе комплекса платины(II) **13** (схема 4).

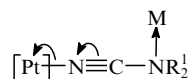
Обнаружено, что диалкилцианамидные комплексы $[\text{Pt}(\text{NCNR}_2)_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (**13**) взаимодействуют с оксимами в присутствии каталитического (10%) или стехиометрического количества AgBF_4 с образованием хелата **14**.¹²⁸ Реакция

Схема 4



$R^1 = \text{Me, Et}; R^2 = \text{Me, } R_2^2 = (\text{CH}_2)_4$.

диалкилцианамидного комплекса с оксимом без добавления Ag^+ приводит к формированию комплекса **15**, в котором нитрильный и оксимный лиганды не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, присутствие соли серебра необходимо для протекания реакции между координированным диалкилцианамидом и оксимом. Соль AgBF_4 может быть заменена каталитическим количеством $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Считается, что роль металла в данном случае заключается в дополнительной активации нитрильной группы, достигаемой за счет координации кислоты Льюиса (Ag^+ или Cu^{2+}) к амидному азоту, что приводит к увеличению электрофильности атома углерода нитрильной группы.



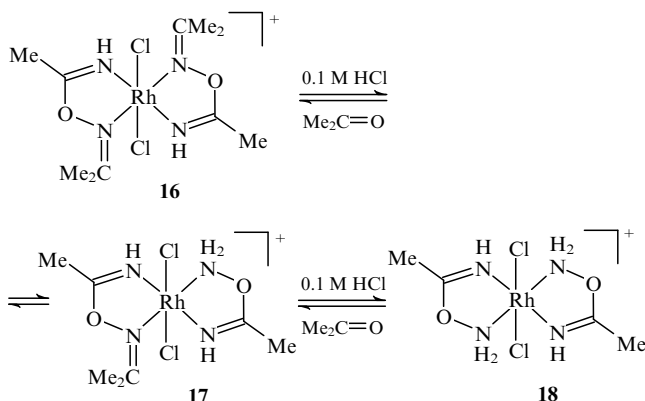
$M = \text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}$.

Все попытки провести реакцию присоединения оксимо к нитрилам в аналогичных комплексах платины с алкано- и аренонитрильными лигандами вместо диалкилцианамидных $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$; $R = \text{Et, C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$), а также с нитрильными лигандами в комплексах другого типа $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})_2]$; $R = \text{Me, Ph}$) с катализатором Ag^+ и без него оказались безуспешными.^{117, 128} Это свидетельствует о том, что платина(II) недостаточно сильно активирует нитрил для протекания реакции нуклеофильного присоединения оксима (присоединение по связи $\text{C}\equiv\text{N}$ становится возможным только в случае диалкилцианамидных комплексов в присутствии кислот Льюиса, дополнительно активирующих нитрильную группу).

е. Роль центрального атома в стабилизации иминолигандов

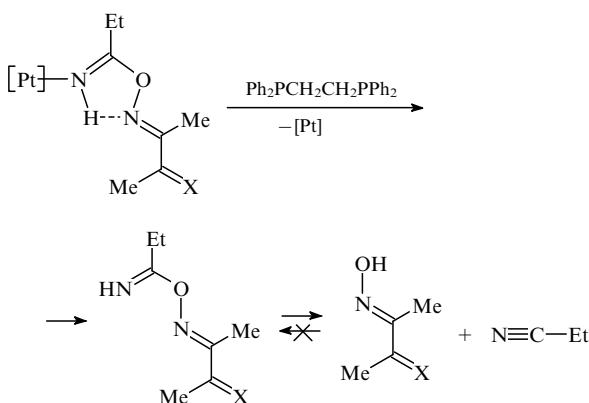
В большинстве работ по нуклеофильному присоединению оксимо к нитрилам отмечается, что образующийся в результате этой реакции координированный имин устойчив к гидролизу.^{117–120, 123, 124, 128} Так, иминокомплексы платины(II и IV)^{117–119} и родия(III),^{123, 124} полученные при проведении реакции в неосушенных растворителях, могут длительное время находиться в растворе без изменений. Было найдено, что выдерживание иминокомплекса родия $[\text{RhCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{ON}=\text{CMe}_2\}_2]\text{Cl}$ (**16**) в 0.1 М HCl при 80°C в течение нескольких дней приводит к гидролизу $\text{C}=\text{N}$ -

связи оксима с образованием продуктов **17** и **18**, тогда как иминная C=N-связь остается незатронутой.



Вместе с тем известно, что C=N-связь в оксимах достаточно устойчива, тогда как связь C=N в иминах легко гидролизуются. В данном случае координация к металлу стабилизирует иминогруппу и дестабилизирует оксимную, что приводит к селективному гидролизу последней. Таким путем удалось получить комплекс *O*-иминоилированного гидросиламина, в то время как взаимодействие свободного гидросиламина с координированным нитрилом приводит к смеси неидентифицированных продуктов.¹²⁴

Об эффекте стабилизации лиганда за счет координации свидетельствует и тот факт, что известные свободные иминоилированные оксимины недостаточно устойчивы (см. раздел III.1). Выделение иминов, образующихся в ходе металл-промотируемой реакции присоединения оксима к нитрилу, из комплексов металлов приводило к образованию продуктов расщепления $\text{HN}=\text{C}(\text{R}^3)\text{ON}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (см.^{117,118}). В работах^{133,134} описано выделение иминолиганда в свободном состоянии из комплекса $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{Et})\text{ON}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{X}\}_2]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NNH}_2$) при действии на комплексы 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в растворе CDCl_3 . Хотя в составе платинового комплекса такие имины могут существовать длительное время даже в неосушенном растворителе, при выделении из комплекса они расщепляются в растворе в течение нескольких часов с образованием исходных оксима и нитрила.^{133,134}



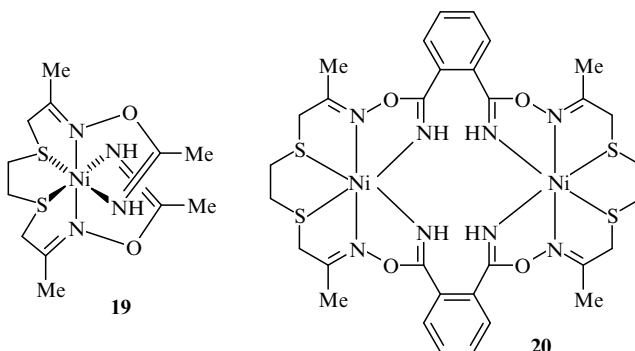
$\text{X} = \text{O}, \text{NNH}_2$.

Таким образом, центральный атом металла обеспечивает стабилизацию образующегося координированного имина типа $\text{HN}=\text{C}(\text{R}^3)\text{ON}=\text{CR}^1\text{R}^2$, тогда как в свободном состоянии этот имин либо неустойчив, либо вовсе не существует. Координация нитрилов способствует активации тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в реакции присоединения оксимонов, при этом протекание реакции и характер продукта зависят от множества факторов, основными из которых являются природа

металла и степень его окисления. Координация также обеспечивает стабилизацию образующегося продукта присоединения оксима.

3. Реакции функционализированных оксимонов

Функционализированные оксимины (с сульфидными группами,^{125,126} *вици*-диоксимины,^{118,120} кетоксимины,¹³³ гидроно-оксимины¹³⁴), аналогично «простым» оксимами, вступают в реакции нуклеофильного присоединения к нитрилам, активированной координацией. Так, при обработке серосодержащего диоксима $\text{HON}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$ (DtoxH_2) перхлоратом никеля в ацетонитриле были получены два соединения — трехъядерный комплекс $[\text{Ni}_3(\text{Dtox})(\text{DtoxH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ и иминокомплекс $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NO}-\text{C}(\text{Me})=\text{NH}\}](\text{ClO}_4)_2$ (**19**, рис. 4,а).¹²⁵



В отсутствие металлоцентра диоксим DtoxH_2 не взаимодействует с MeCN , на этом основании было высказано предположение,¹²⁵ что, с одной стороны, протекание реакции

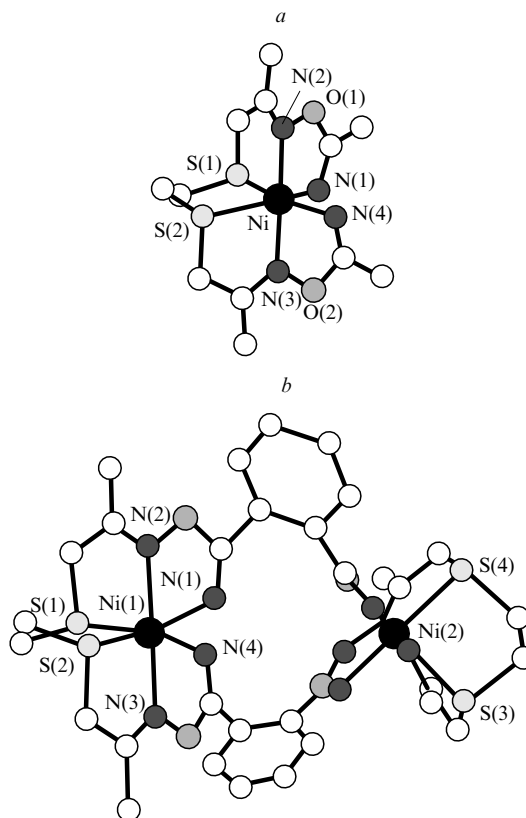
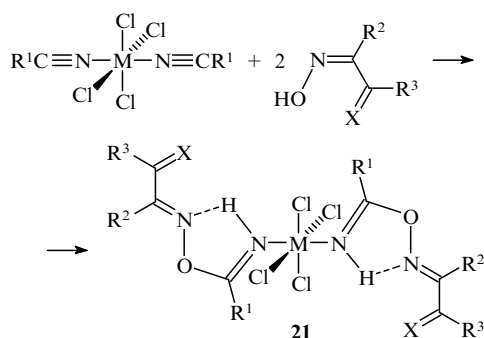


Рис. 4. Строение иминокомплекса **19** (а) и биъядерного комплекса **20** с макроциклическим лигандом (б).

