

EDN: PDVGYC

УДК 546.922, 542.06

## Bis-((diphenyl)phosphino)phenyl(2,1,3-benzothiadiazole-4-ethyl) Platinum as a Transmethylating Reagent Relation to Complex Halides of Transition Metal

Darya S. Volkova\*,  
Oleg S. Chudin, Anastasia A. Patrusheva,  
Timur Y. Ivanenko and Victor V. Verpekin  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
FRC “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.10.2023, received in revised form 16.04.2024, accepted 09.05.2024

**Abstract.** The reactions of the new pincer complex bis((diphenyl)phosphino)phenyl platinum [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Pt-C≡C-(4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S) (1) containing (2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)-alkynyl ligand with transition metal substrates Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br), Pt(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> and CuCl were studied. The interactions of 1 with halogen-containing complexes were found to proceed through transmetalation – the transfer of the alkynyl ligand from the platinum atom of the pincer complex to the metal atom of the second reagent. The reaction of 1 with copper (I) chloride is reversible. The complexes obtained were characterized by IR- and NMR-spectroscopy.

**Keywords:** platinum, pincer complexes, alkynyl ligands, benzothiadiazole, transmetalation.

**Acknowledgment.** The study was conducted within the framework of the budget project 121031500209–6 Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Volkova D. S., Chudin O. S., Patrusheva A. A., Ivanenko T. Y., Verpekin V. V. Bis-((diphenyl)phosphino)phenyl(2,1,3-benzothiadiazole-4-ethyl)platinum as a transmethylating reagent relation to complex halides of transition metal. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(2), 249–256. EDN: PDVGYC



# Бис-{(дифенил)фосфинокси)фенил} (2,1,3-бензотиадиазол-4-этинил)платина как трансметаллирующий реагент по отношению к комплексным галогенидам переходных металлов

Д. С. Волкова, О. С. Чудин, А. А. Патрушева,  
Т. Ю. Иваненко, В. В. Верпекин  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Российская Федерация, Красноярск

**Аннотация.** Изучены реакции нового пинцерного комплекса бис((дифенил)фосфинокси)фенил платины  $[C_6H_5-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C\equiv C-(4-C_6H_4N_2S)$  (1), содержащего (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-алкинильный лиганд, с соединениями  $Pd(CH_3CN)_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ),  $Pt(dmsO)_2Cl_2$ ,  $Pd_2(dba)_3$  и  $CuCl$ . Установлено, что при взаимодействии 1 с галогенсодержащими комплексами происходит трансметаллирование – перенос алкинильного лиганда с атома платины пинцерного комплекса на атом металла вводимого реагента. При этом реакция 1 с хлоридом меди (I) протекает обратимо. Полученные комплексы охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** платина, пинцерные комплексы, алкинильные лиганды, бензотиадиазол, трансметаллирование.

Благодарности: Исследование проводилось в рамках бюджетного проекта 121031500209–6 Института химии и химической технологии СО РАН.

Цитирование: Волкова Д. С., Чудин О. С., Патрушева А. А., Иваненко Т. Ю., Верпекин В. В. Бис-{(дифенил)фосфинокси)фенил}(2,1,3-бензотиадиазол-4-этинил)платина как трансметаллирующий реагент по отношению к комплексным галогенидам переходных металлов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 249–256. EDN: PDVGYC

## Введение

Поиск путей получения новых комплексов заданного состава и строения является важным направлением развития координационной химии [1], так как позволяет получать активные катализаторы для проведения селективных химических реакций [2] и прекурсоры для новых материалов с требуемыми физико-химическими свойствами [3]. В этом контексте, пинцерные и  $\sigma$ -алкинильные лиганды представляют большой интерес благодаря их относительно простому синтезу и легкости стерических и электронных преобразований [4, 5]. Комплексы переходных металлов, содержащие эти лиганды, демонстрируют высокую каталитическую активность [6–10] и уникальные физико-химические и супрамолекулярные свойства [11]. Благодаря наличию тройной связи углерод-углерод ацетиленидные комплексы металлов способны координировать дополнительные координационно-ненасыщенные металлофрагменты с образо-

ванием полиядерных соединений [12–14]. Таким образом, было получено большое количество гетерометаллических комплексов и кластеров, электронные свойства которых являются отдельным объектом широкого изучения. В качестве примера можно привести кластеры  $[(\mu\text{-dppf})\text{Au}_2\{\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}(\text{=CH}_2)\text{Me}\}_2\text{M}]\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{X} = \text{PF}_6$ ;  $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{X} = \text{OTf}$ ) [15].