определяется активацией нитрила за счет координации к Ni(II), а с другой — взаимодействие оксима и нитрила облегчается сближением реагирующих молекул при координации (образующийся продукт стабилизируется за счет хелатирования).

Позднее, в результате реакции диоксимного комплекса $[\text{Ni}(\text{DtoxH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ с *o*-фталонитрилом $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ был получен необычный биядерный комплекс **20** с макроциклическим лигандом (рис. 4, б).¹²⁶ Наличие дополнительных функциональных групп (сульфидных) в молекуле оксима способствует стабилизации макроциклического лиганда, который образует устойчивый комплекс с никелем.

Чрезвычайно реакционноспособные нитрильные лиганды в комплексах рения(IV) и платины(IV) $[\text{MCl}_4(\text{R}^1\text{CN})_2]$ взаимодействуют с *виц*-диоксимами $\text{HON}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)=\text{NOH}$ (см.^{118, 120}), кетоксимами $\text{HON}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ (см.¹³³) и гидразоноксимами $\text{HON}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)=\text{NNH}_2$ (см.¹³⁴) с образованием иминок комплексов **21**.



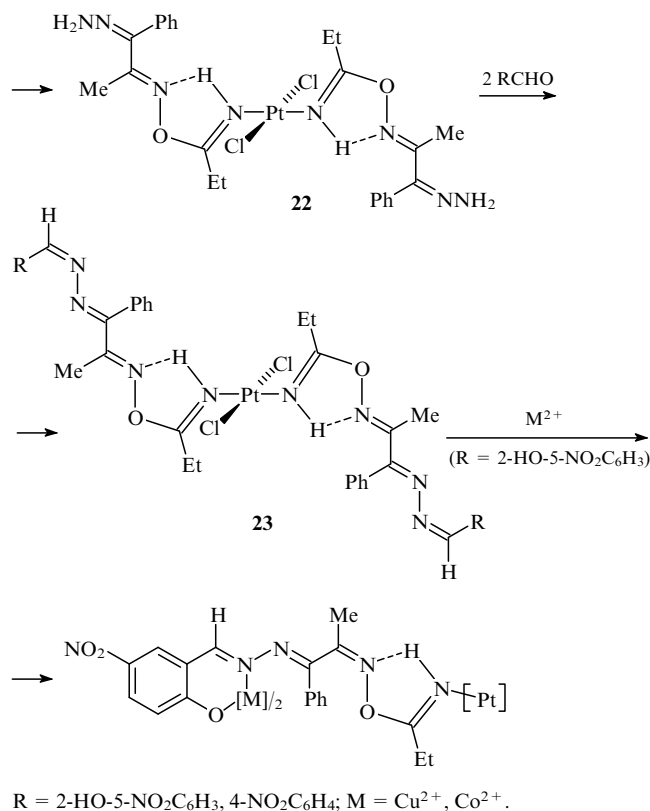
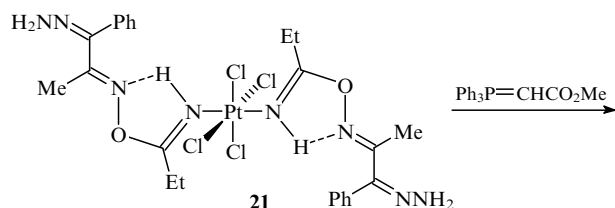
$\text{X} = \text{NOH}$; $\text{M} = \text{Re}, \text{Pt}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$,

$\text{R}^2-\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_n$ ($n = 4-6$);

$\text{X} = \text{O}$; $\text{M} = \text{Pt}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$;

$\text{X} = \text{NNH}_2$; $\text{M} = \text{Pt}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}$.

Иминок комплексы **21** интересны тем, что лиганд, полученный в результате нуклеофильного присоединения оксима к нитрилу, содержит удаленную свободную функциональную группу, которая может участвовать в дальнейших реакциях.¹³⁴ Так, восстановление иминок комплекса **21** ($\text{M} = \text{Pt}$, $\text{X} = \text{NNH}_2$, $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$) или фосфора $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ приводит к соответствующему комплексу платины(II) **22** с периферийными группами NH_2 , которые вступают в конденсацию Шиффа с ароматическими альдегидами RCHO ($\text{R} = 2\text{-HO-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ и $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) с образованием комплексов **23**, содержащих уже новые свободные удаленные функционализированные группы. Соединение **23** с $\text{R} = 2\text{-HO-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ было использовано в качестве металл-содержащего лиганда для последующего комплексообразования с Cu^{2+} и Co^{2+} (см.¹³⁴).



$\text{R} = 2\text{-HO-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} .

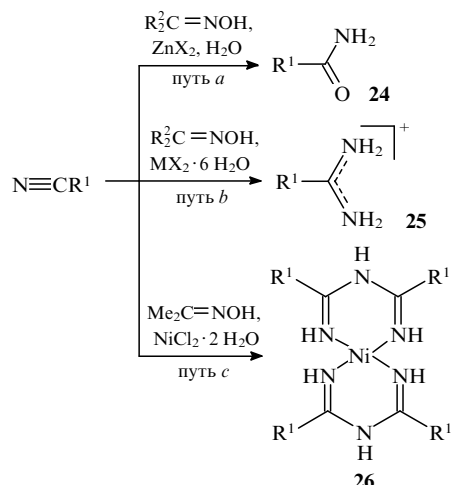
Таким образом, в реакциях нуклеофильного присоединения обнаружен новый тип реакционной способности *виц*-диоксимо, дионмонооксимо и гидразоноксимо по отношению к нитрилам.^{118, 120}

4. Превращения нитрилов, промотируемые системой 3d-металл – оксим

Взаимодействие нитрилов с «простыми» оксимами в присутствии комплексов и солей лабильных 3d-металлов приводит к образованию иных продуктов (свободных карбоксамидов **24**, солей амидиния **25**, а также координированных имидамидаминов **26**), чем те, образование которых описано в разделах III.2 и III.3. Так, для ряда нитрилов R^1CN был изучен каталитический гидролиз, протекающий в присутствии системы $\text{ZnX}_2-\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ с образованием соответствующих карбоксамидов $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (схема 5, путь а).⁷⁴

Данная система с оптимальным для гидролиза RCN молярным соотношением соль цинка : оксим = 1 : 4 позволяет превращать нитрилы в карбоксамиды в мягких условиях с числом оборотов катализатора около 100 для большинства нитрилов и до 1000 для превращения $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CN}$ в $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$. Следует отметить, что взятые в отдельности соль цинка и оксим не обладают каталитической активностью. Выделение интермедиата $[\text{ZnX}_2(\text{R}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$ и подтверждение его каталитической активности в реакции гидролиза позволяют предположить,⁷⁴ что данный комплекс непосредственно участвует в каталитическом цикле. Считается,⁷⁴ что на одном из этапов процесса комплекс $[\text{ZnX}_2(\text{R}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$ взаимодействует с R^1CN , следствием чего является его электрофильная активация с последующим образованием иминок комплекса. Система реагентов $\text{ZnX}_2-\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ является наиболее легкодоступной и дешевой из всех известных к настоящему времени каталитических систем для превращения R^1CN в соответствующие карбоксамиды $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$.¹³⁵

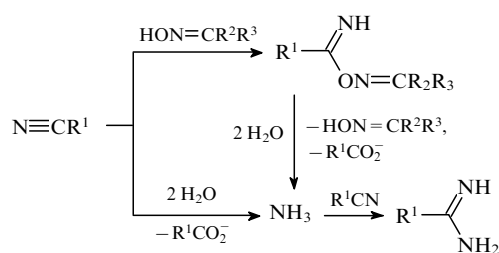
Схема 5



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{Ph};$
 $\text{R}_2^2 = \text{Me}_2, (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5; \text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; \text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3.$

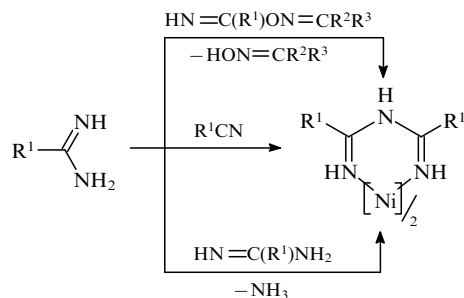
В присутствии солей $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и избытка оксима $\text{R}_2^2\text{C}=\text{NOH}$ стерически незатрудненные нитрилы количественно превращаются в соли амидиния $\text{R}^1\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (схема 5, путь *b*).^{136, 137} Оптимальными для образования $\text{R}^1\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ являются такие условия, когда соль $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксим $\text{R}_2^2\text{C}=\text{NOH}$ вводятся в реакцию в мольном соотношении 1 : 4; изменение соотношения до 1 : 2 приводит к существенному снижению выхода целевого продукта и увеличению времени протекания реакции. Изучение продуктов реакции и интермедиатов дало основание авторам работ^{136, 137} предположить следующий механизм: на начальной стадии происходит металл-промотируемый гидролиз нитрила с образованием $\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}$ и аммиака. Последний взаимодействует с металл-активированным нитрилом с образованием амидина (схема 6). Считается, что все стадии процесса образования амидинов требуют участия металлоцентра, а некоторые дополнительно катализируются оксимом.

Схема 6

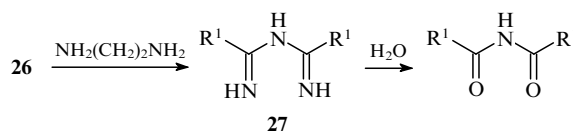


При использовании менее гидратированной по сравнению с $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) соли никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реакция нитрилов с оксимами протекает по иному пути.¹³⁷ Так, при взаимодействии R^1CN со смесью $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$ образуются имидоиламидиновые комплексы $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{R}^1)\text{NHC}(\text{R}^1)=\text{NH}\}_2]^{2+}$ (схема 5, путь *c*).

Хотя механизм этого процесса до конца не выяснен, предполагается,¹³⁷ что на начальной стадии происходит образование координированных амидинов по схеме 6, которые затем участвуют в дальнейшем превращении с образованием хелатирующего имидоиламидина.



Получающийся имидоиламидиновый лиганд был выделен в свободном состоянии действием этилендиамина или в виде соли действием $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ на раствор комплекса **26** в MeCN .¹³⁷ При действии этилендиамина на комплекс **26** в водно-метанольном растворе были получены ациламиды $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{R}^1$ в результате гидролиза выделяющихся имидоиламидинов **27**. Это новый способ получения имидоиламидинов **27**, используемых для синтеза триазинов и триазинсодержащих полимеров.

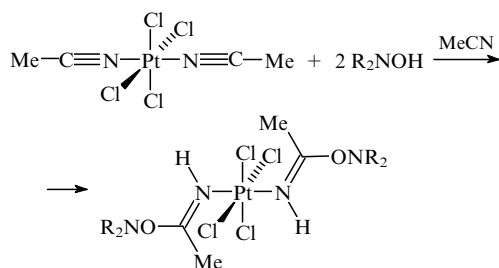


Таким образом, системы соль 3d-металла – оксим можно использовать для активации нитрилов в реакциях получения карбоксамидов, амидинов, имидоиламидинов и ациламидов, имеющих большое промышленное и/или препаративное значение. Важно отметить, что варьирование солей металлов в активирующей системе позволяет селективно и с хорошим выходом получать тот или иной продукт из одного и того же исходного нитрила.

IV. Реакции гидроксилamines и гидроксамовых кислот

Помимо оксимов, в реакциях присоединения к координированным нитрилам можно использовать и другие HON -нуклеофилы, такие как замещенные гидроксилamines и гидроксамовые кислоты. Хотя гидроксамовые кислоты формально являются производными гидроксилamina, атомы азота в этих соединениях имеют разную гибридизацию и, следовательно, являются нуклеофилами разных типов.

Незамещенный гидроксилamin, как амбидентный N, O -нуклеофил, может вступать в реакции присоединения к свободным нитрилам по двум центрам, причем в большинстве случаев присоединение происходит по атому азота. В результате такой реакции образуются амидоксимы.¹¹ До настоящего времени не было известно ни одного примера присоединения незамещенного гидроксилamina NH_2OH к внутрисферным нитрилам, но известно несколько работ, посвященных реакциям алкилированных гидроксилamines типа R_2NOH с координированными нитрилами.^{138–140} Так, сообщается об образовании продуктов N -присоединения алкилированных гидроксилamines к нитрильным комплексам Mo и W .^{138, 139} На настоящий момент известен лишь один пример присоединения гидроксилamines R_2NOH к координированному нитрилу в $\text{trans}[\text{PtCl}_4(\text{MeCN})_2]$ по OH -группе.¹⁴⁰

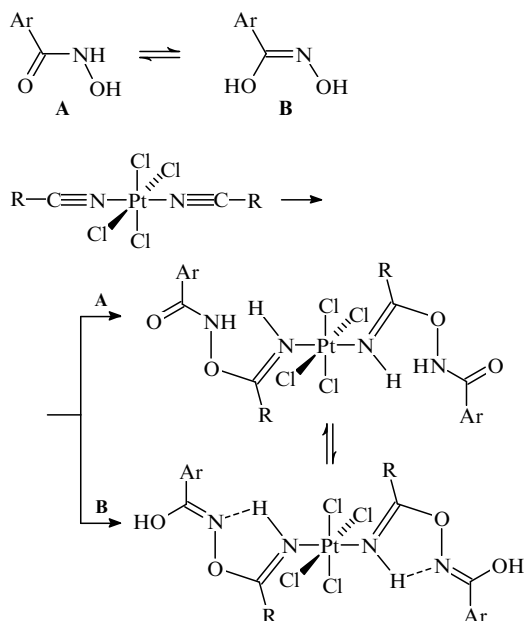


R = Me, Et, Bn.

Необычный тип реакционной способности по отношению к нитрильному комплексу *trans*-[PtCl₄(EtCN)₂] проявляют также гидроксамовые кислоты ArC(O)NHOH.¹⁴¹ Гидроксамовые кислоты, известные в химии в основном благодаря реакциям хелатирования с образованием прочных пятичленных металлациклов, в данном случае выступают в роли нуклеофила, присоединяясь к координированному нитрилу.

Гидроксамовые кислоты существуют в виде двух таутомерных форм **A** и **B**. Каждая из этих форм потенциально может выступать в роли HO-нуклеофила (схема 7).

Схема 7



R = Alk, Ar; Ar = Ph, *o*-HOC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄.

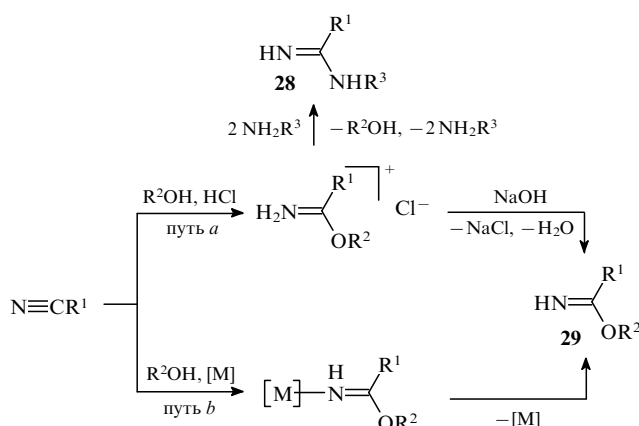
Выяснение их вклада в протекание реакции присоединения было сделано на примере реакции *trans*-[PtCl₄(EtCN)₂] с «замороженными» путем N- или O-алкилирования гидроксамовой кислотой PhC(O)N(Me)OH (соответствует форме **A** на схеме 7) и метил-*N*-гидроксиимидоатом Me₃C₆H₂C(OMe)=NOH (соответствует форме **B** на схеме 7).¹³⁰

Реакция нитрильного комплекса платины(IV) с метил-*N*-гидроксиимидоатом протекает при комнатной температуре в течение нескольких минут, тогда как реакция с гидроксамовой кислотой требует более жестких условий (нагревание до 50°C) и более длительного времени реакции (2–3 ч), что свидетельствует о различии в реакционной способности каждой из форм. На этом основании можно предположить, что форма **B** вносит больший вклад в протекание реакции нуклеофильного присоединения незамещенных гидроксамовых кислот к координированным нитрилам.

V. Реакции спиртов с координированными нитрилами

Реакция свободных нитрилов со спиртами входит в двухстадийный синтез Пиннера, который используется для получения амидинов **28**. На первой стадии взаимодействие нитрила R¹CN со спиртом R²OH в присутствии избытка сухого HCl (схема 8, путь *a*) приводит к соли [R¹C(OR²)=NH₂]⁺Cl⁻, которая (на второй стадии) реагирует с двумя молями амина с образованием амидинов **28**, а со щелочью — с образованием имидоатов **29**.

Схема 8



В данном случае активация нитрила достигается за счет его протонирования. Основным недостатком получения амидинов по методу Пиннера является необходимость использования большого избытка HCl.