В предыдущей работе мы сообщали о синтезе нового комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$  (**1**) ( $\text{POCOP}^{\text{Ph}} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OPh}_2)_2$ ), содержащего одновременно пинцерный бис((дифенил)фосфинокси)фенильный и  $\sigma$ -этинил-2,3,1-бензотиадиазольный лиганды, по реакции  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtCl}$  с  $\text{H-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$  [16]. Наличие бензотиадиазольного фрагмента в комплексе **1** обеспечивает возможность дополнительной координации различных металлсодержащих фрагментов через донорные атомы азота [17–19]. Однако, взаимодействие соединений, содержащих пинцерный POCOP-типа и терминальный  $\sigma$ -алкинильный лиганды, с комплексами металлов ранее не изучалось, поэтому целью работы было изучение взаимодействия  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$  (**1**) с  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ),  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и  $\text{CuCl}$ .

### Экспериментальная часть

Все операции проводили в атмосфере аргона. Дихлорметан осушали над  $\text{CaH}_2$ , перегоняли и хранили под аргоном. Ход реакций отслеживали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках со слоем силикагеля (Sigma-Aldrich). Для хроматографии использовали нейтральный силикагель (Silica 60, 0,063–0,200 mm, Merck).  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  синтезировали по известным методикам [20, 21].

Физико-химические характеристики получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Спектры ИК записаны на спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в таблетках  $\text{KBr}$  в диапазоне длин волн от 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были получены с использованием Фурье-спектрометра ЯМР AVANCEIII 600 (Bruker, Германия).

**Общая методика проведения реакций  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$  (**1**) с  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ .**

В раствор комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$  (**1**) (20 мг, 0,024 ммоль) в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли соответствующий комплекс (0,026 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 5 мин ( $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Br}_2$ ), 150 мин ( $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ ) и 3 суток ( $\text{CuCl}$ ). Выпавшие осадки этинированных палладиевых и платиновых субстратов отфильтровывали на стеклянном фильтре, далее фильтрат пропускали через слой силикагеля ( $L = 5$  мм,  $d = 20$  мм), элюировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и упаривали досуха под вакуумом. Полученный остаток снова растворяли в минимальном объеме  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и осторожно прибавляли двукратный объем петролейного эфира. После выдерживания смеси в течение 10 ч, образовавшиеся белые мелкие кристаллы  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtCl}$  или  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtBr}$  отделяли декантацией от маточного раствора, промывали петролейным эфиром (2×2 мл) и высушивали в вакууме в течение 4 часов.

$(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtCl}$  – бесцветные мелкие кристаллы. Выход 99 % (16,9 мг, 0,023 ммоль).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.77 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H,  $H^{3,5}$  of  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.09 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H,  $H^4$  of  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.54–7.50 (m, 12H,  $H_{\text{meta}}$  and  $H_{\text{para}}$  of P-Ph), 8.02 (m, 8H,  $H_{\text{orto}}$  of P-Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 106.8 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz,  $\text{C}^{3,5}$  of  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 121.9 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{C}^2$ -Pt); 127.7 (s,  $\text{C}^4$  of  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 128.9 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}$  of P-Ph), 131.9

(t,  $^2J_{PC} = 8.1$  Hz,  $C_{ortho}$  of P-Ph), 132.1 (s,  $C_{para}$  of P-Ph), 133.7 (t,  $J_{PC} = 31.9$  Hz,  $C_{ipso}$  of P-Ph), 163.1 (t,  $^2J_{PC} = 7.5$ ,  $C^{2,6}$  of  $C_6H_3$ ).  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ ): 133.7 (s,  $J_{PtP} = 3215$  Hz).

( $POCOP^{Ph}$ )PtBr – бесцветные мелкие кристаллы. Выход 99 % (17,8 мг, 0,023 ммоль).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 6.79 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H,  $H^{3,5}$  of  $C_6H_3$ ), 7.12 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H,  $H^4$  of  $C_6H_3$ ), 7.55–7.49 (m, 12H,  $H_{meta}$  and  $H_{para}$  of P-Ph), 8.03 (m, 8H,  $H_{ortho}$  of P-Ph).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 106.8 (t,  $^3J_{PC} = 6.6$  Hz,  $C^{3,5}$  of  $C_6H_3$ ), 127.7 (s,  $C^4$  of  $C_6H_3$ ), 128.8 (t,  $^3J_{PC} = 6.0$  Hz,  $C_{meta}$  of P-Ph), 132.1 (s,  $C_{para}$  of P-Ph), 132.1 (t,  $^2J_{PC} = 7.8$  Hz,  $C_{ortho}$  of P-Ph), 133.5 (t,  $J_{PC} = 31.9$  Hz,  $C_{ipso}$  of P-Ph), 162.9 (t,  $^2J_{PC} = 7.7$  Hz,  $C^{2,6}$  of  $C_6H_3$ ).  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ ): 134.8 (s,  $J_{PtP} = 3176$  Hz).

### Обсуждение результатов

Наличие в ранее синтезированном комплексе ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) (**1**) тройной связи C≡C, а также донорных атомов азота в бензотиадиазолильном фрагменте ацетиленидного лиганда должно обеспечивать способность молекулы **1** координировать различные металлофрагменты с образованием полиядерных соединений. Атомы металлов координационно-насыщенных соединений могут селективно присоединяться к одному или к обоим активным центрам комплекса **1**. Однако, оказалось, что реакции **1** с комплексами, содержащими связи металл-галоген, приводят к иному результату, трансметаллированию – переносу алкинильного лиганда с атома платины пинцерного комплекса на атом металла галогенидного субстрата.

Реакция комплекса ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) (**1**) с бис(ацетонитрил)дихлоридом палладия  $Pd(NCCH_3)_2Cl_2$  протекает за 5 минут, в течение которых наблюдается обесцвечивание желтого раствора и выпадение красного осадка. Анализ продуктов после разделения реакционной смеси показал, что в ходе реакции происходит перенос  $\sigma$ -2,3,1-бензотиадиазол-4-этинильного лиганда к атому палладия (трансметаллирование) и перенос атома хлора к пинцерному платиновому атому. Ацетиленидный комплекс палладия и пинцерный хлорид платины ( $POCOP^{Ph}$ )PtCl образуются с количественным выходом. Взаимодействие бис(диметилсульфоксид)платина дихлорида с **1** протекает аналогичным образом, но в течение 2,5 часов. Реакция **1** с  $Pd(NCCH_3)_2Br_2$  также проходит по пути трансметаллирования с образованием ранее неизвестного комплекса ( $POCOP^{Ph}$ )PtBr с выходом 99 % (рис. 1).

В аналогичных условиях была проведена реакция ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) с трис(дибензилиденацетон)дипалладием(0)  $Pd_2(dba)_3$ . Однако взаимодействия не наблюдалось.

Взаимодействие ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) с хлоридом меди (I) происходит через трансметаллирование: образование ( $POCOP^{Ph}$ )PtCl происходит в течение 3 суток. Ацетиленид меди является координационным полимером кирпично-красного цвета, практически

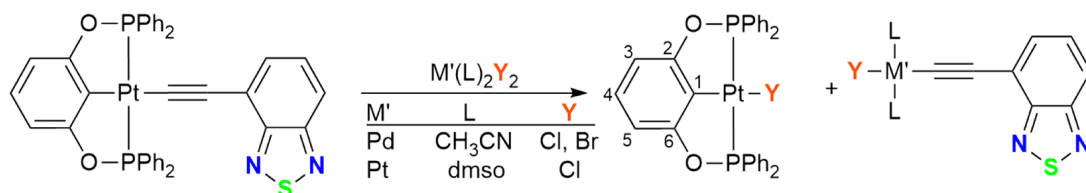


Рис. 1. Взаимодействие ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) с  $Pd(NCCH_3)_2Cl_2$ ,  $Pd(NCCH_3)_2Br_2$ ,  $Pt(dmsO)_2Cl_2$

Fig. 1. Interaction ( $POCOP^{Ph}$ )Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$ ) with  $Pd(NCCH_3)_2Cl_2$ ,  $Pd(NCCH_3)_2Br_2$ ,  $Pt(dmsO)_2Cl_2$