Взаимодействие спиртов с координированными нитрилами протекает аналогично реакции Пиннера, но при этом в качестве активатора выступает центральный атом металла (схема 8, путь *b*). Имидаат, образующийся в ходе нуклеофильного присоединения спирта к нитрилу, стабилизируется за счет координации к металлу и в координированном состоянии оказывается устойчив по отношению к гидролизу. Поскольку нуклеофильное присоединение спиртов к нитрилам было ранее рассмотрено в обзорах^{17, 18}, то в данной статье эта реакция подробно не обсуждается. В табл. 1 приведены некоторые примеры таких реакций.^{93, 102, 142–188}

Обобщая имеющиеся результаты, следует отметить, что условия проведения реакции спиртов с нитрилами существенно зависят от степени окисления металла. При присоединении R²OH к R¹CN в составе комплексов металлов в низких степенях окисления (Pt(II),^{102, 143–146} Pd(II),¹⁵⁸ Ni(II),¹⁶⁵ Ir(III),¹⁷¹ Cu(II)¹⁷⁷) требуется дополнительное увеличение нуклеофильности R²OH за счет добавления щелочи или другого основания (например, NR₃ (см.^{158, 165})) в каталитическом или стехиометрическом количестве. Нитрилы в составе комплексов металлов в высоких степенях окисления (Pt(IV), Re(IV))^{157, 174} способны взаимодействовать со спиртами в нейтральной среде в относительно мягких условиях. На протекание реакции оказывает влияние природа группы R¹ в молекуле R¹CN, причем легче протекают реакции с нитрилами, содержащими электроноакцепторные группы (например, R¹ = Ph).^{165, 167, 168} Присоединение спиртов к нитрилам также в значительной степени зависит от стерических параметров радикала R² в молекуле спирта. Так, легче всего вступают в реакцию спирты с незатрудненными радикалами (R² = Me, Et), а стерически затрудненные спирты или фенолы (R² = Ph, Bu^t) вообще не вступают в реакцию.^{102, 142, 165, 167, 168}

Имидаатные комплексы интересны тем, что содержат имин в «замороженной» координированной форме, что обеспечивает устойчивость имидаатов R¹C(OR²)=NH, обычно

Таблица 1. Примеры реакций нуклеофильного присоединения спиртов к координированным нитрилам.

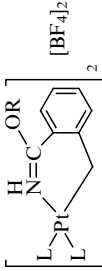
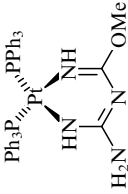
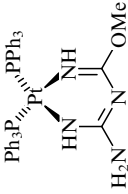
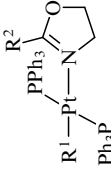
Исходные реагенты	Условия проведения реакции	Продукты реакции	Комментарии	Ссылки
$[\text{Pt}(\text{R}^1\text{XL}_2)] + \text{C}_6\text{F}_4(\text{CN})_{2-p} + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{AsMe}_3;$ $\text{R}^1 = \text{CF}_3; \text{X} = \text{I}, \text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph};$ $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe},$ $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$	В присутствии солей Ag^+	$[\text{L}_2\text{MePt}\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{F}_4\text{C}(\text{OMe})=\text{NH}\}\text{Pt}(\text{L}_2\text{Me})]$, $[\text{L}_2\text{MePt}\{\text{N}\equiv\text{CC}_6\text{F}_4\text{C}(\text{OR}^2)=\text{N}\}\text{Pt}(\text{L}_2\text{Me})]$ для $\text{R}^1 = \text{Me}$	Комплекс с бисимидоатом образуется только в реакции с MeOH , тогда как в реакции с R^2OH ($\text{R}^2 = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) были выделены продукты моноприсоединения, а с Pr^iOH и $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}$ реакция присоединения не идет. В случае $\text{R}^1 = \text{CF}_3$ реакция протекает с большей скоростью, чем в случае $\text{R}^1 = \text{Me}$	142
$[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2] + \text{RON}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$	1 экв. KOH или 3 экв. KORh , комнатная температура	$[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}\}_2]$	Выход продукта 50–70%	143
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{R}^1\text{CN})] + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Bu}^i; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$	Каталитическое количество KOH	$\text{K}[\text{PtCl}_3\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR}^2)\text{R}^1\}]$	Показано, что вначале образуется комплекс $[\text{PtCl}_3\{(Z)\text{-NH}=\text{C}(\text{OR}^2)\text{R}^1\}]^-$, который в ходе реакции либо полностью изомеризуется в $[\text{PtCl}_3\{(E)\text{-NH}=\text{C}(\text{OR}^2)\text{R}^1\}]^-$, если $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$, либо образуется равновесная смесь E - и Z -изомеров, если $\text{R}^2 = \text{Ph}$	144, 145
$cis(trans)\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{R}^1\text{CN})_2] + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Bu}^i; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$	То же	$[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR}^2)\text{R}^1\}_2]$		144, 145
$[\text{Pt}(\text{EtCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 + \text{EtOH}$ $[\text{Pt}(\mu_2\text{-C}_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N})\text{L}_2]_2[\text{BF}_4]_2 + \text{RON}$ $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (dppf); $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bn}, \text{Bu}^i, \text{Ph}$	2 экв. KOH —	$[\text{Pt}\{(E)\text{-NH}=\text{C}(\text{OEt})\text{Et}\}_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ 	E -Конфигурация лиганда подтверждена с помощью РСА	146
$cis\text{-}[\text{Pt}\{\text{NCN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BPh}_4]_2 + \text{MeOH}$	—		Изучено влияние стерической затрудненности группы R спирта на скорость протекания реакции: при $\text{R} = \text{Bu}^i$ реакция не идет	102
$cis\text{-}[\text{Pt}\{\text{NCN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BPh}_4]_2 + \text{MeOH}$	—		Присоединение молекулы метанола по тройной связи одного из лигандов, декоординация другого и замыкание металлацикла	147, 148
$[\text{PtCl}_2(\text{RCN})_2] + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$	BuLi или NEt_3	$[\text{PtCl}_2\{\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_2\text{CH}_2\}_2]$	Проведение реакции в присутствии NEt_3 позволяет зафиксировать образование интермедиата $[\text{PtCl}_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\}_2]$. Действием dppf на комплексы были выделены Δ^2 -оксазолины	149, 150
$[\text{Pt}(\text{R}^1)(\text{NCR}^2)(\text{PPh}_3)_2]^+ + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{CF}_3; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$	Bu^nLi		Действием избытка Cl^- на комплекс $[\text{Pt}(\text{CF}_3)\{\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_2\text{CH}_2\}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ был выделен свободный Δ^2 -оксазолин	151, 152
$[\text{PtCl}_2(\text{NCR}^2)_2] + \text{HOCH}_2\text{C}^*(\text{H})(\text{Cl})\text{Me}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$	Bu^nLi	$[\text{PtCl}_2\{\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Me})\}_2]$	В Δ^2 -оксазолиновом лиганде сохраняется абсолютная конфигурация хирального атома углерода	153

Таблица 1 (продолжение).

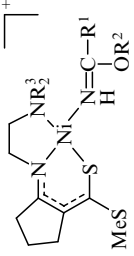
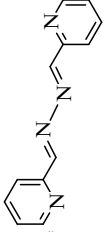
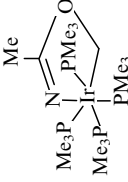
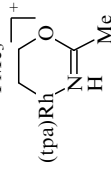
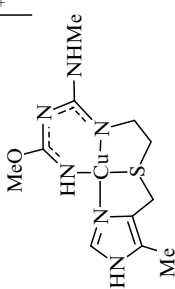
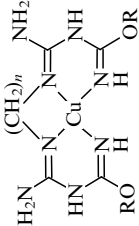
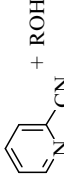
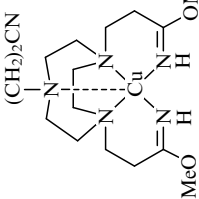
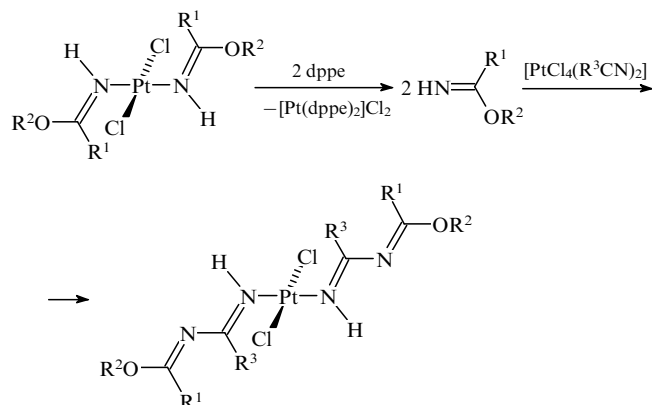
Исходные реагенты	Условия проведения реакции	Продукты реакции	Комментарии	Ссылки
$[\text{NiL}(\text{NCR}^1)](\text{ClO}_4) + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{L} - S, N, N'$ -тридентатный лиганд; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$	Кипячение в присутствии избытка R^1CN		Скорость реакции определяется стерическими свойствами радикалов R^1 и R^2 и может быть увеличена на 4 порядка при использовании каталитических количеств NaOR^2 . При использовании неосущенного спирта образуется $[\text{NiL}(\text{NH}_2\text{COR}^1)](\text{ClO}_4)$ вследствие гидролиза имидоатного лиганда	167, 168
$[\text{IrL}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2 + \text{RCN} + \text{EtOH}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Bn}; \text{L} =$ 	CH_2Cl_2 , комнатная температура, 30–40 сут	$[\text{Ir}\{(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{NOH})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2})\} \cdot \{\text{NH}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$		169
$[\text{IrMeCl}(\text{CO})\text{L}_2] + \text{NCCF}_6 + \text{MeOH}$ $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$	AgPF_6	$[\text{IrMeCl}(\text{CO})\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{F}_5\}\text{L}_2]^+$	Ag^+ используется для связывания иодида в AgI , реакция протекает через образование интермедиата $[\text{IrMeCl}(\text{MeOH})(\text{CO})\text{L}_2]^+$, взаимодействующего с нитрилом	170
$[\text{Cr}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHPh})(\text{NCMe})]^+ + \text{ROH}$ $\text{Cr}^* = \eta^5\text{-C}_3\text{Me}_5, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$	—	$[\text{Cr}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHPh})\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}\}]^+$	Образующаяся вначале смесь <i>E</i> - и <i>Z</i> -изомеров имидоатного лиганда ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) в присутствии соответствующего спирта переходит в <i>Z</i> -форму. Для Pr^iOH был выделен только <i>Z</i> -изомер. Имидоат $\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}$ был выделен из комплекса $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHPh})\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}\}]^+$ замещением на PPh_3	171
$[\text{Cr}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHPh})(\text{NCPh})][\text{SO}_3\text{CF}_3] + \text{PhCN} + \text{MeOH}$	Катализ, Na_2CO_3 , 70°C	Свободный $\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$		171
$[\text{Ir}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)_4]^{2+}$	Катализ Ru или PMe_3		В отсутствие катализатора реакция идет медленнее и подавляется при добавлении $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	172
$[\text{Rh}(\text{trp})\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}]^+ + \text{MeCN}$ $\text{trp} - N, N', N''$ -трис(2-пиридилметил)амин	NH_4PF_6		Реакция идет через образование интермедиата $[\text{Rh}(\text{trp})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{MeCN})]^{2+}$	173
$[\text{ReCl}_4(\text{MeCN})_2] + \text{ROH}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$	—	$[\text{ReCl}_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}\}_2]$	Имидоат был выделен из комплекса в свободном состоянии действием PPh_3	174
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+} + \text{MeCN} + \text{ROH}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$	УФ-облучение, катализ кластером Re	$\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}$		175
$\text{AuCl}_3 + \text{R}^1\text{CN} + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$	—	$[\text{R}^1\text{C}(\text{OR}^2)\text{NH}_2][\text{AuCl}_4]$	Комплекс $[\text{EtC}(\text{OEt})\text{NH}_2][\text{AuCl}_4]$ охарактеризован с помощью PCA	176

Таблица 1 (окончание).

Исходные реагенты	Условия проведения реакции	Продукты реакции	Комментарии	Ссылки
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 +$  $+ \text{MeOH}$	KOH, 60°C		Комплекс охарактеризован с помощью PCA	177
$\text{CuSO}_4 + \text{NCNC}(\text{NH}_2)_n\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{NCN} +$ $+ \text{ROH}$ $\text{R} = \text{Me, Et}; n = 2, 3$	Кипячение, 8–12 ч		—	178
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{KN}(\text{CN})_2 + \text{MeOH}$	Py	$[\text{Cu}(\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NC}(\text{OMe})=\text{NH})_2]$	Образуется продукт, изоэлектронный β-дикетонатным комплексам $[\text{M}(\text{acac})_2]$	179, 180
$[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+} + [\text{ONC}(\text{CN})_2]^- + \text{MeOH}$	—	Комплекс с хелатным лигандом $\text{N}(\text{O})(\text{C} \equiv \text{N})\text{C}(\text{OMe})=\text{NH}$	Соединение охарактеризовано с помощью PCA	181, 182
$\text{CuX}_2 +$  $+ \text{ROH}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, NCS, ClO}_4; \text{R} = \text{Me, Et, Bu}^n$	—	Комплексы с хелатированным пиридинкарбоксимидом $\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	Действием $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ на комплексы $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}_2]$ и $[\text{CuCl}_2 \cdot \{\text{NH}=\text{C}(\text{OR})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}]$ был выделен имидоат, который быстро гидролизуетс с образованием $\text{O}=\text{C}(\text{OR})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. В отсутствие соли металла 2-циано-пиридин и метанол не взаимодействуют. Аналогичные комплексы с имидоатами были получены исходя из солей $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$	183–185
$\text{CuX}_2 + \text{ArCH}=\text{NNHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN} + \text{EtOH}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, 0.5 SO}_4$	—	Комплекс с имидоатным лигандом $\text{ArCH}=\text{NNHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OEt})=\text{NH}$	Лиганд координирован тридентатно	186
$[\text{CuCl}(\text{NHR}^1\text{R}^2)]\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}[\text{Cl}] +$ $+ \text{NC}_5\text{H}_3\text{R}^3\text{R}^4 + \text{MeOH}$ $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Bn}, \text{R}^1-\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5;$ $\text{R}^3 = 2\text{-CN}; \text{R}^4 = \text{H}, 4\text{-CN}, 6\text{-CN}$	В присутствии солей Cu	Свободные $\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $2\cdot\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\}_2\cdot 4\cdot\text{NCC}_5\text{H}_3\text{N}$ и $2,6\cdot\{\text{NH}=\text{C}(\text{OMe})\}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	Соль меди катализирует образование имидоатов, реакционная способность спиртов уменьшается при возрастании стерической затрудненности амина	187
$\text{CuX}_2 + 1,4,7\text{-трис}-(\text{R})\text{-триазациклононан} + \text{MeOH}$ $\text{X} = \text{Cl, BF}_4; 1,4,7\text{-трис}-(\text{R})\text{-} \text{—} 1,4,7\text{-трис}(\text{циано-метил})\text{-}, 1,4,7\text{-трис}(2\text{-цианозтил})\text{-}, 1,4\text{-бис}(2\text{-циано-этил})\text{-}7\text{-метил}$	Кипячение	 (для $\text{X} = \text{BF}_4$ и $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{CN}$)	Метанолизу подвергаются только координированные к меди нитрильные группы макроцикла. При $\text{X} = \text{Cl}$ только одна нитрильная группа участвует в реакции с метанолом	188

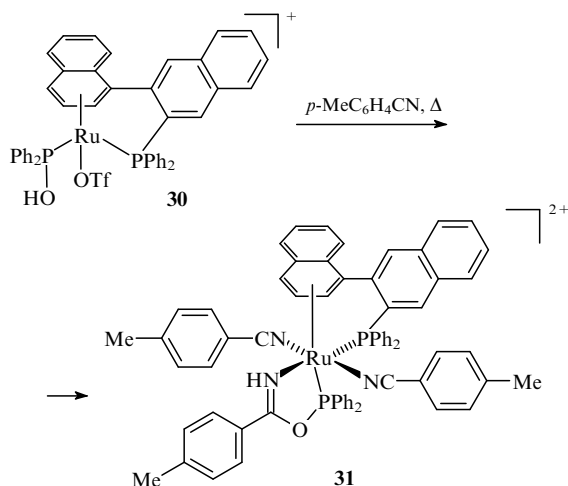
легко подвергающихся гидролизу в свободном состоянии. Имин может быть выделен декоординацией в безводных условиях и использован в последующих реакциях. Пример применения этой методологии приведен в работе,¹⁸⁹ где выделенные имидоаты участвуют в дальнейших реакциях с нитрилами в составе комплексов платины(IV) в неводных растворах.



Имидоаты являются лучшими лигандами, чем нитрилы и прочнее удерживаются во внутренней сфере металла, что в большинстве случаев исключает возможность каталитического процесса. Тем не менее известно несколько примеров каталитического алколиза нитрилов в присутствии комплексов Pd(II),⁹³ Re(III)¹⁷⁵ и Ir(III).¹⁷¹ К сожалению, полученных данных о каталитическом превращении RCN в имидоаты пока недостаточно для понимания общих закономерностей этого процесса.

VI. Реакции других HO-нуклеофилов

Из литературы известно лишь несколько примеров присоединения НОР-нуклеофилов к координированным нитрилам. Так, нагревание комплекса **30** с нитрилом *p*-MeC₆H₄CN в течение двух суток приводит к образованию соединения **31** с новым пятичленным циклом, формирующимся при нуклеофильной атаке координированного нитрила кислородом Р-ОН-группы.¹⁹⁰

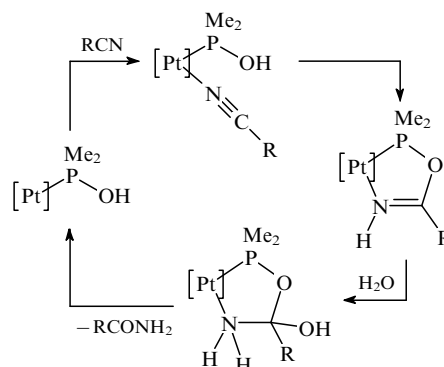


Otf = O₃SCF₃.

Структура соединения **31** была подтверждена данными элементного анализа, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F, ¹⁵N — ¹H COSY-спектроскопии и FAB-масс-спектрометрии.¹⁹⁰

Несколько наиболее эффективных систем каталитического гидролиза нитрилов до амидов основаны на

использовании фосфинитных комплексов платины [PtX(R₂PO...H...OPR₂)(PR₂OH)] (X = H, Hal; R = Alk, Ar).³² Предполагается что на начальном этапе происходит диссоциация комплекса с образованием катиона [Pt(R₂PO...H...OPR₂)(PR₂OH)]⁺ и последующей координацией нитрила.³² Гидролиз координированного нитрила включает стадию внутримолекулярной атаки RCN кислородом гидроксифосфина с образованием интермедиата, аналогичного описанному в работе¹⁹⁰.