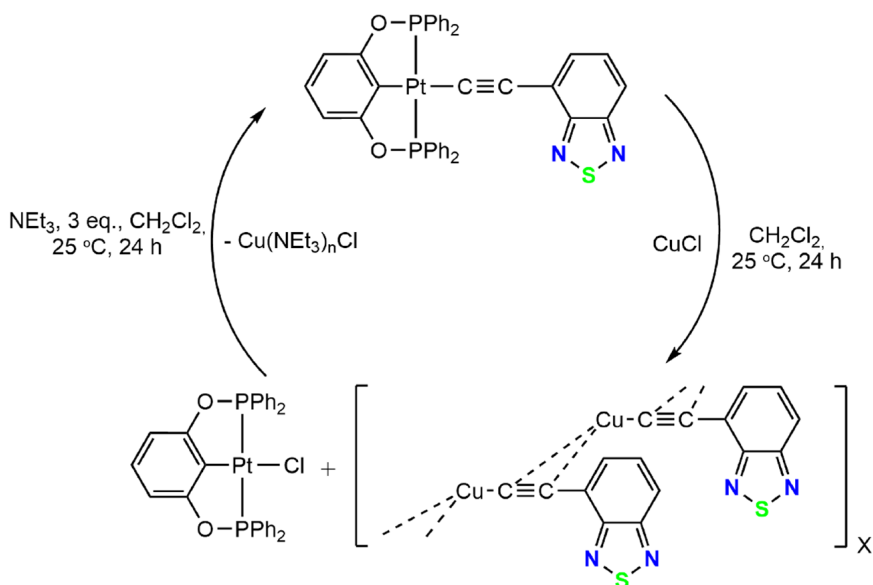


Рис. 2. Взаимодействие  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  с  $\text{CuCl}$ , а также в присутствии  $\text{NEt}_3$

Fig. 2. Interaction  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  with  $\text{CuCl}$ , and additionally in presence of  $\text{NEt}_3$

нерастворимым в дихлорметане (рис. 2). В ИК спектре (табл. КBr) соединения  $[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})]_n$  наблюдается характерная полоса валентных колебаний тройной  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи в низкочастотной области при  $1955\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о  $\pi$ -координации внешнего ацетиленидного фрагмента с атомом меди; такая координация является типичной для ацетиленидов меди [22, 23]. Добавление к конечной реакционной смеси 1,2-кратного избытка триэтиламина приводит к иницированию обратного процесса – переноса  $\sigma$ -2,3,1-бензотиадиазолилэтинильного лиганда с атома меди на атом платины пинцера фрагмента с образованием растворимой формы промежуточного соединения  $(\text{NEt}_3)_n\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  [24] и исходного комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ , идентифицированного методами ТСХ и ЯМР-спектроскопии.

Можно предположить, что процесс переметаллирования в случае реакции комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  с  $\text{CuCl}$  является обратимым, однако вследствие крайне низкой растворимости образующегося ацетиленид меди, он пребывает в осадке вне сферы реакции. В то же время введение в реакцию амина способствует образованию растворимого комплекса меди  $[(\text{NEt}_3)_n\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})]$ , который, в отличие от полимерной формы  $[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})]_x$ , способен участвовать в процессе переноса  $\sigma$ -алкинильного лиганда на атом платины пинцера комплекса [25], что приводит к образованию исходного комплекса **1**.

Как отмечалось выше, взаимодействие  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  (**1**) с  $\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2\text{Br}_2$  также приводит к трансметаллированию с образованием ранее неизвестного *бис*-((дифенил)фосфинокси)фенил]платина бромида. О наличии в полученном комплексе пинцера бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда,  $\kappa\text{P}^1$ :  $\kappa\text{C}$ :  $\kappa\text{P}^2$ -координированного с атомом платины, свидетельствуют данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  нового комплекса,  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtCl}$  и исходного 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола (табл. 1) [26].

Таблица 1. Данные спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР соединений  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )Table 1. Basic data of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of compounds  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$				$^{31}\text{P}$
	$\text{C}^4\text{H}$	$\text{C}^{3,5}\text{H}$	$\text{C}^1$	$\text{C}^{2,6}$	$\text{C}^{3,5}$	$\text{C}^4$	$\text{OPPh}_2$
$(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtCl}$	7.09 t	6.77 d	121.9	163.1 t	106.8 t	127.7 s	133.7 s
$(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtBr}$	7.12 t	6.79 d	-*	162.9 t	106.8 t	127.7 s	134.8 s

\*- По причине слабой чувствительности ядра углерода и неудовлетворительной растворимости комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtBr}$ , сигнал  $\text{C}^1$  не был обнаружен.

\*- The signal of  $\text{C}^1$  was not detected due to the weaker sensitivity of the carbon nucleus and the unsatisfactory solubility of the  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtBr}$  complex.

Общие ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектральные картины галогенидных пинцерных комплексов  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{PtX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) практически идентичны и различаются только небольшими сдвигами химических сигналов при переходе от атома  $\text{Cl}$  к  $\text{Br}$  (табл. 1).