Системы на основе комплексов [PtX(R₂PO...H...OPR₂).(PR₂OH)] позволяют эффективно превращать различные нитрилы в амиды, в том числе получать акриламид, имеющий важнейшее промышленное значение.^{32, 73}

Фосфинитные комплексы платины [PtH(R₂PO...H...OPR₂).(PR₂OH)] катализируют образование *N*-замещенных амидов из нитрилов и первичных (или вторичных) аминов. Реакция, как предполагают авторы работы¹⁹¹, может иметь механизм, подобный механизму гидролиза нитрилов с участием этих комплексов.

VII. Заключение

В работе обсуждены последние данные по реакциям присоединения нуклеофилов HO-типа к нитрилам. Отмечается, что для успешного проведения таких реакций в большинстве случаев требуется дополнительная электрофильная активация C≡N-группы. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что одним из наиболее эффективных способов активации нитрила является координация к металлоцентру. Поскольку нуклеофильное присоединение к нитрилам лежит в основе синтеза ряда соединений, имеющих промышленное значение, нахождение оптимальных условий проведения таких реакций является одной из важных задач препаративной химии.

Координация нитрилов приводит к значительному повышению электрофильности C≡N-группы, что заметно сказывается на их реакционной способности. Сравнительная оценка скорости гидролиза свободных и координированных нитрилов свидетельствует об увеличении константы реакций на 6–8 порядков в случае металл-промотируемого процесса. Найдено, что нитрилы в составе комплексов металлов в высоких степенях окисления способны присоединять нуклеофилы. Такие реакции не протекают с нитрилами в свободном состоянии даже в жестких условиях. В отдельных случаях удается выделить образующийся иминолиганд.

Металл не только увеличивает реакционную способность C≡N-группы, но и оказывает влияние на направление реакции нитрилов с HO-нуклеофилами. Так, металл-промотируемый гидролиз нитрилов, в отличие от гидролиза свободных RCN, в подавляющем большинстве случаев останавливается на стадии образования карбоксамидов без дальнейшего их превращения в карбоновые кислоты. Последнее обусловлено изменением соотношения констант скорости первой и второй

стадий гидролиза и стабилизацией продукта первой стадии (карбоксамиды) за счет координации. В присутствии комплексов металлов реакции нитрилов с НО-нуклеофилами протекают иначе, чем в их отсутствие (например, нитрилы гидролизуются в присутствии солей никеля и кобальта до солей амидиния и имидоилимидатов).

В реакциях присоединения НО-нуклеофилов к нитрилам металл часто играет роль стабилизатора образующегося продукта. Так, в ходе металл-промотируемых реакций НО-нуклеофилов с нитрилами в большинстве случаев образуются координированные иминосоединения, которые в свободном состоянии обычно неустойчивы или не существуют (например, продукты присоединения оксимонов и гидроксиамомных кислот по $C \equiv N$ -связи). Координация к металлоцентру обеспечивает их стабилизацию и позволяет выделять такие иминокомплексы в индивидуальном состоянии. Координация может также приводить к стабилизации продукта реакции в таутомерной форме, отличной от той, в которой соединение существует в свободном состоянии.

Возможность варьирования в широких пределах природы металла, степени его окисления и лигандного окружения позволяет использовать в реакциях присоединения к координированным нитрилам большое количество различающихся по силе нуклеофилов и получать широкий спектр продуктов. Например, в металл-промотируемой реакции нитрилов с оксимами при варьировании металла можно получить комплексы с имино- и имидоилимидиновыми лигандами, а также соли амидиния и свободные карбоксамиды. Кроме того, природа металла определяет стехиометрический или каталитический характер процесса. Следует отметить, что большинство известных на данный момент металл-промотируемых превращений нитрилов и НО-нуклеофилов приводит к образованию координированных иминов и требует стехиометрического присутствия металла. Выделение продукта превращения в свободном состоянии может быть осуществлено как дополнительный шаг синтеза.

К настоящему времени известны примеры каталитического превращения нитрилов (гидролиз и алкоголиз). Такие реакции представляют интерес для синтеза соединений имеющих промышленное и/или фармацевтическое значение. Часто интермедиаты в каталитических системах являются слишком лабильными для их препаративного выделения и изучения. Для того чтобы понять механизм таких реакций, применяют модельные системы. Моделями могут служить нитрильные комплексы кинетически инертных металлов (например, платины), реакции которых с нуклеофилами позволяют получать стабильные аналоги интермедиатов каталитических процессов. Изучение систем на основе кинетически инертных комплексов призвано способствовать разработке новых каталитических систем.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32140 и 03-03-32362) и Конкурсному центру фундаментального естествознания (грант PD03-1.3-28) за поддержку их исследований.

Литература

1. К.В.Вацууро, Г.Л.Мищенко. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
2. M.Fischer, R.Troschutz. *Synthesis*, 1603 (2003)
3. S.Caron, E.Vazquez. *Org. Process. Res. Dev.*, **5**, 587 (2001)
4. W.Thimann, D.Geffken. *Z. Naturforsch.*, **B**, **56**, 547 (2001)
5. U.Obst, P.Betschmann, C.Lerner, P.Seiler, F.Diederich, V.Gramlich, L.Weber, D.W.Banner, P.Schonholzer. *Helv. Chim. Acta*, **83**, 855 (2000)
6. S.Gaupp, F.Effenberger. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 1777 (1999)
7. В.Е.Шишкин, Е.В.Медников, О.В.Анищенко, Б.И.Но. *Журн. общ. химии*, **69**, 1748 (1999)
8. L.-H.Zhang, J.C.Chung, T.D.Costello, I.Valvis, P.Ma, S.Kauffman, R.Ward. *J. Org. Chem.*, **62**, 2466 (1997)
9. WO PCT 0071512; *Chem. Abstr.*, **134**, 29207 (2001)
10. Пат. 153728 США; *Chem. Abstr.*, **139**, 179891 (2003)
11. Е.Н.Зильберман. *Реакции нитрилов*. Химия, Москва, 1972
12. Е.Н.Зильберман. *Успехи химии*, **31**, 1309 (1962)
13. Е.Н.Зильберман. *Успехи химии*, **53**, 1548 (1984)
14. R.A.Walton. *Q. Rev., Chem. Soc.*, **19**, 126 (1965)
15. B.N.Storhoff, H.C.Lewis. *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 1 (1977)
16. Ю.Н.Кукушкин. *Коорд. химия*, **7**, 323 (1981)
17. R.A.Michelin, M.Mozzon, R.Bertani. *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 299 (1996)
18. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002)
19. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1 (2005)
20. Ю.Н.Кукушкин. В кн. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987. С. 145
21. A.G.Sharpe. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Academic Press, London, 1976
22. R.W.Hay. In *Reactions of Coordinated Ligands. Vol. 2*. (Ed. P.S.Braterman). Plenum, New York, 1989. P. 280
23. E.C.Constable. In *Metals and Ligand Reactivity. An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*. VCH, Weinheim, 1995. P. 65
24. H.Endres. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 261
25. N.M.Brunkan, D.M.Brestensky, W.D.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3627 (2004)
26. H.Takaya, K.Yoshida, K.Isozaki, H.Terai, S.I.Murahashi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3302 (2003)
27. S.I.Murahashi, H.Takaya, T.Naota. *Pure Appl. Chem.*, **74**, 19 (2002)
28. S.I.Murahashi, T.Naota, H.Taki, M.Mizuno, H.Takaya, S.Komiya, Y.Mizuho, N.Oyasato, M.Hiraoka, M.Hirano, A.Fukuoka. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12436 (1995)
29. Z.N.da Rocha, G.Chiericato Jr., E.Tfouni. *Adv. Chem. Ser.*, **253**, 297 (1997)
30. J.Eglin. *Comments Inorg. Chem.*, **23**, 23 (2002)
31. Ю.Н.Кукушкин. *Коорд. химия*, **24**, 185 (1998)
32. A.W.Parkins. *Platinum Met. Rev.*, **40**, 169 (1996)
33. A.J.Boone, C.H.Chang, S.N.Greene, T.Herz, N.G.J.Richards. *Coord. Chem. Rev.*, **238**, 291 (2003)
34. L.Martinkova, V.Kren. *Biocatal. Biotransfor.*, **20**, 73 (2002)
35. K.A.Powell, S.W.Ramer, S.B.del Cardayre, W.P.C.Stemmer, M.B.Tobin, P.F.Longchamp, G.W.Huisman. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3948 (2001)
36. D.Fournand, A.Arnaud. *J. Appl. Microbiol.*, **91**, 381 (2001)
37. I.Endo, M.Nojiri, M.Tsujimura, M.Nakasako, S.Nagashima, M.Yohda, M.Odaka. *J. Inorg. Biochem.*, **83**, 247 (2001)
38. M.Kobayashi, S.Shimizu. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **4**, 95 (2000)
39. I.Artaud, S.Chatel, A.S.Chauvin, D.Bonnet, M.A.Kopf, P.Leduc. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 577 (1999)
40. A.Claiborne, J.I.Yeh, T.C.Mallett, J.Luba, E.J.Crane, V.Charrier, D.Parsonage. *Biochemistry*, **38**, 15407 (1999)
41. D.Bianchi, A.Bosetti, E.Battistel. *Chim. Ind. (Milan)*, **81**, 1305 (1999)
42. C.Ramakrishna, H.Dave, M.J.Ravindranathan. *J. Sci. Ind. Res.*, **58**, 925 (1999)
43. S.Shimizu. *Bitamin*, **73**, 713 (1999)
44. I.Endo, M.Odaka, M.Yohda. *Trends Biotechnol.*, **17**, 244 (1999)
45. A.J.Boone, M.G.Cory, M.J.Scott, M.C.Zerner, N.G.J.Richards. *Inorg. Chem.*, **40**, 1837 (2001)
46. P.K.Mascharak. *Coord. Chem. Rev.*, **225**, 201 (2002)
47. T.C.Harrop, P.K.Mascharak. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 253 (2004)
48. J.A.Kovacs. *Chem. Rev.*, **104**, 825 (2004)
49. М.Л.Кузнецов. *Успехи химии*, **71**, 307 (2002)
50. В.Г.Граник. *Успехи химии*, **52**, 377 (1983)
51. И.Д.Гриднев, Н.А.Гриднева. *Успехи химии*, **64**, 1091 (1995)
52. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Успехи химии*, **63**, 847 (1994)