### Заключение

Изучение реакций пинцерного комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  (**1**), содержащего  $\sigma$ -этинил-2,3,1-бензотиадиазольный лиганд, с соединениями  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ , показало, что основным направлением для **1** является реакция трансметаллирования с получением пинцерных комплексов  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), путем переноса  $\sigma$ -этинильного лиганда в исходном соединении **1** на атом металла, вводимого галогенидного лиганда. Взаимодействие **1** с хлоридом меди (I) сопровождается образованием смеси продуктов: координационного полимера  $[\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})]_n$  и комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{Cl}$ . Установлено, что процесс трансметаллирования комплекса **1** в случае реакции с хлоридом меди (I) может иметь обратимый характер – при добавлении избытка триэтиламина к конечной реакционной смеси происходит обратная реакция с образованием исходного комплекса **1**. Показано, что при взаимодействии пинцерного комплекса  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  (**1**) с  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , содержащим нейтральный дибензальацетоновый  $\pi$ -лиганд, реакции между реагентами не наблюдается.

В литературе хорошо изучены реакции переноса алкинильного лиганда между комплексами переходных металлов [24, 25, 27] с образованием промежуточных биядерных интермедиатов [28, 29], что косвенно указывает на возможность получения гетеробиметаллических комплексов на основе  $(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  (**1**). В то же время лабильность терминального ацетиленидного лиганда в **1** свидетельствует о возможности применения этого комплекса в качестве катализаторов реакций сочетания углерод-гетероатом.

## Список литературы

- [1] Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin state switching in iron coordination compounds. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013. Vol. 9. P. 342–391.
- [2] Yi Y., Liu H., Xiao LP, Wang B., Song G. Highly Efficient Hydrogenation of Levulinic Acid into  $\gamma$ -Valerolactone using an Iron Pincer Complex. *ChemSusChem*, 2018. Vol. 11. P. 1474–1478.
- [3] Yam V.W.W. Molecular Design of Transition Metal Alkynyl Complexes as Building Blocks for Luminescent Metal-Based Materials: Structural and Photophysical Aspects. *Acc. Chem. Res.*, 2002. Vol. 35. P. 555.
- [4] Sandhya K.S., Remya G. S., Suresh C. H. Pincer Ligand Modifications To Tune the Activation Barrier for H<sub>2</sub> Elimination in Water Splitting Milstein Catalyst. *Inorg. Chem.*, 2015. Vol. 54(23). P. 11150–11156.
- [5] Adamovich V., Benítez M., Boudreault P.L., Buil M.L., Esteruelas M.A., Oñate E., Tsai J.Y. Alkynyl Ligands as Building Blocks for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Emitters: Alternative Synthetic Precursors and Procedures. *Inorg Chem.*, 2022. Vol. 61(24). P. 9019–9033.
- [6] Asay M., Morales-Morales D. The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications. *Springer International Publishing*, 2016. Vol. 54. P. 239–268.
- [7] Werkmeister S., Neumann J., Junge K., Beller M. Pincer-Type Complexes for Catalytic (De)Hydrogenation and Transfer (De)Hydrogenation Reactions: Recent Progress. *Eur. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 21(35). P. 12226–12250.
- [8] Younus H.A., Ahmad N., Su W., Verpoort F. Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 276. P. 112–152.
- [9] Benito-Garagorri D., Kirchner K. Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications. *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41(2). P. 201–213
- [10] Gunanathan C., Milstein D. Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114(24). P. 12024–12087.
- [11] Po C., Tam A. Y., Wong K.M., Yam V.W. Supramolecular self-assembly of amphiphilic anionic platinum(II) complexes: a correlation between spectroscopic and morphological properties. *J Am Chem Soc.* 2011. Vol. 133(31). P. 12136–12143.
- [12] Roberts R.L., Schwich T., Corkery T. C., Cifuentes M. P., Green K. A., Farmer J. D., Low P.J., Marder T.B., Samoc M., Humphrey M.G. Switching the Cubic Nonlinear Optical Properties of an Electro-, Halo-, and Photochromic Ruthenium Alkynyl Complex Across Six States. *Adv. Mater.* 2009. Vol. 48(42). P. 7867–7870.
- [13] Díez J., Pilar M., Gimeno J., Aguirre A., García-Granda S. Novel Copper(I) Complexes Containing 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) as a Chelate and Bridging Ligand: Synthesis of Tetrabridged Dicopper(I) Complexes [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ -C $\equiv$ R)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppf)<sub>2</sub>] and X-ray Crystal Structure of [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppf)<sub>2</sub>]. *Organometallics*. 1999. Vol. 18. P. 662–669.
- [14] Verpekin V.V., Chudin O. S., Vasiliev A. D., Kondrasenko A. A., Shor A. M., Burmakina G. V., Zimonin D. V., Maksimov N. G., Rubaylo A. I. Trinuclear ReFePt clusters with a  $\mu$ -3-phenylvinylidene ligand: synthetic approaches, rearrangement of vinylidene, and redox-induced transformations. *Dalton Transactions*. 2022. Vol. 51(1). P. 324–339.