53. J.Chin. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 145 (1991)
54. T.Ghaffar, A.W.Parkins. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **160**, 249 (2000)
55. D.A.Buckingham, P.Morris, A.M.Sargeson, A.Zanella. *Inorg. Chem.*, **16**, 1910 (1977)
56. D.A.Buckingham, B.M.Foxman, A.M.Sargeson, A.Zanella. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8246 (1972)
57. K.B.Nolan, R.W.Hay. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 914 (1974)
58. J.H.Kim, J.Britten, J.Chin. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3618 (1993)
59. J.Chin, J.H.Kim. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 523 (1990)
60. R.J.Balahura, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **20**, 4159 (1981)
61. R.J.Balahura, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **18**, 937 (1979)
62. R.J.Balahura, W.L.Purcell. *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L383 (1978)
63. R.Breslow, R.Fairweather, J.Keana. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2135 (1967)
64. R.Breslow, M.Schmir. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4960 (1971)
65. D.M.Tellers, J.C.M.Ritter, R.G.Bergman. *Inorg. Chem.*, **38**, 4810 (1999)
66. Z.N.da Rocha, K.Q.Ferreira, M.Silva, E.Cristina de Oliveira, G.Chiericato Jr., E.Tfouni. *Inorg. Chem.*, **40**, 5385 (2001)
67. A.W.Zanella, P.C.Ford. *Inorg. Chem.*, **14**, 42 (1975)
68. A.W.Zanella, P.C.Ford. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 795 (1974)
69. D.P.Fairlie, W.G.Jackson, B.W.Skelton, H.Wen, A.H.White, W.A.Wickramasinghe, T.C.Woon, H.Taube. *Inorg. Chem.*, **36**, 1020 (1997)
70. D.Pinnell, G.B.Wright, R.B.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6104 (1972)
71. A.Erxleben, I.Mutikainen, B.Lippert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3667 (1994)
72. T.Ghaffar, A.W.Parkins. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8657 (1995)
73. WO PCT 9630379; *Chem. Abstr.*, **125**, 332256 (1996)
74. M.N.Kopylovich, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **41**, 4798 (2002)
75. S.Komiyama, S.Suzuki, K.Watanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1440 (1971)
76. K.Watanabe, K.Murayama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1948 (1974)
77. L.Heinrich, A.Mary-Verla, Y.Li, J.Vaissermann, J.C.Chottard. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2203 (2001)
78. L.Heinrich, Y.Li, J.Vaissermann, J.C.Chottard. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1407 (2001)
79. B.F.Plummer, M.Menendez, M.Songster. *J. Org. Chem.*, **54**, 718 (1989)
80. G.Travagli. *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 673 (1957)
81. S.I.Murahashi, H.Takaya. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 225 (2000)
82. T.Naota, Y.Shichijo, S.I.Murahashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1359 (1994)
83. S.I.Murahashi, S.Sasao, E.Saito, T.Naota. *Tetrahedron*, **49**, 8805 (1993)
84. S.I.Murahashi, S.Sasao, E.Saito, T.Naota. *J. Org. Chem.*, **57**, 2521 (1992)
85. M.C.K.-B.Djoman, A.N.Ajjou. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4845 (2000)
86. C.S.Chin, S.Y.Kim, K.-S.Joo, G.Won, D.Chong. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 535 (1999)
87. Пат. 3673250 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 100855 (1972)
88. Пат. 3821300 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 170207 (1974)
89. Пат. 3980661 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 158803 (1976)
90. Пат. 3670021 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 100857 (1972)
91. N.V.Kaminskaia, N.M.Kostic. *Precious Met.*, **21**, 153 (1997); *Chem. Abstr.*, **130**, 324824 (1999)
92. N.V.Kaminskaia, N.M.Kostic. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3677 (1996)
93. N.V.Kaminskaia, I.A.Guzei, N.M.Kostic. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3879 (1998)
94. G.Villain, G.Constant, A.Gaset, P.Kalck. *J. Mol. Catal.*, **7**, 355 (1980)
95. G.Villain, A.Gaset, P.Kalck. *J. Mol. Catal.*, **12**, 103 (1981)
96. G.Villain, P.Kalck, A.Gaset. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2901 (1980)
97. Пат. 2419929 Франция; *Chem. Abstr.*, **93**, 45991 (1980)
98. C.J.McKenzie, R.Robson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 112 (1988)
99. M.Louey, C.J.McKenzie, R.Robson. *Inorg. Chim. Acta*, **111**, 107 (1986)
100. M.A.Bennett, T.Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1750 (1978)
101. D.P.Arnold, M.A.Bennett. *J. Organomet. Chem.*, **199**, 119 (1980)
102. R.Ros, J.Renaud, R.Roulet. *J. Organomet. Chem.*, **104**, 271 (1976)
103. C.M.Jensen, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 723 (1986)
104. T.Yoshida, T.Matsuda, T.Okano, T.Kitani, S.Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2027 (1979)
105. A.Shibata, T.Yamaguchi, T.Ito. *Inorg. Chim. Acta*, **265**, 197 (1997)
106. T.Yamaguchi, H.Adachi, Y.Sasaki, T.Ito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3116 (1994)
107. K.Hiraki, Y.Kinoshita, J.Kinoshita-Kawashima, H.Kawano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 291 (1996)
108. F.D.Rochon, P.C.Kong, R.Melanson. *Inorg. Chem.*, **29**, 2708 (1990)
109. N.A.Bokach, T.B.Pakhomova, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **42**, 7560 (2003)
110. H.C.Brown, Ch.R.Wetzel. *J. Org. Chem.*, **30**, 3724 (1965)
111. Е.В.Кабачки, В.В.Ильин, А.В.Игнатенко, В.А.Пономаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1863 (1992)
112. T.-L. Ho, Ch.M.Wong. *J. Org. Chem.*, **38**, 2241 (1973)
113. Ю.Д.Смирнов, А.П.Томилов. *Журн. орг. химии*, **30**, 79 (1994)
114. M.O.Glocker, P.B.Shrestha-Davadi, J.Kuechler-Krischun, J.Hofmann, H.Fischer, J.C.Jochims. *Chem. Ber.*, **126**, 1859 (1993)
115. P.B.Shrestha-Dawadi, M.G.Hitzler, M.Lutz, J.C.Jochims. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.*, **338**, 460 (1996)
116. L.Caglioti, B.Galli, F.Gasparrini, G.Natile. In *Congresso Interdivisionale della Societa Chimica Italiana. Atti*, San Benedetto del Tronto, 1990. P. 521
117. V.Yu.Kukushkin, T.B.Pakhomova, Yu.N.Kukushkin, R.Herrmann, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **37**, 6511 (1998)
118. V.Yu.Kukushkin, T.B.Pakhomova, N.A.Bokach, G.Wagner, M.L.Kuznetov, M.Galanski, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **39**, 216 (2000)
119. M.L.Kuznetsov, N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin, T.Pakkanen, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4683 (2000)
120. G.Wagner, A.J.L.Pombeiro, N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4083 (1999)
121. J.Grigg, D.Collison, C.D.Garner, M.Helliwell, P.A.Tasker, J.M.Thorpe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1807 (1993)
122. V.Zerbib, F.Robert, P.Gouzerh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2179 (1994)
123. V.Yu.Kukushkin, I.V.Ilichev, G.Wagner, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3047 (1999)
124. V.Yu.Kukushkin, I.V.Ilichev, M.A.Zhdanova, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1567 (2000)
125. V.V.Pavlishchuk, S.V.Kolotilov, A.W.Addison, M.J.Prushan, R.J.Butcher, L.K.Thompson. *Inorg. Chem.*, **38**, 1759 (1999)
126. V.V.Pavlishchuk, S.V.Kolotilov, A.W.Addison, M.J.Prushan, R.J.Butcher, L.K.Thompson. *Chem. Commun.*, 468 (2002)
127. Д.А.Гарновский, А.Ж.Л.Помбейро, В.Ю. Кукушкин. В кн. *Полимерные системы и активация малых молекул. (Тез. докл. IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Кластеры-2004))*. Иваново, 2004. С. 87
128. C.M.P.Ferreira, M.F.C.G. da Silva, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin, R.A.Michelin. *Inorg. Chem.*, **40**, 1134 (2001)
129. D.A.Garnovskii, M.F.C.G.da Silva, T.B.Pakhomova, G.Wagner, M.T.Duarte, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **300**, 499 (2000)
130. K.V.Luzyanin, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, J.T.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Dalton Trans.*, 2728 (2004)
131. A.V.Makarycheva-Mikhailova, N.A.Bokach, M.Haukka, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **356**, 382 (2003)
132. N.A.Bokach, M.Haukka, A.J.L.Pombeiro, S.N.Morozkina, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **336**, 95 (2002)
133. A.V.Makarycheva-Mikhailova, M.Haukka, N.A.Bokach, D.A.Garnovskii, M.Galanski, B.K.Keppler, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *New J. Chem.*, **26**, 1085 (2002)
134. D.A.Garnovskii, A.J.L.Pombeiro, M.Haukka, P.Sobota, V.Yu.Kukushkin. *Dalton Trans.*, 1097 (2004)
135. Пат. 102618 Португалия (2001)