[15] Yam V.W.W., Yip S. K., Yuan L. H., Cheung K. L., Zhu N., Cheung K. K. Synthesis, structure and ion-binding properties of luminescent gold(I) alkynylcalix[4]crown-5 complexes. *Organometallics*. 2003. Vol. 22. P. 2630–2637.

[16] Верпекин В.В., Чудин О.С., Бурмакина Г.В., Кондрасенко А.А., Зимонин Д.В., Петерсон И.В. Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*, 2022. Т. 15(2). С. 251–264. [Verpekin V. V., Chudin O. S., Burmakina G. V., Kondrasenko A. A., Zimonin D. V., Peterson I. V. New pincer-type platinum (II) complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl ligand. Synthesis, structure and electrochemical properties. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022. Vol. 15(2). P. 251–264. (In Russ.)]

[17] Chan K.T., Tong G. S.M., To W.-P., Yang C., Du L., Phillips D. L., Che C.-M. The Interplay between Fluorescence and Phosphorescence with Luminescent Gold(I) and Gold(III) Complexes Bearing Heterocyclic Arylacetylide Ligands. *Chem. Sci*. 2017. Vol. 8. P. 2352–2364.

[18] Moragues M.E., Toscani A., Sancenon F., Martinez-Manez R., White A. J.P., Wilton-Ely J.D.E.T. A Chromo-Fluorogenic Synthetic «Canary» for CO Detection Based on a Pyrenylvinyl Ruthenium(II) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136(34). P. 11930–11933.

[19] Dey S., Singh B., Dasgupta S., Dutta A., Indra, A., Lahiri G. K. Ruthenium–Benzothiadiazole Building Block Derived Dynamic Heterometallic Ru–Ag Coordination Polymer and Its Enhanced Water-Splitting Feature. *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60(13). P. 9607–9620.

[20] Kasprzak A., Guńka P.A. A ferrocene-templated Pd-bearing molecular reactor. *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 6974–6979.

[21] Sun A.D., Love J. A. Pt(II)Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>-catalyzed cross-coupling of polyfluoroaryl imines. *J. Fluor. Chem.* 2010. Vol. 131(11). P. 1237–1240.

[22] Cataldo F. Structural relationships between dicopper diacetylide (Cu–C≡C–C≡C–Cu) and dicopper acetylide (Cu≡C–Cu). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1998. Vol. 35. P. 281–291.

[23] Chakrahari K.K., Liao J.-H., Kahlal S., Liu Y.-C., Chiang M.-H., Saillard J.-Y., Liu C. W. [Cu<sub>13</sub>{S<sub>2</sub>CN<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>}<sub>6</sub>(acetylide)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: A Two-Electron Superatom. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 14704–14708.

[24] Sugiishi T., Kimura A., Nakamura H. Copper(I)-Catalyzed Substitution Reactions of Propargylic Amines: Importance of C(sp)–C(sp<sup>3</sup>) Bond Cleavage in Generation of Iminium Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132(15). P. 5332–5333.

[25] Vicente J., Chicote M. T., Alvarez-Falcón M.M., Jones P. G. *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 4666–4675.

[26] Bedford R.B., Draper S.M., Scully P.N., Welch S.L. Palladium bis(phosphinite) ‘PCP’-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.* 2000. Vol. 24(10). P. 745–747.

[27] Osakada K., Yamamoto T. Transmetallation of alkynyl and aryl complexes of Group 10 transition metals. *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 198. P. 379–399.

[28] Cross R.J., Gemmill J. Stereospecific Transfer of Ethynyl Groups between Platinum(II) and Mercury(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 199–204.

[29] Cross R.J., Davidson M. F. Formation and Isomerisation of cis-Bis(phenylethynyl)bis(tertiary phosphine)-platinum Complexes *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 1965–1970.