136. M.N.Kopylovich, V.Yu.Kukushkin, M.F.C.G.da Silva, M.Haukka, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1569 (2001)
137. M.N.Kopylovich, A.J.L.Pombeiro, A.Fischer, L.Kloo, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chem.*, **42**, 7239 (2003)
138. K.Weighardt, W.Holzbach, E.Hoffer, J.Weiss. *Chem. Ber.*, **114**, 2700 (1981)
139. A.C.McDonell, S.G.Vasudevan, M.J.O'Connor, A.G.Wedd. *Aust. J. Chem.*, **38**, 1017 (1985)
140. G.Wagner, A.J.L.Pombeiro, Yu.N.Kukushkin, T.B.Pakhomova, A.D.Ryabov, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **292**, 272 (1999)
141. K.V.Luzyanin, V.Yu.Kukushkin, M.L.Kuznetsov, D.A.Garnovskii, M.Haukka, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **41**, 2981 (2002)
142. T.G.Appleton, M.H.Chisholm, H.C.Clark, L.E.Manzer. *Inorg. Chem.*, **11**, 1786 (1972)
143. J.M.Casas, M.H.Chisholm, M.V.Sicilia, W.E.Streib. *Polyhedron*, **10**, 1573 (1991)
144. A.M.Gonzalez, R.Cini, F.P.Intini, C.Pacifico, G.Natile. *Inorg. Chem.*, **41**, 470 (2002)
145. R.Cini, P.A.Caputo, F.P.Intini, G.Natile. *Inorg. Chem.*, **34**, 1130 (1995)
146. P.D.Prenzler, D.C.R.Hockless, G.A.Heath. *Inorg. Chem.*, **36**, 5845 (1997)
147. M.F.C.G. da Silva, C.M.P.Ferreira, E.M.P.R.P.Branco, J.J.R.F. da Silva, A.J.L.Pombeiro, R.A.Michelin, U.Belluco, R.Bertani, M.Mozzon, G.Bombieri, F.Benetollo, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **265**, 267 (1997)
148. C.M.P.Ferreira. Ph.D. Thesis, Instituto Superior Técnico, Lisbon, 2001
149. R.A.Michelin, R.Bertani, M.Mozzon, G.Bombieri, F.Benetollo, R.J.Angelici. *Organometallics*, **10**, 1751 (1991)
150. R.A.Michelin, R.Bertani, M.Mozzon, G.Bombieri, F.Benetollo, R.J.Angelici. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 959 (1993)
151. R.A.Michelin, M.Mozzon, P.Berin, R.Bertani, F.Benetollo, G.Bombieri, R.J.Angelici. *Organometallics*, **13**, 1341 (1994)
152. L.Campardo, M.Gobbo, R.Rocchi, R.Bertani, M.Mozzon, R.A.Michelin. *Inorg. Chim. Acta*, **245**, 269 (1996)
153. U.Belucco, R.Bertani, F.Meneghetti, R.A.Michelin, M.Mozzon, G.Bandoli, A.Dolmella. *Inorg. Chim. Acta*, **300**, 912 (2000)
154. R.A.Michelin, U.Belluco, M.Mozzon, P.Berin, R.Bertani, F.Benetollo, G.Bombieri, R.J.Angelici. *Inorg. Chim. Acta*, **220**, 21 (1994)
155. H.C.Clark, L.E.Manzer. *Inorg. Chem.*, **11**, 2749 (1972)
156. L.E.Manzer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1535 (1974)
157. N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin, M.L.Kuznetsov, D.A.Garnovskii, G.Natile, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **41**, 2041 (2002)
158. R.Ros, R.A.Michelin, T.Boschi, R.Roulet. *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 43 (1979)
159. R.Bertani, M.Gotti, R.A.Michelin, M.Mozzon, G.Bandoli, R.J.Angelici. *Organometallics*, **15**, 1236 (1996)
160. M.Hvastijova, J.Kozisek, J.Kohout, L.Jager. *J. Coord. Chem.*, **36**, 195 (1995)
161. P.Segl'a, M.Palicova. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 1843 (1999)
162. X.-H.Bu, M.Du, K.Tanaka, M.Shionoya, M.Shiro. *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, 150 (2001)
163. J.Ruiz, N.Cutillas, V.Rodriguez, J.Sampedro, G.Lopez, P.A.Chaloner, P.B.Hitchcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2939 (1999)
164. J.Ruiz, V.Rodriguez, G.Lopez, J.Casabo, E.Molins, C.Miravittles. *Organometallics*, **18**, 1177 (1999)
165. M.Wada, T.Shimohigashi. *Inorg. Chem.*, **15**, 954 (1976)
166. M.Hvastijova, J.Kozisek, J.Kohout, J.G.Diaz. *Inorg. Chim. Acta*, **236**, 163 (1995)
167. P.Paul, K.Nag. *Inorg. Chem.*, **26**, 1586 (1987)
168. P.Paul, K.Nag. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2373 (1988)
169. M.Ghedini, M.Longeri, F.Neve, A.M.Manotti Lanfredi, A.Tiripicchio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1217 (1989)
170. H.C.Clark, L.E.Manzer. *J. Organomet. Chem.*, **47**, C17 (1973)
171. C.S.Chin, D.Chong, B.Lee, H.Jeong, G.Won, Y.Do, Y.J.Park. *Organometallics*, **19**, 638 (2000)
172. D.L.Thorn, J.C.Calabrese. *J. Organomet. Chem.*, **272**, 283 (1984)
173. B.de Bruin, M.J.Boerakker, R.de Gelder, J.M.M.Smits, A.W.Gal. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 219 (1999)
174. G.Rouschias, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc. A*, 489 (1968)
175. H.D.Selby, Zh.Zheng. In *The 226th ACS National Meeting. Pt. 1*. New York, 2003. 023-INOR
176. R.A.Potts, D.L.Gaj, W.F.Schneider, N.S.Dean, J.W.Kampf, J.P.Oliver. *Polyhedron*, **10**, 1631 (1991)
177. A.M.Bianucci, F.Demartin, M.Manassero, N.Masciocchi, M.L.Ganadu, L.Naldini, A.Panzanelli. *Inorg. Chim. Acta*, **182**, 197 (1991)
178. A.J.Blake, P.Hubberstey, U.Suksangpanya, C.L.Wilson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3873 (2000)
179. R.Boca, M.Hvastijova, J.Kozisek, M.Valko. *Inorg. Chem.*, **35**, 4794 (1996)
180. R.Boca, M.Hvastijova, J.Kozisek. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1921 (1995)
181. M.Dunaj-Jurco, D.Miklos, I.Potocnak, L.Jager. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **54**, 1763 (1998)
182. M.Dunaj-Jurco, I.Potocnak, D.Miklos, R.Klement. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **64**, 600 (1999)
183. P.Byers, M.G.B.Drew, M.J.Hudson, N.S.Isaacs, A.Upadhaya, C.Madic. *Polyhedron*, **13**, 345 (1994)
184. M.Jamnický, P.Segl'a, M.Koman. *Polyhedron*, **14**, 1837 (1995)
185. P.F.B.Barnard. *J. Chem. Soc. A*, 2140 (1969)
186. R.M.El-Shazely, A.M.Shallaby, M.M.Mostafa. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **20**, 283 (1990)
187. K.-I.Watanabe, K.Kidokoro. *Chem. Lett.*, 67 (1975)
188. L.Tei, A.J.Blake, V.Lippolis, C.Wilson, M.Schroeder. *Dalton Trans.*, 304 (2003)
189. N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **42**, 3602 (2003)
190. T.J.Geldbach, D.Drago, P.S.Pregosin. *J. Organomet. Chem.*, **643**, 214 (2002)
191. Ch.J.Cobley, M.van den Heuvel, A.Abbadi, J.G.de Vries. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2467 (2000)

THE ADDITION OF HO-NUCLEOPHILES TO FREE AND COORDINATED NITRILES

N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin

Department of Chemistry, St.Petersburg State University

26, Universitetskoy prosp., Petrodvorets, 198504 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428-6939

Published data on the addition of HO-nucleophiles (water, oximes, hydroxylamines, hydroxamic acid, alcohols) to nitriles are described systematically. The key methods for activation of the C≡N bond towards nucleophilic addition are discussed. The attention is focused on the activation of nitriles through coordination to metal centres.

Bibliography — 191 references.

Received 7th June 2004